

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМЕ “УГЛЕВОДОРОД–СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ CO₂” В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

© 2022 г. А. В. Радаев^{а,*}, А. А. Мухамадиев^б, А. Н. Сабирзянов^б

^а *Институт прикладных исследований Академии наук Республики Татарстан,
Россия, Казань*

^б *Казанский национальный исследовательский технологический университет
Россия, 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68*

**e-mail: radaev_neftianik@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.04.2021 г.

После доработки 20.06.2021 г.

Принята к публикации 18.07.2021 г.

Разработаны система насыщения пористой среды углеводородом и сверхкритическим CO₂ и методика проведения эксперимента по насыщению пористой среды углеводородом и сверхкритическим CO₂. Создана новая конструкция экспериментальной ячейки с пористой средой, которая позволяет измерять давление и температуру по всей длине экспериментальной ячейки и контролировать состояние диоксида углерода. Стенд для измерения растворимости сверхкритического CO₂ в углеводороде модернизирован путем внедрения в его схему экспериментальной ячейки новой конструкции и системы насыщения пористой среды углеводородом и сверхкритическим CO₂. Модернизированный экспериментальный стенд позволяет проводить исследования фазовых переходов сверхкритического CO₂ из растворенного в углеводороде и обратно и может быть использован для исследования влияния пористой среды на фазовое поведение системы “углеводород–сверхкритический CO₂.” Результаты исследований могут быть использованы в нефтедобывающей, нефтехимической промышленности и в машиностроительной области при исследовании теплофизических свойств газонасыщенных углеводородов.

DOI: 10.31857/S0032816221060197

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исследования процессов растворения и фазовых переходов газов в углеводородах из растворенного состояния в микропузырьковое или свободное и обратно являются исключительно актуальными для многих областей промышленности. Так, например, в нефтехимии фазовые переходы в нефтепродуктах, в том числе газов, оказывают значительное влияние на свойства топлив [1]. В нефтедобывающей промышленности важным является вытеснение нефти в смешивающемся режиме – в отсутствие границы раздела фаз, что позволяет значительно снизить материальные затраты на добычу нефти. Фазовые превращения систем природных углеводородов в значительной степени определяют физические явления, присущие процессам разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа. При этом к настоящему времени хорошо проработанными являются вопросы математического моделирования процессов фазовых переходов “рас-

творенный CO₂–микропузырьковый CO₂”, “растворенный CO₂–свободный CO₂” [2, 3], однако отсутствуют как математическое описание обратного фазового перехода “микропузырьковый CO₂–растворенный в нефти CO₂”, так и экспериментальные стенды и методики, позволяющие физически исследовать данный процесс. О возможности такого перехода свидетельствуют результаты работ [4, 5], в которых установлено наличие ретроградных явлений при растворении газов в углеводородах при высоких давлениях (выше 30 МПа), что вполне достижимо как в пластовых условиях, так и при работе нефтехимического оборудования, а также работы [2, 3], в которых имеются предположения о стабильности микропузырьков при постоянном давлении.

Необходимость исследования фазовых переходов обусловлена тем, что в этом случае скачком изменяются теплофизические и физико-химические свойства углеводородов (нефти, масел, топлив): теплоемкость, теплопроводность, динами-

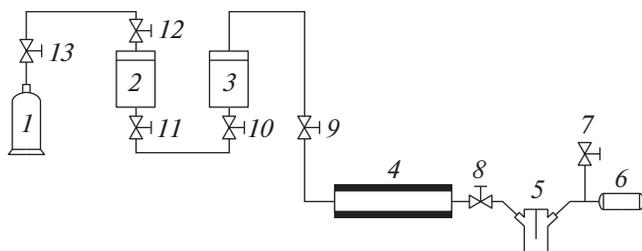


Рис. 1. Узел предварительного насыщения экспериментальной ячейки с пористой средой. 1 – напорный баллон; 2 – буферный сосуд; 3 – питательный сосуд; 4 – ячейка фазовых равновесий; 5 – разделительный сосуд; 6 – насос вакуумный; 7 – вакуумный вентиль; 8 – дроссельный вентиль; 9–13 – запорные вентили.

