

И. Д. Закиев, А. А. Давлетшин, Р. Р. Галимзянов,
А. В. Радаев, А. А. Мухамадиев, А. Н. Сабирзянов

РАСТВОРИМОСТЬ ВОДЫ В МЕТАНЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Ключевые слова: растворимость, уравнение состояния, модель смешения.

Проведено моделирование растворимости воды в метане в интервале температур от 377,1 до 477,1 к и давлении от 5 до 50 МПа, получены эмпирические параметры бинарного межмолекулярного взаимодействия в приближении уравнения состояния Соава-Редлиха-Квонга для температур 377,1 и 477,1 к. Отклонение экспериментальных значений растворимости от расчетных не превышает погрешности эксперимента.

Keywords: supercritical solubility, state equation, mixture model.

Modeling of solubility of water in methane in the range of temperatures from 377,1 to 477,1 k and pressure from 5 to 50 MPas is carried out, empirical parameters of binary intermolecular interaction in approach of the equation of a condition of Soava-Redlikha-Kvonga for temperatures of 377,1 and 477,1 k are received. The deviation of experimental values of solubility from the settlement doesn't exceed an experiment error.

Введение

В настоящее время в химической, нефтехимической и нефтедобывающей промышленности, для расчетов трехфазных равновесий систем «углеводород-вода-газ» используют различные кубические уравнения состояния и их модификации, в том числе уравнение состояния Соава-Редлиха-Квонга, принятое для расчета фазовых равновесий при высоких параметрах состояния, необходимость использования которого обоснована снижением погрешности расчета при давлениях выше 20 МПа для известных уравнений состояния.

Расчет

Мольная доля растворенного вещества находится по уравнению

$$y_i = \frac{P_i^S}{P\phi_i} \exp\left(V_i^S \frac{P}{RT}\right) \quad (1)$$

Эмпирический параметр бинарного межмолекулярного взаимодействия k_{ij} в уравнении состояния Соава-Редлиха-Квонга определяется при фиксированной температуре путем минимизации функции ошибок по растворимости.

$$F = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i^{расч} - y_i^{эксн})^2}{N^{эксн}}} \quad (2)$$

где F – функция ошибок, характеризующая минимальное отклонение расчета от эксперимента; $N^{эксн}$ – количество экспериментальных точек; $y_i^{эксн}$ – растворимость, определяемая из эксперимента. Совместное решение уравнений (1) и (2) позволяет описывать растворимость в бинарной системе в широком диапазоне давлений и температур, включая окрестность критической точки чистого растворителя.

Уравнение состояния Соава-Редлиха-Квонга:

$$P = \frac{R \cdot T}{(v-b)} - \frac{a(T, \omega)}{v \cdot (v-b)} \quad (3)$$

где v – удельный объем смеси, a и b – параметры уравнения для смеси, учитывающие межмолекулярные взаимодействия. Параметры a и b вычисляются

следующим образом: $a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij}$,

$$b = \sum_i \sum_j y_i y_j b_{ij}$$

где y_i и y_j – мольные доли компонентов в любой из равновесных фаз.

Параметры чистых компонентов a_{ij} и b_{ij} определяются следующим образом:

$$a_{ij} = \frac{a_i(T) \cdot 0,42748 \cdot R \cdot T_{kpi}^2}{P_{kpi}} \quad (4)$$

$$a_i(T) = \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{kpi}}} \right) \right]^2 \quad (5)$$

$$m_i = 0,480 + 1,574 \cdot \omega_i - 0,176 \cdot \omega_i^2 \quad (6)$$

$$b_{ij} = \frac{0,086664 \cdot R \cdot T_{kpi}}{P_{kpi}} \quad (7)$$

где P_{kpi} , T_{kpi} и ω_i – критическое давление, температура и фактор ацентричности i -го компонента смеси. Для расчета "перекрестных" параметров смеси вводятся эмпирические поправки, называемые параметрами бинарного межмолекулярного взаимодействия k_{ij} и η_{ij} .

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_{ii} \cdot a_{jj}}, \quad b_{ij} = (1 - \eta_{ij}) \sqrt{b_{ii} \cdot b_{jj}}$$

где P_i^S – давление насыщенного пара растворенного вещества при данной температуре, V_i^S – молярный объем растворенного вещества, ϕ_i – коэффициент летучести.

Давление насыщенного пара рассчитывается по уравнению Антуана

$$\lg P_i^S = A - \frac{B}{C + T} \quad (8)$$

где A , B , C – постоянные Антуана.

Если ввести следующее обозначения:

$$A = \frac{a \cdot P}{R^2 \cdot T^2}, \quad B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \quad \text{и} \quad Z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T}, \quad \text{то уравнение}$$

(1.1) можно переписать в виде кубического уравнения относительно Z :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) \cdot Z - AB = 0 \quad (9)$$

Для нахождения корней уравнения (9) используют итерационную процедуру Ньютона-Рафсона.

