

И. Р. Габитов, Р. Р. Гайфуллина, Р. А. Шарафутдинов, Ф.Н. Шамсетдинов,
А. В. Радаев, А. Н. Сабирзянов, З. И. Зарипов, Г. Х. Мухамедзянов

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНОЙ СМЕСИ ГЕКСАН-ВОДА

Ключевые слова: гексан, вода, бинарная смесь, теплота смешения, коэффициент теплового расширения, высокие давления.

В теплопроводящем калориметре Кальве измерены значения коэффициентов теплового расширения, теплоты смешения бинарной смеси: гексан - вода при температурах 298-323K и давлениях до 50МПа.

Keywords: hexane, water, a binary mixture, the heat of mixing, thermal expansion coefficient, high pressure.

The thermal expansion coefficients and mixing heats for binary mixture of hexane-water were determined by Calvet heat-conducting calorimeter at 298 – 323K and pressures up to 50 MPa.

Введение

Процессы, протекающие в нефтегазовых пластах при воздействии на них вытесняющими жидкостями и газами довольно многообразны: это и растворение, диффузия, смешение и т.д. Одним из широко используемых жидкостей для вытеснения является вода. В процессе вытеснения при прохождении через пористые породы происходит разогрев жидкости, величина которой по оценкам [1] составляет для воды 0,235 °С/МПа, нефти от 0,4 до 0,6 °С/МПа. Изменение температуры приводит к изменению теплофизических свойств вытесняющих жидкостей и нефти.

Целью настоящей работы является установление особенностей изменения теплофизических свойств: коэффициента теплового расширения (α_p) и теплоты смешения модельной системы нефть (гексан) – вода при нагнетании и снижении давления. Теплофизические свойства гексана и воды достаточно изучены [2 – 7]. Свойства модельной системы наиболее полно представлены в [8 – 10].

Материалы и методы исследования

Исходные материалы, используемые в рамках исследования, имеют следующие характеристики: *n*-гексан ($n_D^{20} = 1,3749$, $\rho_4^{20} = 659,1$ кг/м³); вода ($n_D^{20} = 1,3329$, $\rho_4^{25} = 997,1$ кг/м³).

Определение концентрации гексана в воде проводилось весовым способом. Взвешивание осуществлялось на аналитических весах модели ВЛА-200 и электронных весах «Mettler PM 600».

Для исследования термических свойств (коэффициента теплового расширения α_p) и теплоты смешения бинарной смеси гексан – вода в интервале температур от 298 К до 323 К и давлений от 0,098 до 50 МПа использована базовая микрокалориметрическая установка, конструкция основных узлов которой подробно описаны в [4, 5, 11, 12]. Сущность метода измерения заключается в косвенном определении теплофизических свойств по значению теплового потока, который исходит от ячейки и действует на термоэлектрическую батарею, расположенную в микрокалориметрическом элементе. Тепловой поток создается за счет давления, приложенного к исследуемой жидкости. Расчетная формула метода измерения α_p и методика изложены в [11].

Сущность метода измерения тепловых эффектов заключается в установлении величины теплового

потока, который исходит из ячейки и действует на термоэлектрическую батарею, расположенную в микрокалориметрическом элементе. Тепловой поток в ячейке формируется за счет теплоты, выделяемой или поглощаемой содержимым ячейки в процессе смешения или растворения и теплоты сжатия или расширения.

Расчетная формула метода измерения теплового эффекта смешения (растворения) $\Delta H_{\text{смеш(раств)}}$ имеет вид [13]:

$$\Delta H_{\text{смеш}} = \frac{F_f - F_{\text{СМЕШИ}}}{\Sigma \cdot \eta}, \quad (1)$$

где ΔH – теплота смешения (растворения), Дж/моль; F_f , $F_{\text{СМЕШИ}}$ – площадь термограмм газа (жидкости) и смеси, В·с; η – молярная концентрация (молярная доля растворяемого вещества или газа) г·моль⁻¹; Σ – чувствительность термобатареи, $\mu\text{В} \cdot \text{мВт}^{-1}$.