ческая вязкость и т.д. Свойства углеводорода значительно изменяются в зависимости от того, в каком состоянии находится диоксид углерода – в растворенном в углеводороде или микропузырьковом. Исследование теплофизических и физико-химических свойств углеводородов различной степени газонасыщенности возможно на экспериментальной установке [6], на которой проведены измерения значений динамической вязкости реальных нефтей Степноозерского месторождения Республики Татарстан и Марьинского нефтяного месторождения Самарской области при различных значениях массовой доли сверхкритического диоксида углерода. Однако знание фазового поведения многокомпонентных углеводородных систем различной газонасыщенности очень важно, так как позволяет определить в растворенном или микропузырьковом виде находится в смеси газ. Соответственно, это позволит определять теплофизические и физико-химические свойства не только систем “углеводород–растворенный CO_2 ”, но и систем “углеводород–микропузырьковый CO_2 ”, что исключительно актуально для многих областей промышленности. Кроме того, знание закономерностей фазовых превращений и умение их исследовать позволяет разрабатывать наиболее оптимальные способы нефтедобычи, отличающиеся высокой технологической эффективностью и более низкими материальными затратами, а также получить данные о фазовом состоянии многокомпонентных систем и строить фазовые диаграммы “углеводород–газ”, “углеводород–газ–вода”, которые необходимы в различного рода исследованиях в области нефтедобычи, нефтехимии, нефтепереработки. С целью исследования фазовых переходов в углеводородных системах экспериментальная установка [7] была модернизирована.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА НАСЫЩЕНИЯ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ УГЛЕВОДОРОДОМ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ CO_2

Экспериментальная установка для исследования растворимости диоксида углерода в нефти, описанная в работе [7], была модернизирована путем включения в ее состав узла предварительного насыщения экспериментальной ячейки с пористой средой диоксидом углерода, а также изменения методики проведения исследований. Кроме того, была изменена конструкция экспериментальной ячейки, схема которой приведена в [7].

Смысл изменения методики проведения исследования заключается в том, чтобы предварительно насытить пористую среду диоксидом углерода, принудительно растворяв его в углеводороде. При растворении диоксида углерода в углеводороде исчезает граница раздела фаз, что можно определить по изменению градиента давления по длине экспериментальной ячейки, которое снижается с 0.3–0.4 МПа для микропузырькового режима вытеснения на длине 2 м до 0.1–0.15 МПа для смешивающегося режима вытеснения и стабилизируется. Таким образом, падение давления на всех 9 образцовых манометрах, установленных по длине 2-метровой экспериментальной ячейки, однозначно свидетельствует о наличии фазового перехода “микропузырьковый сверхкритический CO_2 –растворенный сверхкритический CO_2 ”, либо наоборот. На рис. 1 приведен узел предварительного насыщения экспериментальной ячейки углеводородом и сверхкритическим CO_2 .

Узел предварительного насыщения экспериментальной ячейки состоит из напорного баллона с азотом 1, буферного сосуда 2, питательного сосуда 3, экспериментальной ячейки 4 с пористой средой, разделительного сосуда 5, вакуумных насоса 6 и вентиля 7, запорных вентилей 9–13. К напорному баллону 1 подсоединяется газовый редуктор, рассчитанный на регулирование давления до 25 МПа (на схеме не показан).

