

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: н-гексан ($\rho = 1,3749$, $\rho = 659,1$ кг/м³); вода ($n_{D20} = 1,3329$, $\rho_{425} = 997,1$ 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) имеет вид [13]:

$$\alpha_P = \frac{D_H}{V \cdot c} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot S \quad (1)$$

где D_H – теплота смешения (растворения), Дж/моль; F_f , F_{CMESI} – площадь термограмм газа (жидкости) и смеси, В.с; η – мольная концентрация (мольная доля растворяемого вещества или газа) г/моль-1; S – чувствительность термобатареи, $\mu V \times mV^{-1}$. Для подтверждения достоверности исследований ранее выполнены контрольные измерения коэффициентов теплового расширения α_P и изотермической сжимаемости β_T , изобарной теплоемкости C_P , температуропроводности α н-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 экспериментов 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 термопар, 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 ультратермо-статом U-10 с точностью регулирования 0,02оС.

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 , К⁻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 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 , К⁻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 DH , Дж/моль, смеси при различных давлениях P , МПа и температурах: 1 – $T = 298,15\text{ K}$; 2 – $T = 323,15\text{ K}$