

О НЕКОТОРЫХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

М.М. Ермеков, Ш.К. Коданова, К.Н. Ибрашев
Атырауский институт нефти и газа, г. Атырау

В работе проведены аналитические расчеты с учетом экспериментально установленных и справочных значений физико-химических параметров, участвующих в образовании переходной зоны при смешивающемся режиме вытеснения углеводородной жидкости взаиморастворимым с ней газом.

Рассмотрим случай вытеснения углеводородной жидкости взаиморастворимым с ней газом, когда в результате последовательного обмена компонентами образуется переходная зона, в которой постепенно меняется свойство флюида от жидкости до газа. Такая зона может образоваться при вытеснении оторочки из сжиженных углеводородных газов сжатым газом, а также при вытеснении нефти сжатым углеводородным газом, обогащенным пропан-бутановой фракцией.

С учетом экспериментально установленных и справочных значений физико-химических параметров, участвующих в образовании переходной зоны при смешивающемся режиме, были проведены следующие аналитические расчеты.

Используя формулы расчета коэффициента поверхностного натяжения для жидкости, находим

$$\sigma = [p(\rho_{ж} - \rho_{п})/M]^4,$$

где p - парадор [1]; $\rho_{ж}$ - плотность жидкости, при которой вычисляется поверхностное натяжение, г/см³ при 20 °С; M - молярная масса, г/моль; $\rho_{п}$ - плотность пара, г/см³,

$$\rho_{п} = (p_0 M \cdot 10^6) / [R - (T + 20)],$$

где p_0 - абсолютное давление, атм; R - молярная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T - абсолютная температура, К,

а также формулы расчета коэффициента поверхностного натяжения для сжиженного газа

$$\sigma = [p(\rho_{сж.г} - \rho_{кр})/M]^4,$$

где $\rho_{сж.г}$ - плотность сжиженного газа, г/см³; $\rho_{кр}$ - критическая плотность газа, г/см³ [2]; M - молярная масса, г/моль; $\rho_{сж.г} = \rho_{ж.кип} = \rho_{кр}(1,981 + 0,422 \lg p_{кр})$, г/см³; $p_{кр}$ - критическое давление, атм.

В таблице 1 приведены расчетные значения плотности сжиженного газа и поверхностные натяжения отдельных компонент газообразной фазы переходной зоны.

Таблица 1 - Плотность и поверхностное натяжение сжиженного газа

Вещество	p	M , г/моль	$\rho_{сж.г} \cdot 10^{-3}$, г/см ³	$\sigma \cdot 10^{-3}$, дин/см
CH ₄	70,8	16	434,46	2112,99
C ₂ H ₆	110,8	30	546,78	2599,03
C ₃ H ₈	150,8	44	599,85	2724,18
C ₄ H ₁₀	190,8	58	603,12	2318,77
CO ₂	87,2	44	1294,93	7213,25
N ₂	35	28	816,30	159,17

В таблице 2 и рис. 1 приведены расчетные значения плотности и поверхностного натяжения жидкости.

Таблица 2 - Плотность и поверхностное натяжение жидкости

Вещество	ρ	M , г/моль	$\rho_r \cdot 10^{-5}$, г/см ³	σ , дин/см	σ , дин/см (табл. данные)
C ₅ H ₁₂	230,8	72	299,62	15,926	16,00
C ₆ H ₁₄	270,8	86	357,88	18,175	18,43
C ₇ H ₁₆	310,8	100	416,14	19,896	20,85
<i>n</i> - C ₈ H ₁₈	350,8	114	474,40	21,253	21,31
<i>i</i> - C ₈ H ₁₈	350,8	114	474,40	19,991	18,85
C ₉ H ₂₀	390,8	128	532,66	22,415	22,92
C ₁₀ H ₂₂	430,8	142	590,93	23,274	23,92
C ₆ H ₆	205,4	78	324,59	28,284	28,88

