

Л. Ю. Яруллин, Ф. Р. Габитов, А. Н. Сабирзянов,
Р. Ф. Габитов, Г. Ф. Камалова

РАСТВОРИМОСТЬ ВОДЫ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ

Ключевые слова: углеводороды, вода, растворимость.

Приведены результаты экспериментального исследования растворимости бинарных систем углеводород - вода. Исследованиями охвачены представители алканов в диапазоне температур 377-410 К и давлении 5-50 МПа.

Keywords: hydrocarbons, water, solubility.

The results of experimental investigation of solubility of hydrocarbon- water binary systems. Research included representatives of alkanes in the temperature range 377-410K and a pressure of 5-50 MPa.

Введение

В недрах земли газовые и нефтяные залежи находятся в непосредственном контакте с водой природного происхождения (артезианская), так и искусственного происхождения (заводнение пластов, паровытеснение). Термодинамические условия, существующие в нефтяном пласте, позволяют применять CO₂ в сверхкритическом (СК) состоянии для добычи нефти [1 - 5], в том числе, трудно извлекаемой нефти из обводненных пластов. Поэтому, растворимость углеводородов в воде, фазовое равновесие таких систем имеют большое значение для технологии добычи газа и нефти. С другой стороны значения растворимости углеводородов в воде необходимы для нефтехимической промышленности. Содержание воды в углеводородах вместе со снижением качества выпускаемого продукта может вызвать коррозию производственного оборудования.

Существующие теоретические модели [6 - 9] только качественно могут предсказать закономерности в фазовом поведении таких сложных систем, однако не способны с достаточной для производства достоверностью количественно определить растворимость даже для бинарных систем вода-углеводород. Нефть и газ различаются по составу в зависимости от месторождения. В связи с этим целесообразно экспериментально исследовать бинарные системы, чтобы на их основе по имеющимся моделям определять фазовое равновесие сложных систем в пластовых условиях.

Результаты экспериментального исследования растворимости в бинарных системах вода-углеводород изложены в работах [10- 13]. В [10] приведен обзор работ опубликованных до 1976 года по экспериментальному исследованию взаимной растворимости воды и нисших алканов – метан, этан, пропан н-бутан, изобутан. Исследованиями охвачен диапазон температур 293 – 623 К и давлений 0,2 – 336 МПа. В [11] приведен обзор работ опубликованных до 2000 года по экспериментальному исследованию взаимной растворимости воды и алканов – метан, этан, пропан н-гексан и н-октан, а также – воды и алкенов - 1-гексен и 1-октен. Исследованиями охвачен диапазон температур от тройной точки воды до близкой к критической точки. В [12, 13] приведены

результаты измерения фазового равновесия систем вода – н-пентан и вода - н-гексан для определенных концентраций в температурном интервале 300-680 К и давлений до 60 МПа.

Низкая растворяющая способность воды к углеводородам объясняется сильной водородной связью в ней. Растворимость в сосуществующих фазах является сильно асимметричной: растворимость углеводородов в воде на несколько порядков ниже, чем растворимость воды в углеводородах. Все сказанное сильно усложняет моделирование фазового равновесия системы вода-углеводород. Широко используемые кубические уравнения состояния, такие как Соаве- Редлих-Квонг и Пен- Робинсон даже усовершенствованные различными авторами под рассматриваемую систему имеют ограниченную применимость и не дают удовлетворительные для инженерных расчетов результаты. Так, отличие расчетных значений растворимости от экспериментальных при давлениях около 100 МПа и выше нередко доходит до 150 - 400% [11]. Меньшая цифра относится к растворимости воды в углеводороде, а большая - углеводорода в воде. В настоящее время достоверные данные по взаимной растворимости в системе вода-углеводород, в частности, в областях параметров состояния соответствующих пластовым условиям, можно получить лишь экспериментальным путем.

Экспериментальная часть

Целью исследования растворимости отдельных компонентов нефти в воде явилось отработка методики определения растворимости в системе углеводород – вода. В дальнейшем эта методика будет использована для неисследованных систем, в том числе, с участием сверхкритических флюидных сред перспективных для добычи нефти.

В качестве объекта исследования выбраны метан с чистотой 98,28%. Примесями метана являлись этан 0,68% (объем), азот 0,91% и азот 0,13%.