Питательный сосуд с газовой фазой представляет собой толстостенный стальной цилиндр объемом 8 л, в торцы которого ввернуты и проварены аргоно-дуговой сваркой тонкие трубки из нержавеющей стали, подсоединяемые к вентилю 10. Питательный сосуд служит для питания экспериментальной ячейки с пористой средой исследуемой жидкостью. Конструкция буферного сосуда емкостью 5 л аналогична конструкции питательного сосуда. Буферный сосуд предназначен для обеспечения максимально равномерного насыщения ячейки фазовых равновесий исследуемой жидкостью, в качестве которой в экспериментах используется керосин, и трансформаторное масло в качестве модели маловязкой и вязкой нефти или нефти реальных месторождений. Для

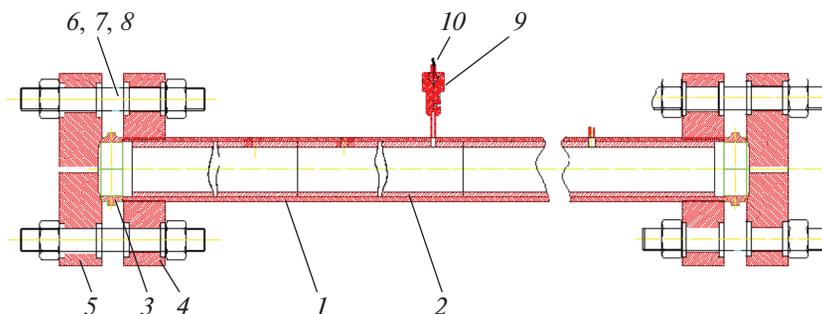


Рис. 2. Схема экспериментальной ячейки с пористой средой. 1 – корпус аппарата; 2 – отрезки труб; 3 – линзовое уплотнение; 4 – фланец резьбовой; 5 – фланец ответный; 6 – шпилька; 7 – гайка; 8 – шайба; 9 – штуцер для ввода термопары 10.

исключения появления недонасыщенных зон внутри ячейки с пористой средой в эксперименте применяется вакуумный насос *б*, подключаемый последовательно к ячейке и работающий попеременно с газовым баллоном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЯЧЕЙКА С ПОРИСТОЙ СРЕДОЙ

Конструкция экспериментальной ячейки, схема которой представлена в работе [7], была изменена, так как при насыщении пористой среды сверхкритическими флюидными системами имеется необходимость контроля параметров во избежание снижения их растворяющей способности. Падение давления или температуры в какой-либо точке экспериментальной ячейки приведет к тому, что углекислый газ будет насыщать углеводород в газовом состоянии газа, и при этом процессе коэффициент диффузии и растворимость снижаются на 1–2 порядка. Схема экспериментальной ячейки приведена на рис. 2.

МЕТОДИКА НАСЫЩЕНИЯ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ УГЛЕВОДОРОДОМ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ CO_2

Процесс насыщения жидкостью пористой среды осуществляется путем реализации двух операций: вначале открываются вентили 9–13 (рис. 1) и порция нефти путем продавливания ее углекислым газом из баллона поступает в ячейку. После этого вентили 9–13 закрываются, открываются вентили 7 и 8, включается вакуумный насос *б* и насыщающая пористую среду жидкость начинает фильтроваться до тех пор, пока первые капли исследуемого углеводорода не появятся в разделительном сосуде 5. Разделительный сосуд предназначен для предотвращения попадания насыщающей пласт жидкости в вакуумный насос, а также для визуального наблюдения за появлением насыщающей жидкости на выходе из ячейки и измерения объема прошедшей через пористую

среду жидкости. Сосуд изготовлен из толстостенного стекла, что обеспечивает его безопасную работу при вакууме и небольшом избыточном давлении. Контроль за работой вакуумного насоса осуществляется с помощью вакуумметра. В момент появления нефти в разделительном сосуде 5 вакуумный насос *б* отключается, и экспериментальная ячейка переводится в режим непрерывного насыщения, этот режим поддерживается до прокачки углеводорода в количестве примерно двух поровых объемов пласта.