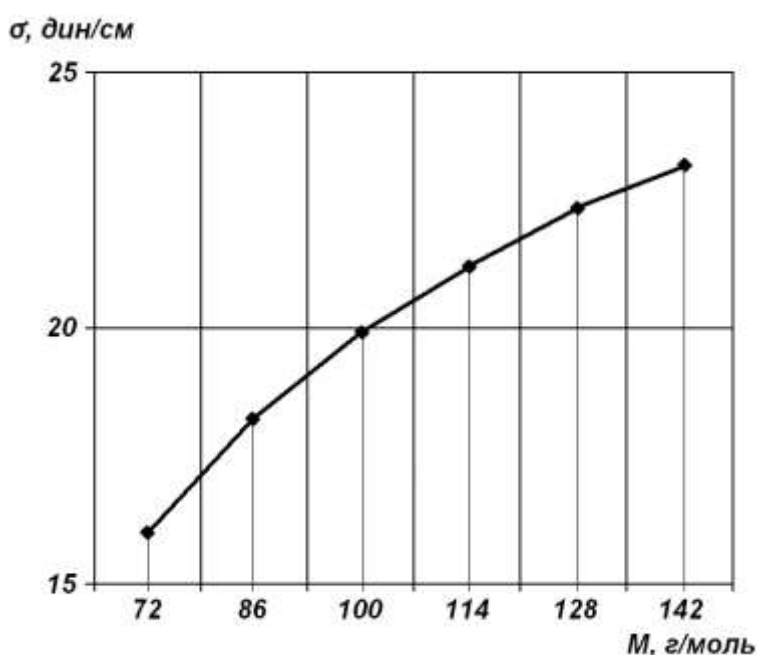


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от молярной массы углеводорода

Коэффициент диффузии между различными газовыми компонентами, между газом и жидкостью, а также между различными жидкостями находим по формулам:

$$D_r = \frac{BT^{3/2} \sqrt{(1/M_1) + (1/M_2)}}{pr_{12}^2 I_D},$$

где D_r - коэффициент диффузии в газах, см²/сек; B - безразмерный коэффициент; M_1, M_2 - молекулярный вес компонентов 1 и 2; p - абсолютное давление, атм; r_{12} - диаметр столкновения молекул, ; I_D - интеграл столкновений для диффузии (зависит от kT/ε_{12}) [92];

$$B = (1,0 - 2,46\sqrt{(1/M_1) + (1/M_2)}) \cdot 10^4,$$

$$r_{12} = [(r_o)_1 + (r_o)_2]/2;$$

$r_0 = 1,18V_0^{1,3}$; $V_0 = V_{\text{кип}} = M/\rho_{\text{ж.кип}}$ - мольный объем жидкости при температуре кипения в нормальных условиях, $\text{см}^3/\text{моль}$; $\rho_{\text{ж.кип}}$ - плотность жидкости при нормальной температуре кипения, $\text{г}/\text{см}^3$; $\rho_{\text{ж.кип}} = \rho_{\text{кр}}(1,981 + 0,422 \lg p_{\text{кр}})$,

$$\varepsilon_{12}/k = \sqrt{(\varepsilon_1/k)(\varepsilon_2/k)},$$

где $\varepsilon_{12}/k = 0,77T_{\text{кр}}$, К; ε_{12} - энергия молекулярного взаимодействия, эрг; k - постоянная Больцмана, эрг/К, $kT/\varepsilon_{12} = T/(\varepsilon_{12}/k)$.

В таблице 3 и 4 приводятся расчетные значения коэффициента молекулярной диффузии для систем жидкость-газ и газ-газ в переходной зоне.

Таблица 3 - Коэффициент диффузии жидкость-газ

Компонент газа	Компонент жидкости	$V_0, \text{см}^3/\text{моль}$	$D \cdot 10^{-3}, \text{м}^2/\text{сек}$
CH ₄	C ₅ H ₁₂	114,97	8487,71
	C ₆ H ₁₄	130,44	8531,35
	C ₇ H ₁₆	146,26	8574,24
	<i>n</i> - C ₈ H ₁₈	162,27	8616,11
	<i>i</i> - C ₈ H ₁₈	164,76	8622,48
	C ₉ H ₂₀	178,27	8656,57
	C ₁₀ H ₂₂	194,54	8696,51
	C ₆ H ₆	88,73	8408,84

Таблица 4 - Параметры и коэффициент диффузии газ-газ

CH ₄	Вещество	B	$V_{\text{кип}}, \text{см}^3/\text{моль}$	r_{01}, r_{02}	R_{12}
$M_1 = 16$	CH ₄	-	36,827	3,882	-
	C ₂ H ₆	2384,588	54,866	4,418	4,15
	C ₃ H ₈	2818,347	73,351	5,061	4,47
	C ₄ H ₁₀	3053,325	96,167	5,406	4,64
	CO ₂	2818,347	33,979	3,996	3,93
	N ₂	2290,567	34,301	3,681	3,78

Таблица 4 (продолжение)