Для подтверждения достоверности исследований ранее выполнены контрольные измерения коэффициентов теплового расширения α_p и изотермической сжимаемости β_T , изобарной теплоемкости C_p , температуропроводности a *n*-гексана в широком диапазоне изменения давлений и температур [4]. Расхождения в среднем не превышают $\pm 2\%$, что лежит в пределах суммарной ошибки измерений. Доверительные границы общей погрешности измерения ($P = 0,95$), в соответствии с рекомендациями [14], не превышают для изобарной теплоемкости и температуропроводности $\pm 2\%$, коэффициентов теплового расширения и изотермической сжимаемости $\pm 1\%$ и $\pm 1,95\%$ соответственно.

Достоверность полученных тепловых эффектов подтверждена контрольными измерениями энтальпии растворения бинарной системы $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, для которой есть надежные экспериментальные данные [15]. Результаты наших измерений [16] отличаются от литературных не более чем на 6,9%. Доверительные границы общей погрешности измерений ($P = 0,95$) теплоты растворения не превышают $\pm 3\%$.

Методика проведения опытов

Измерения тепловых эффектов смешения системы газ (жидкость) – жидкость проводятся в ячейке, описанной в [11]. Примененная конструкция микровентили позволяет проводить серию экспери-

ментов без замены уплотнителей. Сосуд изготовлен из сплава ВТ-6 и рассчитан на давление до 250 МПа.

Измерительная ячейка тщательно промывается, взвешивается на аналитических весах ВЛТЭ-150 (класс точности II) и в нее заливается исследуемое вещество. Ячейка повторно взвешивается и помещается в микрокалориметр, и подсоединяется к системе создания давления. Далее термокомпрессором создается рабочее давление.

Измерения проводятся после достижения стационарного режима. Время выхода на стационарный режим зависит от температуры эксперимента и колеблется от 2,5 до 6 часов. Перед измерением задаются установочные параметры эксперимента для управляющей программы. Перед началом измерения производится контроль экспериментального нуля. Если дрейф нуля не превышает 10-20 мкВ в течение 40 минут, запускается программа. Далее в ячейку с исследуемым веществом через вентиль высокого давления подается газ (жидкость) и происходит насыщение образца.

Процесс насыщения (нагнетания давления) протекает при постоянном давлении и сопровождается изменением температуры, которое регистрируется дифференциальной термобатарей, включенной в измерительную схему.

Усиленный сигнал рассогласования дифференциальных термпар, поступающий с мостовой схемы посредством циклического опроса АЦП следящего типа преобразуется и передается на компьютер. Каждое значение является средним из 10 снимаемых величин в данный момент времени. В ходе опыта происходит накопление массива экспериментальных точек, которые записываются в файл данных. Процесс выравнивания температуры жидкости в ячейке контролируется показаниями термобатарей.

После выполнения измерения программа переходит к обработке результатов. В программе предусматривается вычисление площади термограммы, соответствующей тепловому потоку от ячейки. В процессе измерения и обработки информация отображается на экране монитора в удобной для оператора форме. Далее по завершению измерения производится сброс давления и регистрация протекающих тепловых процессов, с последующим расчетом этих величин.

Количества растворенного вещества определяют весовым методом в следующей последовательности. После заливки исследуемого вещества в ячейку в таком же количестве, что и в основном опыте, ее соединяют с системой заполнения. Затем ячейку вставляют в специальный блок, расположенный в термостате, и проводят насыщение описанным ранее методом продолжительностью, что и при определении тепловых эффектов. Далее ячейку закрывают, отсоединяют от системы давления, взвешивают содержимое ячейки. Затем понижают давление в ячейке и снова после закрытия ячейки ее взвешивают. Снижение давления (сброс) проводят при температуре опыта.

Термостатирование осуществлялось ультратермостатом U-10 с точностью регулирования 0,02°C.

Экспериментальная часть Результаты исследований и обсуждение

Результаты экспериментальных исследований

термических свойств бинарной смеси гексан – вода в интервале температур $T = 298\text{K} - 323\text{K}$ и давлений $P = 10 - 50\text{МПа}$ и мольной долей гексана в воде равной 0,295 и 0,287 соответственно приведены на рис. 1 – 3.