После прокачки примерно двух поровых объемов исследуемой жидкости через пористую среду в экспериментальной ячейке вакуумный насос отключается, закрываются вентили 7 и 8, открываются вентили 9–13, и внутрь ячейки под небольшим избыточным давлением из питательного баллона 1 снова подается исследуемая жидкость в объеме примерно 0.2–0.3 поровых объема пористой среды. Затем вентили 9–13 закрываются, и процесс насыщения пористой среды в ячейке под вакуумом продолжается также до того момента, когда через нее пройдет примерно 2 поровых объема жидкости. Процесс попеременного насыщения пористой среды под давлением и под вакуумом продолжается до тех пор, пока через пористую среду не пройдет 10–12 поровых объемов исследуемой жидкости. Для равномерного распределения исследуемой жидкости по объему ячейки предусмотрено насыщение пористой среды при температуре, отличной от комнатной, для чего предусмотрен обогрев экспериментальной ячейки с использованием специально сконструированной системы обогрева оригинальной конструкции, позволяющей как задавать одинаковую по всей ее длине температуру, так и изменять температуру на разных участках экспериментальной ячейки. Это наиболее актуально при насыщении пористой среды нефтью высокой вязкости, если это насыщение осуществляется при температуре примерно 25–27°C. В данной работе используется электрическая схема термостатиро-

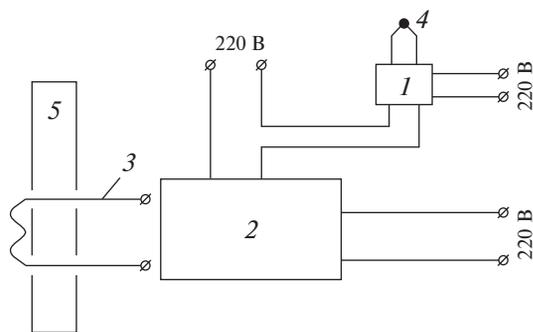


Рис. 3. Схема термостатирования экспериментальной ячейки. 1 – регулятор температуры; 2 – электромагнитное реле; 3 – нагревательный кабель; 4 – термопара; 5 – кернодержатель.

вания модели пласта, представленная на рис. 3. Она включает в себя нагревательный кабель 3 (КНМСН-НХ), бифилярно намотанный по всей длине кернодержателя 5, регулятор температуры 1 (ТРМ 138) и электромагнитное реле 2 (РПУ). Описанная выше схема позволяет поддерживать температуру кернодержателя с погрешностью $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Температура внутри экспериментальной ячейки измеряется хромель-алюмелевой термопарой КТМС-1,5 (4), расположенной по ее оси, введенной непосредственно внутрь него на глубину 25 мм. Погрешность измерения температуры оценивается в пределах $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Насыщение пористой среды в ячейке маловязкой жидкостью осуществляется при комнатной температуре.

По окончании насыщения пористой среды жидкостью в ячейке фазовых равновесий осуществляется процесс насыщения исследуемой жидкости углекислым газом для обеспечения растворения его в ней. С этой целью от узла отключаются буферный, питательный и разделительный сосуды, а также вакуумный насос, на место которого устанавливается газовый приемный баллон, на редукторе которого выставляется заданное давление опыта по вытеснению нефти диоксидом углерода, а диоксид углерода в состоянии свободного газа начинает поступать в ячейку с пористой средой. В этот момент вентили, находящиеся на выходе из ячейки, устанавливаются в положение “закрыто”, и включается система термостатирования ячейки, которая доводит температуру внутри нее до заданного значения в эксперименте. После перехода углекислого газа в сверхкритическое состояние он поступает в модель пласта (ячейку 18, рис. 1), где происходит переход системы “нефть–диоксид углерода” из двухфазного в однофазное состояние. Условия фазового перехода по давлению и температуре для каждого вида жидкостей определяются индивидуально по фазовой диаграмме, построенной на основании эксперимен-

тальных и расчетных данных по растворимости CO_2 в углеводороде.

Переход диоксида углерода из состояния свободного газа в растворенный в нефти сопровождается снижением давления внутри ячейки (это давление контролируется с помощью образцовых манометров, устанавливаемых на входе и выходе из ячейки с пористой средой и в ее среднем сечении). Процесс насыщения исследуемой жидкости углекислым газом считается законченным, если при подаче очередной порции газа давление внутри системы не меняется. После окончания насыщения пористой среды ячейка выдерживается при давлении и температуре опыта не менее 12 ч для обеспечения термодинамического равновесия в системе “жидкость–сверхкритический флюид”.