Таблица 1 - Параметры бинарного взаимодействия в системе «метан-вода»

Температура, k	Коэффициент бинарного взаимодействия, k_{ij}
377,1	0,075
411,1	0,081

Результаты и обсуждение

В настоящей работе уравнения состояния были апробированы путем расчета растворимости воды в метане [4] при двух различных температурах 377,1 и 411,1 k . В качестве уравнения состояния было выбрано уравнение Соава-Редлиха-Квонга (SRK), так как при условиях проведения экспериментов [5,6], обосновывается снижением погрешности расчета при давлениях выше 20 МПа. На рис. 1 и 2 приведены результаты экспериментальных и расчетных значений растворимости воды.

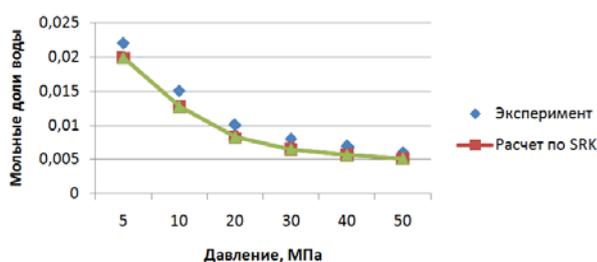


Рис. 1 - Растворимость воды в метане при температуре 377,1 К

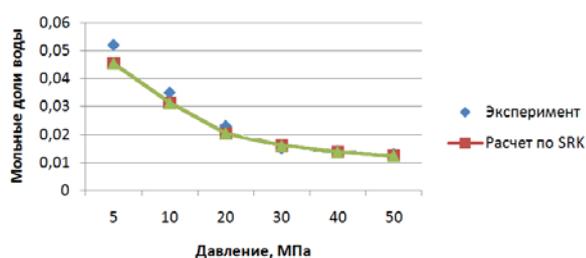


Рис. 2 - Растворимость воды в метане при температуре 411,1 К

© **И. Д. Закиев** – асп. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, trapgo@gmail.com; **А. А. Давлетшин** - асп. той же каф. kargadel@mail.com; **Р. Р. Галимзянов** – студ. той же кафедры; **А. В. Радаев** – к.т.н. доц. той же кафедры, radaev_neftianik@mail.ru; **А. А. Мухамадиев** - к.т.н. доц. той же кафедры, mukhamadiev_a@mail.ru; **А. Н. Сабирзянов** - д.т.н., проф. той же кафедры, sabirz@kstu.ru.

© **I. D. Zakiev** – postgraduate of KNRTU, trapgo@gmail.com; **A. A. Davletshin** – postgraduate of KNRTU, kargadel@mail.com; **R. R. Galimzyanov** – student of KNRTU; **A. A. Muhamadiev** - Cand. Tech. Sci, assistant professor of KNRTU, mukhamadiev_a@mail.ru; **A. V. Radaev** - Cand. Tech. Sci, assistant professor of KNRTU, neftianik@mail.ru; **A. N. Sabirzyanov** - Dr.Sci.Tech, Professor of KNRTU, sabirz@kstu.ru.

Вывод

В ходе работы получены бинарные параметры взаимодействия в приближении уравнения состояния Соава-Редлиха-Квонга, которые позволяют адекватно описать растворимость воды в метане во всем интервале параметров состояния охваченных экспериментом.

Литература

1. Калашников О.В., Иванов Ю.В., Будняк С.В. Вопросы адекватности теплофизической базы программных систем HYSYS, PRO-2 и ГАЗКОНДНЕФТЬ. // Экотехнологии и ресурсосбережение, - Киев, 1999, № 6, с. 13-18.
2. Калашников О.В., Иванов Ю.В., Будняк С.В. Вопросы адекватности теплофизической базы программных систем HYSYS, PRO-2 и ГАЗКОНДНЕФТЬ. // Экотехнологии и ресурсосбережение, - Киев, 2000, № 1, с. 31-35.
3. Баталии О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов, - М.: Недра, 1992, 272 с.
4. 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. Т. 15. № 23. С. 156-158.
5. Кондратьев И.А. Экспериментальная установка для исследования процесса водогазового воздействия при вытеснении вязких нефтей /И.А. Кондратьев, Н.Р. Батраков, А.В. Радаев, А.Н. Сабирзянов, А.А. Мухамадиев, Р.Р. Галимзянов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 6. С. 199-200.
6. Батраков Н.Р. Исследование процесса вытеснения нефти из обводненного пласта сверхкритическим диоксидом углерода /Н.Р. Батраков, Р.Ш. Абсалямов, Р.Р. Галимзянов, И.Д. Закиев, А.В. Радаев, А.Н. Сабирзянов, А.А. Мухамадиев // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 10. С. 245-247.