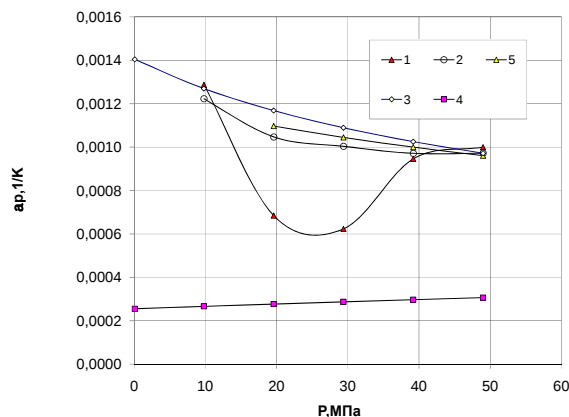


Рис. 1 – Зависимость коэффициента теплового расширения (α_p , K^{-1}) смеси при температуре $T = 298,15\text{ K}$ при различных давлениях P , МПа: 1 – нагнетание; 2 – снижение; 3 – н-гексан [9]; 4 – вода [9]; 5 – расчет [9]

В бинарной смеси на изобарах наблюдается аномальное изменение α_p в интервале температур 298 – 323 К (рис. 1, 2), связанное с тепловым эффектом смешения. С ростом температуры влияние теплового эффекта на коэффициент теплового расширения смеси ослабевает (рис. 3).

Производная коэффициента теплового расширения $(\partial\alpha_p/\partial P)_T$ смеси при нагнетании меняет знак на изобарах $P > 25\text{ МПа}$ (рис. 1). С увеличением температуры характер зависимости α_p от температуры и давления меняется (рис. 1, 2).

Анализ полученных зависимостей коэффициентов теплового расширения при нагнетании α_p от параметров состояния существенно отличается от зависимостей $\alpha_p = f(P, T)$ н-гексана и воды (рис. 1, 2). Расчетные данные $\alpha_p = f(P, T)$ для смеси [9] с увеличением температуры приближаются к значениям чистого гексана.

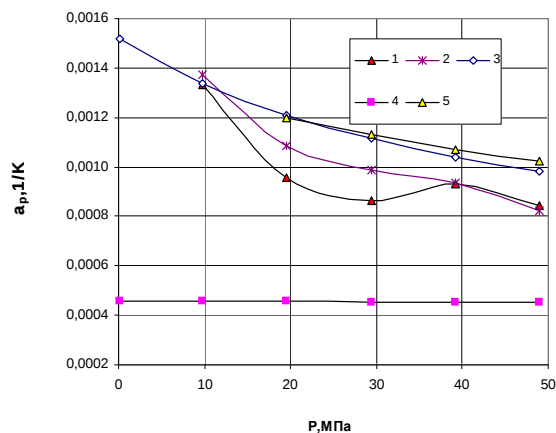


Рис. 2 – Зависимость коэффициента теплового расширения (α_p , K^{-1}) смеси при температуре $T = 323,15\text{ K}$ при различных давлениях P , МПа: 1 – нагнетание; 2 – снижение; 3 – н-гексан [9]; 4 – вода [9]; 5 – расчет [9]

Несколько иная картина изменения прослеживается $\alpha_p = f(P, T)$ при снижении давления (рис. 1, 2), где отклонения экспериментальных данных от расчетных значительно ниже.

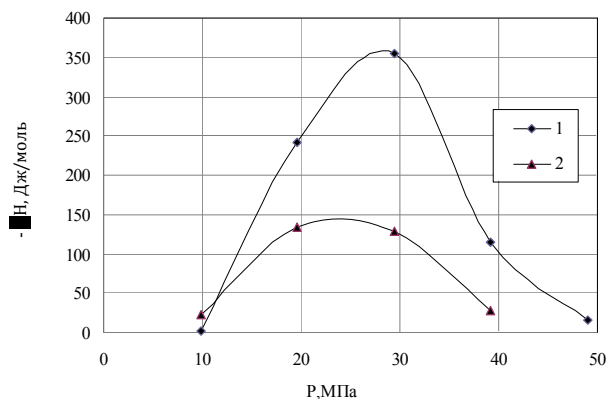


Рис. 3 – Теплота смешения ΔH , Дж/моль, смеси при различных давлениях P , МПа и температурах: 1 – $T = 298,15$ К; 2 – $T = 323,15$ К

Работа выполнена в "Совместном научно-образовательном центре подготовки специалистов в области теории критических явлений и сверхкритических флюидных технологий" ФГБОУ ВПО "Казанский национальный исследовательский технологический университет" при финансовой поддержке: госконтракт № 02.740.11.5051.