Методика измерения растворимости описана в работе [7], а методика проведения экспериментов по исследованию процесса фильтрации потока “нефть–сверхкритический CO_2 ” в пористой среде экспериментальной ячейки приведена в работе [8], там же опубликованы результаты измерения коэффициента вытеснения керосина и трансформаторного масла вязкостью соответственно 1.2 и 18 мПа · с. Был получен исключительно важный с научной и прикладной точек зрения результат: значение коэффициента вытеснения маловязкой нефти не зависит в пределах погрешности эксперимента от проницаемости пористой среды в экспериментальной ячейке при температуре 313 К и давлениях выше 11 МПа. Авторы связывают это с тем, что при насыщении углеводорода сверхкритическим диоксидом углерода в пористой среде в соответствии с приведенной выше методикой происходит полное взаимное растворение сверхкритического CO_2 в углеводороде и углеводорода в CO_2 , в результате чего зона растворения CO_2 в углеводороде монотонно переходит в зону растворения углеводорода в сверхкритическом CO_2 . Как это показано в работах [4, 5], зоны имеют разный окрас в оптическом диапазоне, но не имеют границы раздела фаз. Наоборот, эксперименты с трансформаторным маслом показали, что при давлении ниже 12 МПа образуются микропузырьки диоксида углерода, которые стабильны в трансформаторном масле и не разрушаются со временем, их появление приводит к значительному снижению значения коэффициента вытеснения нефти.

Как уже было отмечено в начале, новый узел создавался для проведения исследований по изменению фазового состояния газонасыщенных углеводородов, которые планируется провести при тех же термобарических условиях, что и ранее, и при тех же значениях проницаемости пористой среды. Также, вероятно, эксперименты позволят оценить влияние самой пористой среды на фазовое состояние компонентов. Имеются дан-

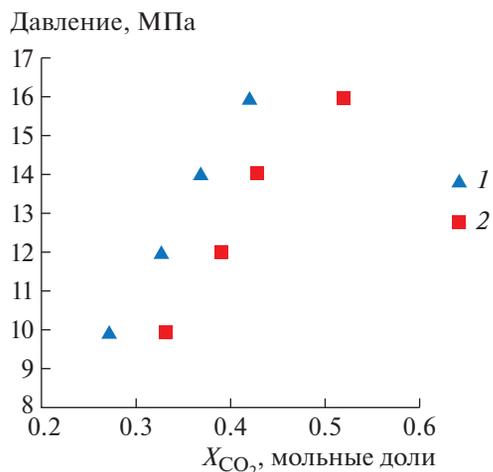


Рис. 4. Растворимость X_{CO_2} в нефти Марьинского (1) и Степноозерского (2) месторождений на изотерме 313 К.

ные [9] о том, что наличие пористой среды расширяет однофазную область на фазовой диаграмме “углеводород– CO_2 ”.

ЭКСПЕРИМЕНТ

На экспериментальной установке проведены опыты по измерению растворимости диоксида углерода в модельном углеводороде и реальной нефти Степноозерского месторождения Республики Татарстан и Марьинского месторождения Самарской области. Результаты измерения растворимости представлены на рис. 4 и 5.

Результаты измерения растворимости CO_2 в нефти показали, что экспериментальные кривые, описывающие растворимость, представляют собой прямую линию без выхода на плато. Это вполне объяснимо, поскольку режим полной смешиваемости для высоковязкой нефти достигается при давлениях выше 28–30 МПа, соответственно и растворимость CO_2 в нефти существенно превышает растворимости, полученные в настоящих экспериментах, и наблюдается выход экспериментальной кривой, описывающей растворимость, на плато.