Измерения проводились по запатентованной методике [14, 15] на установке, где осуществляется непосредственный выпуск пробы из сосуда равновесия 1 (Рисунок 1). Отбор пробы

производится при постоянном давлении, что достигалось подачей газа в сосуд из термокомпрессора. Отобранная на анализ проба через трубку 2 попадала в аналитическую часть установки, которая состоит из узла дросселирования 4 эластичной ампулы 3 калиброванной колбы 5. Жидкость собирается в предварительно взвешенных эластичных ампулах 3. Газ, выделившийся из раствора при дросселировании пробы, через узел дросселирования надувая ампулу вытесняет воду из термостата 6 с мешалкой 10 и системой регулирования температуры 9. Вода из устройства перелива 7 попадает в калиброванные колбы 5, где определяется его объем. Объем газа в экспериментальных исследованиях колеблется от 200 до 3000 см³ и определяется с точностью 1 см³. Жидкость взвешивалась на аналитических весах АДВ 200 М с погрешностью 0,0001г. Вес жидкости - воды составляет 0,02 - 0,2 г. Температура термостатирующей жидкости – воды в термостате поддерживалась 293±0,1К. Объем газа приводился к нормальным условиям (20⁰С и 760 мм. рт.ст.).

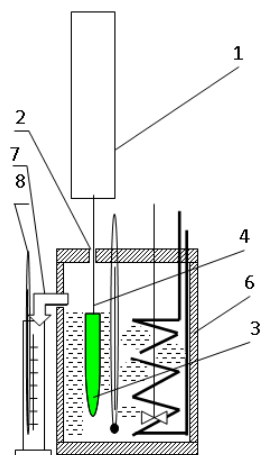


Рис. 1 - Схема экспериментальной установки

На измеренный объем газа вводились поправки, учитывающие гидростатическое давление столба термостатирующей жидкости на эластичную ампулу и упругость материала самой ампулы. Таким образом, зная вес жидкости (порошка) и объем выделившегося из него газа, можно определить растворимость. Температура в термостате и калиброванной колбе определялась ртутными термометрами 8 с ценой деления 0,1К. Суммарная относительная ошибка полученных результатов, подсчитанная по стандартной методике составляет 3-5%.

2. Результаты и обсуждение

Как уже отмечалось выше взаимная растворимость в системе вода - индивидуальный углеводород экспериментально достаточно хорошо изучена. Результаты исследований приведенных в [10- 13] показаны на рисунках 2 и 3.

На рисунке 4 приведены результаты измерения растворимости воды в метане на двух изотермах 377,6 К и 411,1 К в диапазоне давлений 5 – 50 МПа. Полученные нами значения растворимости в пределах погрешности

измерения согласуются со значениями приведенными в [11, 16].

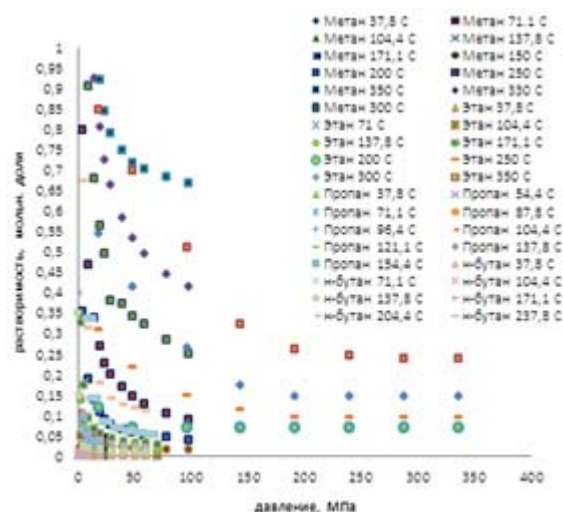


Рис. 2 - Растворимость воды в углеводородах

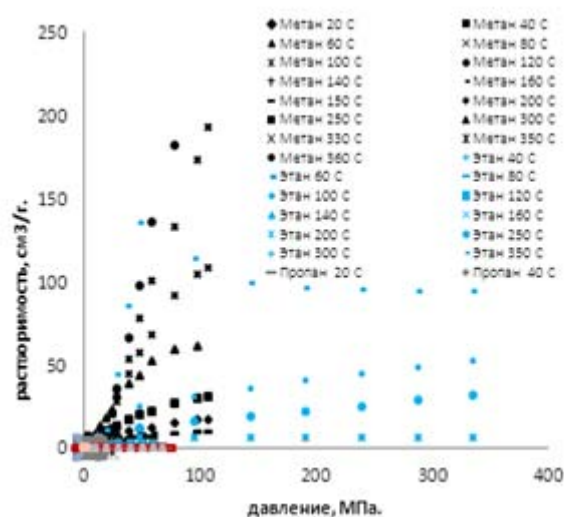


Рис. 3 - Растворимость углеводородов в воде

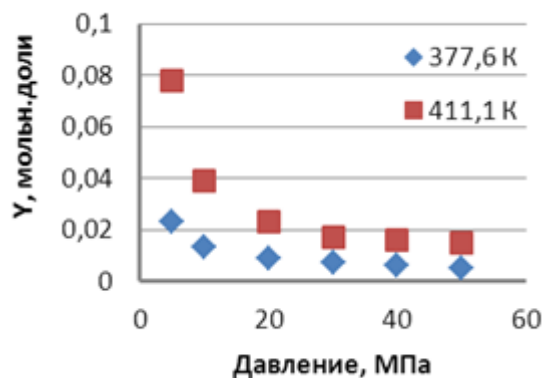


Рис. 4 - Растворимость воды в метане

Полученные результаты могут быть полезны для разработки процесса суб-и сверхкритического водного окисления с целью обезвреживания нагруженных углеводородами водных стоков нефтехимических предприятий [17, 19].