CH ₄	Вещество	$\varepsilon_{2,1}/k, \text{К}$	$\varepsilon_{12}/k, \text{К}$	kT/ε_{12}	I_D	$D_r, \text{см}^2/\text{сек}$
$M_1 = 16$	CH ₄	136,5	-	-	-	-
	C ₂ H ₆	230	177,186	1,654	0,570	339131,7
	C ₃ H ₈	254	186,202	1,574	0,584	318003,3
	C ₄ H ₁₀	328	211,600	1,385	0,617	292451,0
	CO ₂	190	161,043	1,819	0,558	428668,5
	N ₂	91,5	111,758	2,622	0,494	458465,9

Коэффициент диффузии жидкость-жидкость находим по формуле (справедлива при $T = 0 \div 100$ °C):

$$D_{\text{ж}} = 7,4 \cdot 10^{-5} \frac{8T(XM)^{0,5}}{\mu V_0^{0,6}},$$

где $D_{\text{ж}}$ - коэффициент диффузии в разбавленных растворах, $\text{см}^2/\text{сек}$; μ - вязкость растворителя, сПз, (растворителем будет то вещество, вязкость которого из двух жидкостей меньшая); T - температура, К; X - параметр ассоциации растворителя (растворитель - жидкость с мень-

шей вязкостью); M - молекулярный вес растворителя; V_o - мольный объем растворенного вещества при нормальной температуре кипения, $\text{см}^3/\text{моль}$.

$$V_o = V_{\text{кип}} = M/\rho_{\text{ж.кип}},$$

где $\rho_{\text{ж.кип}}$ - плотность жидкости при нормальной температуре кипения, $\text{г}/\text{см}^3$;

$$\rho_{\text{ж.кип}} = \rho_{\text{кр}}(1,981 + 0,422 \lg p_{\text{кр}}),$$

1,981 - критическая плотность, $\text{г}/\text{см}^3$; $p_{\text{кр}}$ - критическое давление, атм.

Коэффициент диффузии газ-жидкость находим по формуле:

$$D = \frac{8,2 \cdot 10^{12} T}{\mu V_{\text{г}}^{1/3}} \left[1 + (3V_{\text{ж}}/V_{\text{г}})^{2/3} \right],$$

где μ - вязкость растворителя, $\text{мН} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ (растворитель - газ); $V_{\text{ж}}$ - мольный объем жидкости, $\text{см}^3/\text{моль}$; $V_{\text{г}}$ - мольный объем газа, $\text{см}^3/\text{моль}$.

Вязкость является одним из определяющих факторов в экспериментальных исследованиях смешивающегося вытеснения. В связи с этим рассчитаем значения вязкости для различных фаз в зависимости от молярной массы.

Для расчета вязкости газа имеем:

$$\mu_o = \frac{27,0 M^{1/2} T^{3/2}}{V_{\text{кип}}^{2/3} (T + 1,47 T_{\text{кип}})},$$

где $V_{\text{кип}}$ - мольный объем жидкости при нормальной температуре кипения, $\text{см}^3/\text{моль}$.

Для органических соединений $T_{\text{кип}}$ вычисляется по формуле:

$$T_{\text{кип}} = T_{\text{кр}} \Sigma \Delta T / 100, \text{ К},$$

где $T_{\text{кр}}$ - критическая температура, К; $\Sigma \Delta T$ - сумма атомных и структурных составляющих.

Для расчета вязкости жидкости имеем:

$$\mu = 0,167 \rho_{\text{ж}}^{0,5} \cdot 10^{\gamma}, \text{ мПа} \cdot \text{с},$$

где $\rho_{\text{ж}}$ - плотность жидкости, при которой вычисляется вязкость, $\text{г}/\text{см}^3$;

$$\gamma = B(1 - T_{\text{пр}})/T_{\text{пр}},$$

где B - постоянная вязкости, определяемая путем суммирования атомных и структурных составляющих; $T_{\text{пр}} = T/T_{\text{кр}}$.

По результатам аналитических расчетов строим зависимость вязкости газа от молярной массы углеводорода (рис. 2).

