

Введение В недрах земли газовые и нефтяные залежи находятся в непосредственном контакте с водой природного происхождения (артезианская), так и искусственного происхождения (заподнение 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 н-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. 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].