Результаты измерения растворимости CO_2 в реальной нефти и углеводородах показали, что, как и следовало ожидать, растворимость CO_2 в реальной нефти ниже, чем в трансформаторном масле. Кроме того, как видно из рис. 4, растворимость CO_2 в нефти Степноозерского месторождения существенно выше при тех же термобарических условиях, чем растворимость CO_2 в нефти Марьинского месторождения. Вероятнее всего, это связано с тем, что нефть Марьинского месторождения, как это описано в работе [10], содержит существенно большее количество смол и ас-

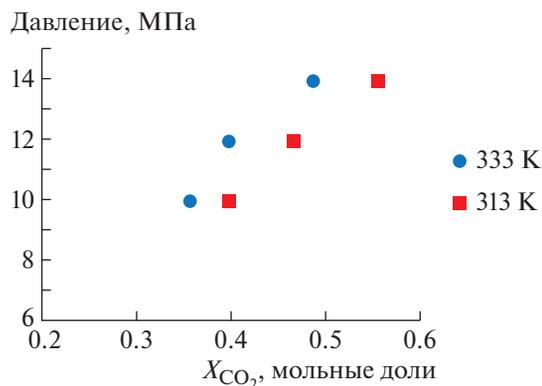


Рис. 5. Растворимость X_{CO_2} в трансформаторном масле на изотермах 313 и 333 К.

фальтенов, чем нефть Степноозерского месторождения (39.3 и 9.3 мольных долей; 10.8 и 4.6 мольных долей соответственно). Высокое содержание смол и асфальтенов в нефти существенно снижает растворимость газов в ней.

Кроме того, были проведены эксперименты по измерению растворимости CO_2 в нефти Марьинского месторождения при давлении 16 МПа и температуре 298 К, т.е. в жидкой области для CO_2 . Результаты измерений показали, что в жидкой области растворимость CO_2 настолько низка, что изобразить ее в виде экспериментальной кривой невозможно.

ВЫВОДЫ

1. Установка для измерения растворимости в системе “углеводород–сверхкритический CO_2 ” модернизирована путем включения в ее состав узла насыщения нефтью и сверхкритическим CO_2 , что позволяет проводить исследования по изменению фазового состояния системы “углеводород–сверхкритический CO_2 ” при давлениях до 25 МПа и температурах до 473 К. Разработана методика насыщения углеводорода диоксидом углерода и проведены пробные опыты, показавшие надежность методики и получаемых экспериментальных результатов.

2. На экспериментальной установке проведены измерения растворимости сверхкритического диоксида углерода в модельной и реальной нефти. Результаты измерений показали, что растворимость CO_2 в реальной нефти ниже растворимости его в трансформаторном масле.

3. Экспериментальная установка будет использована для проведения исследований по изменению фазового состояния двухкомпонентных систем “углеводород–сверхкритический CO_2 ”, растворимости диоксида углерода в углеводороде и

исследования гидродинамики потока “углеводород–сверхкритический CO₂” в пористой среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дерюгина О.П.* Автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.07. Тюмень, 2000. 23 с.
2. *Михайлов Д.Н.* Прикладная механика и техническая физика. 2012. Т. 53. № 3. С. 68.
3. *Кутрунов В.Н.* Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2015. Т. 1. № 2. С. 163.
4. *Ямалетдинова К.Ш.* Дисс. ... д-ра техн. наук: 25.00.17. Уфа: Ин-т проблем транспортных энергоресурсов, 2006. 352 с.
5. *Хиразов Э.Р.* Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Уфа: Ин-т проблем транспортных энергоресурсов, 2008. 25 с.
6. *Шамсетдинов Ф.Р., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Радаев А.В., Сабирзянов А.Н.* // Вестник Каз. технол. ун-та. 2013. Т. 16. № 18. С. 112.
7. *Радаев А.В., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н.* // ПТЭ. 2020. № 6. С. 115.
<https://doi.org/10.31857/S0032816220050353>
8. *Радаев А.В., Батраков Н.Р., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н.* Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2009. Т. 4. № 3. С. 7.
9. *Булейко В.М.* Автореф. дисс. ... д-ра. техн. наук. М.: ВНИИ природных газов и газовых технологий, 2007. 48 с.
10. *Волков В.А., Прохоров П.Э., Турапин А.Н.* // Нефть. Газ. Новации. 2018. № 8. С. 20.