Литература

1. Физика нефтяного и газового пласта. Гиматулинов Ш. К. Изд. 2, перераб. и доп. М.: Недра, 1971. – 312 с.
2. Pruzan Ph. Thermophysical properties of liquid n-hexane at temperatures from 243 to 473 K and pressures up to 500 MPa // J. Chem. Thermodyn. 1991. – Vol.23. – P. 247 – 259.
3. Randzio S. L. Thermal expansivities of n-hexane, n-hexanol and their mixtures over the temperature range from 303 K to 503 K at pressure up to 400 MPa // J. Therm.Anal. – 1992. – Vol. 38. – P.1959 – 1963.
4. Зарипов З. И. Термические и калорические свойства н-гексана в диапазоне температур $T = 298,15 \div 363,15$ К и давлений $P = 0,098 \div 147$ МПа / З. И. Зарипов, С. А. Бурцев, А. В. Гаврилов, Г. Х. Мухамедзянов // Теоретические

- основы химической технологии. – 2002. – т. 36. – №4. – С. 439 – 445.
5. Зарипов З. И. Теплоемкость и температуропроводность водных растворов солей щелочных металлов в широком диапазоне давлений / З. И. Зарипов, С. А. Бурцев, С. А. Булаев, Г. Х. Мухамедзянов // Журнал физической химии. – 2004. – т.78. – №5. – С. 814 – 818.
6. Ривкин С. Л., Александров А. А. Теплофизические свойства воды и водяного пара. – М.: Энергия, 1980. – 424 с.
7. Kunz, O., Klimeck, R., Wagner, W., Jaeschke, M. The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures. GERG Technical Monograph 15. Fortsch.-Ber. VDI, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2007
8. Voutsas E. C., Boulougouris G. C., Economou I. G., Tassios D.P. Water/ Hydrocarbon Phase Equilibria Using the Thermodynamic Perturbation Theory. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2000. – Vol. 39. – P. 797 – 804.
9. NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties—REFPROP Version 8.0.
10. Яруллин Л. Ю. Растворимость воды в индивидуальных углеводородах. / Яруллин Л. Ю., Габитов Ф. Р., Сабирзянов А. Н., Габитов Р. Ф., Камалова Г. Ф. // Вестник Казанского технологического университета, 2012. – №23. – С. 156 – 158.
11. Зарипов З. И., Мухамедзянов Г. Х. Теплофизические свойства жидкостей и растворов: (монография). Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008.
12. Зарипов З. И., Бурцев С. А., Гаврилов А. В., Булаев С. А., Мухамедзянов Г. Х. Термические и калорические свойства н-бутилового спирта // Вестник КГТУ (КХТИ), 2002. – №1-2. – С. 208 – 212.
13. Шамсетдинов Ф. Н., Булаев С. А., Ахметзянов Р. Р. II Всерос. конф. «Интенсификация тепло-и массообменных процессов, промышленная безопасность и экология», Казань, 2008. – С. 75.
14. ГОСТ 8.310-90. ГСИ. Государственная служба стандартных справочных данных. Основные положения. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 13 с.
15. Koschel D., Coxam J.-Y.. Fluid Phase Equilibria. – 2006. – V. 247. – P.10.
16. Шамсетдинов Ф. Н., Булаев С. А., Зарипов З.И. VI Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации» 4-7 июля, 2011 г. пос. Листвянка, Иркутской обл. С. 251-252.

© И. Р. Габитов – студ. КНИТУ; Р. Р. Гайфуллина - асс. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, rezeda_gayfullina@mail.ru; Р. А. Шарафутдинов - к.т.н., доц. каф. физики КНИТУ; Ф. Н. Шамсетдинов - к.т.н., асс. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ; А. В. Радаев - к.т.н., доц. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ; А. Н. Сабирзянов - д.т.н., проф. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ; З. И. Зарипов - д.т.н., проф. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, zufar_zaripov@mail.ru; Г. Х. Мухамедзянов - д.т.н., проф. каф. вакуумной техники КНИТУ.