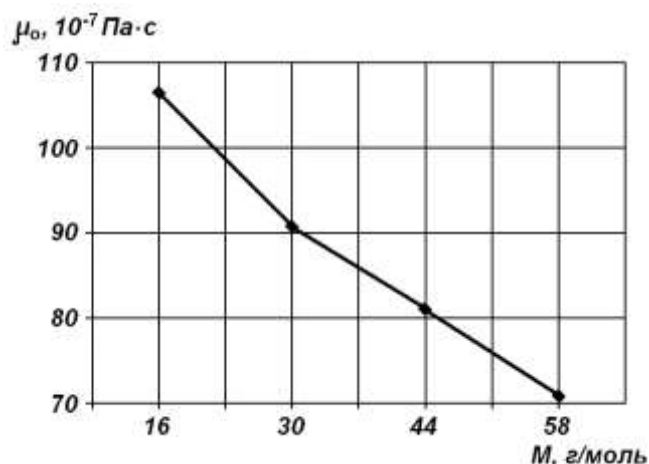


Рис. 2. Зависимость вязкости газа от молярной массы углеводорода

Таблица 5 - Вязкость жидкости

Компонент жидкости	$T_{кр}, \text{ К}$	$T_{пр}, \text{ К}$	B	γ	$\mu_0 \cdot 10^{-3}, \text{ мПа}\cdot\text{с}$
C_5H_{12}	470,2	0,623	0,678	0,410	339,71
C_6H_{14}	507,8	0,576	0,714	0,523	452,58
C_7H_{16}	539,8	0,542	0,750	0,631	591,41
<i>n</i> – C_8H_{18}	569,0	0,514	0,786	0,740	769,90
<i>i</i> – C_8H_{18}	525,8	0,557	0,786	0,624	585,12
C_9H_{20}	595,4	0,492	0,822	0,848	998,04
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	619,3	0,473	0,858	0,955	1287,83
C_6H_6	561,5	0,521	0,634	0,580	596,61

По результатам аналитических расчетов (рис. 2) приводится зависимость вязкости газообразной фазы в переходной зоне от молекулярной массы углеводорода. В табл. 5 и рис. 3 показан характер изменения вязкости жидкости в переходной зоне от молярной массы углеводорода.

Таким образом, аналитические расчеты подтверждают установленные на капиллярной установке закономерности, однако они трудоемки и, в связи с использованием большого объема приближенных безразмерных коэффициентов, табличных значений для идеальных компонентов и номограмм, показывают только тенденцию изменения физико-химических параметров в переходной зоне между вытесняемым и вытесняющим агентами. Для более точного определения конкретных параметров необходимо теоретическое и экспериментальное изучение механизма образования переходной зоны с соблюдением всех критериев моделирования процесса.

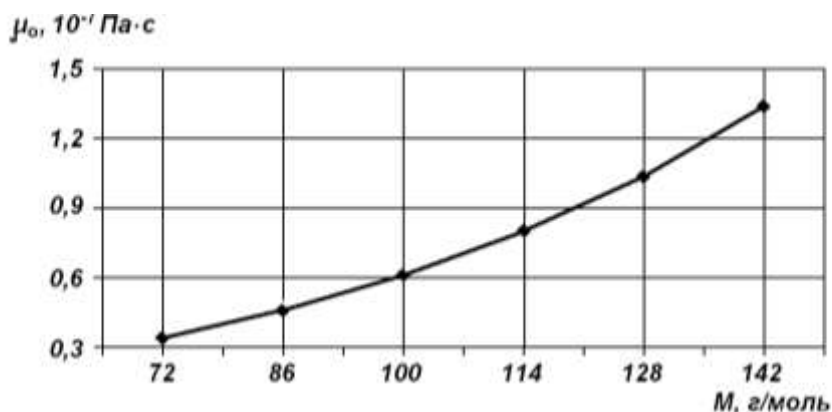


Рис. 3. Зависимость вязкости жидкости от молярной массы углеводорода

Литература

1. Гиматудинов Ш.К., Ширковский А.И. Физика нефтяного и газового пласта. - М.: Недра, 1982. - 310 с.
2. Дж. Перри. Справочник инженера-химика / Пер. с англ. Под ред. П.М. Жаворонкова и П.Г. Романкова. - М.: Изд-во Химия, 1969. – 640 с.

СҰЙЫҚ-ГАЗ ӨТПЕЛІ АЙМАҒЫНЫҢ КЕЙБІР ЖЫЛУФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ ТУРАЛЫ

М.М. Ермеков, Ш.Қ. Қоданова, К.Н. Ибрашев

Бұл жұмыста сұйықтықта ерітілген газды ығыстыру кезінде пайда болатын біртіндеп өту аймағында тәжірибе арқылы табылған және тиісті әдебиеттерден алынған физикалық-химиялық көрсеткіштерді пайдалана отырып жасалған аналитикалық есептеулер келтірілген.

ABOUT SOME THERMOPHYSICS PROPERTIES OF “LIQUID-GAS” CONNECTING ZONE

M.M. Ermekov, Sh. K. Ermekov, K.N. Ibrashev

Analytical calculations are organized in work with provision for experimental installed and reference importances physico-chemical parameter, participating in forming the connecting zone under mixing mode of the displacing to hydrocarbon liquid dissolved friend in friend by gas with her.