Литература

1. Радаев А. В., Батраков Н. Р., Мухамадиев А. А., Сабирзянов А. Н. Влияние термобарических условий на однородном пласте на вытеснение маловязкой нефти сверхкритическим диоксидом углерода // Сверхкритические флюиды: теория и практика. - 2009. - №3. - С. 7-15.
2. Радаев А.В., Батраков Н.Р., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н. Влияние термобарических, физико-химических и геологических условий на вытеснение высоковязкой нефти из однородных пластов с использованием сверхкритического CO₂ // Вестник Казанского государственного технологического университета. - 2010. - №2. - С. 254-256.
3. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб – и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. (Монография). Изд-во «ФЭН», Казань, 2000, 328 с.; 2007, 325 с
4. Гумеров, Д.Г.Амирханов, Р.А.Газизов, О.А.Лончаков, Р.Р. Габитов, Т.Р. Билалов, А. Н. Сабирзянов. Программно-методическое обеспечение учебного курса «Основы сверхкритических флюидных технологий/ Ф.М. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. - 2009. - Т.4. - №1. - С. 78-84
5. Сверхкритические флюиды: Практикум по основам сверхкритических флюидных технологий: учебное пособие. 2-е переработанное и дополненное издание. Р.А.Газизов, Д.Г.Амирханов, Ф.М.Гумеров, В.Ф.Хайрутдинов и др. –Казань: Изд-во ООО «Инновационно-издательский дом «Бутлеровское наследие». 2010. 452 с.
6. Abdulkadirova Kh.S., Khohlachov S.P. // Fluid Phase Equil. – 1997. - Vol. 140. - P. 73.
7. Anisimov M.A., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Sengers J.V. // Phus. Rev. E. – 1995. – Vol. 51, № 2- P. 1199-1215.
8. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. С.108.
9. Christoforakos M., Franck E.U. // Ber. Bunsenges. Phy/ Chem. – 1986. – Vol. 90. - P. 780.
10. Намиот А.Ю. Фазовые равновесия в добыче нефти. М., Недра, 1976, 183 с.
11. Voutsas E.C., Boulougouris G.C., Economou I.G., Tassios D.P. Wqater/ Hidrocarbon Phase Equilibria Using the Thermodynamic Perturbation Thejry. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2000. - Vol 39 - P. 797 -804.
12. С.М.Расулов, А.Р.Расулов. *pVT*- свойства и фазовое равновесие в бинарной системе н-пентан + вода. // ЖФХ - 2009 - Т. 83. - № 5 – с. 873-876.
13. С.М.Расулов. Фазовое равновесие в бинарной системе вода - н-пентан в области верхнего локуса критических точек. // ЖФХ - 2010 - Т. 84 – № 11. - с. 2193-2196.
14. Патент на изобретение RU 2292538 C1/ Способ определения состава раствора из двухкомпонентной жидкости и сжатого газа и устройство для осуществления способа./ Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М., Закиров Т.З., Тарзиманов А.А., Шарафутдинов И.Р., Якушев И.А., Яруллин Р.С.; Заявлено 19.12.2005; Опубликовано 27.07.2007. Бюл. 3.
15. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И., Габитов Ф.Р., Максудов Р.Н., Кузнецов Е.В. Выделение оксида этилена из его водного раствора в процессе сверхкритической экстракции // ТОХТ – 2006- Т. 40. - № 3- с. 285-290.
16. Sage, B.N., Lacey W.N. Some properties of the lighter hydrocarbons, hydrogen sulfide and carbon dioxide// API Research Progect No. 37, API, Washington, DC, 1955.
17. Каюмов Р.А., Сагдеев А.А., Галимова А.Т., Гумеров Ф.М., Усманов Р.А. Сверхкритическое водное окисление для обезвреживания отхода процесса эпоксидирования пропилена. // Вестник Казанского технологического университета, 2012, №1, с. 43-47.
18. Захаров А.А., Усманов Р.А. Применение технологии СКВО для утилизации промышленных стоков нефтехимических производств. // Вестник Казанского технологического университета, 2012, №11, с. 194-197.

© Л. Ю. Яруллин – соиск. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ; Ф. Р. Габитов - д-р техн. наук, проф., той же кафедры; А. Н. Сабирзянов – д-р техн. наук, проф., той же кафедры, sabirz@kstu.ru; Р. Ф. Габитов – студент МНИТУ (МГТУ им. Баумана); Г. Ф. Камалова – студентка КНИТУ.