

基于磁悬浮天平的超临界 CO₂-癸烷溶液密度特性研究

詹扬春, 张毅, 赵佳飞, 宋永臣*, 杨明军, 建伟伟, 沈勇, 常飞

(大连理工大学 海洋能源利用与节能教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 超临界 CO₂ 溶解原油的能力主要取决于超临界流体的密度. 基于高精度磁悬浮天平实验系统, 利用癸烷模拟原油, 系统测量了不同温度(313~353 K)和压力(12~18 MPa)下, 不同 CO₂ 质量分数(0.8%、20%、43%、67%) CO₂-癸烷溶液的密度, 并分析了各参数对 CO₂-癸烷溶液密度的影响. 研究发现在 CO₂ 质量分数一定的情况下, CO₂-癸烷溶液密度随着压力的增加而增加, 随温度的升高而降低. CO₂ 溶解质量分数对溶液的性质有显著影响, CO₂ 的注入量对驱油存在一个有效的区间, 可以根据井下温度、压力来决定注入量, 从而达到最佳的驱油效果.

关键词: CO₂; 癸烷; 密度; 磁悬浮天平

中图分类号: O621.21 **文献标志码:** A

0 引言

随着中国经济的快速发展, 能源消费和 CO₂ 排放持续增加. IPCC 报告指出: “人类活动产生的温室气体和微尘的排放一直在改变大气, 进而影响气候”^[1]. 在人类排放的温室气体中, CO₂ 被认为对气候的影响最大^[2]. 如何实现能源与环境协调发展是我国面临的严峻挑战, CO₂ 驱油技术在提高石油采收率的同时还能够实现 CO₂ 封存, 是一项重要的支持能源与环境共同发展的技术^[3-4].

当 CO₂ 大量溶解于原油中时, 可以使原油体积膨胀、黏度下降, 并降低油水间的界面张力, 这些重要的参数直接影响 CO₂ 驱油的采收率. 混合体系的密度特性是一个常用的重要物理量^[5], 超临界 CO₂ 溶解原油取决于超临界流体的密度, 超临界流体的密度与温度、压力有着密切的关系, 因此 CO₂-原油混合体系密度的精确测量对于研究 CO₂ 混相驱替过程, 提高驱替效率具有重要意义^[6].

由于原油是混合成分, 物理性质复杂, 不适合初期实验研究, 常选用与原油性质相似的模拟油进行研究. 通常以密度相似性为优先选择标准, 考虑到黏度对实验可靠性的影响, 并兼顾溶剂沸点、燃点等对实验安全性的影响^[7], 而癸烷为单相物质,

并且其等效烷烃系数、黏度与原油相近^[8], 因此选择癸烷代替原油进行模拟实验, 为 CO₂ 在原油中的密度理论研究及应用提供了参考数据. 国外已经开展了一些相关研究工作, Cullick 等^[9]测试了不同 CO₂ 质量分数下 CO₂-癸烷溶液的密度, 温度和压力范围分别为 310~403 K、7~30 MPa, CO₂ 质量分数分别为 15%、30%、50%. Bessières 等^[10]测试了 308.15~368.15 K、20~40 MPa 下 CO₂-癸烷溶液的密度, CO₂ 质量分数分别为 15%、30%、51%. Zúñiga-Moreno 等^[11]使用振动管测试了 313~363 K、0~25 MPa 下的 CO₂ 摩尔分数分别为 0.055 1、0.236 9、0.453 6、0.811 4、0.966 3 条件下 CO₂-癸烷溶液的密度. 以上研究均采用振动式密度计进行 CO₂-癸烷溶液密度的测量. 振动体振动频率的改变量与密度变化的平方根成正比, 当密度变化较小时, 振动频率的改变很小, 难以检测, 因此振动式密度计不适合对精度要求很高的场合^[12]. 对于气液两相共存流体的密度测量, 在转移样品时也容易破坏相平衡, 影响测量精度^[13].

作为国内首个基于磁悬浮天平对 CO₂-癸烷溶液密度的研究, 本文系统测量不同温度(313~353 K)、不同压力(12~18 MPa)、不同 CO₂ 质量分数(0.8%、20%、43%、67%)下 CO₂-癸烷溶液

收稿日期: 2012-04-19; 修回日期: 2013-04-09.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(重点项目 50736001); 国家自然科学基金青年基金资助项目(51006016); “九七三”国家重点基础研究发展计划资助项目(2011CB707304).

作者简介: 詹扬春(1979-), 男, 博士生; 宋永臣*(1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, E-mail: songyc@dlut.edu.cn.

密度数据,完善低质量分数的数据,以期对 CO₂ 混相驱替的机理研究提供借鉴。

1 实验设备与材料

图1是实验系统示意图。本实验所使用的主要仪器是德国 Rubotherm 公司生产的电磁悬浮式天平,测量的样品位于封闭的测量室内,利用位于测量室外部的电磁铁与测量室内部的永久磁铁的耦合,样品与天平完全隔离,样品的重力无接触地传送给天平,可以对被隔离封闭的测量室内的流体密度进行直接测量。磁悬浮天平的最高耐压为 20 MPa,最高温度为 150 °C,质量测量精度为 10 μg。测量室内流体的压力和温度分别由压力传感器(可重复性 0.008%)及温度传感器(Pt100、0.001 K)来测量,并由计算机记录和控制。磁悬浮天平的测量是基于阿基米德浮力原理,即流体中物体所受到的浮力等于物体排开的同体积的流体的重量,通过进一步计算即可精确得到流体的密度^[14]。

通过改变实验温度、压力和 CO₂ 的注入量,得到一系列温度、压力、CO₂ 质量分数下的 CO₂-癸烷溶液密度。由于实验中测量室的体积变化很小可以忽略不计,根据 $w = \rho(\text{CO}_2) / \rho(\text{溶液})$, 确定溶液中 CO₂ 的质量分数^[15]。

3 结果与讨论

本文利用磁悬浮天平实验平台系统地研究了 5 种温度(313、323、333、343、353 K)、4 种压力(12、14、16、18 MPa)、5 种 CO₂ 质量分数(0、8%、20%、43%、67%)条件下 CO₂-癸烷溶液密度变化情况,为 CO₂ 驱油提供了基础数据。

3.1 实验误差分析

实验误差分析结果表明:由温度、压力和 CO₂ 质量分数引起的密度测量误差约为 0.03%;浮块体积修正引起的密度测量误差约为 0.04%;力传递误差小于 0.01%。因此,利用磁悬浮天平测量 CO₂-癸烷溶液密度,总误差小于 0.1%^[16]。

3.2 CO₂-癸烷溶液密度特性

图2为不同温度条件下 CO₂-癸烷溶液的密度变化特性曲线。可以看出,在本研究实验条件下,CO₂-癸烷溶液密度随着温度的升高而减小。因为当温度升高时,分子热运动加剧,分子间作用力减弱,分子占据空间相对增大,导致溶液密度减小。

在相同温度和相同 CO₂ 质量分数条件下,CO₂-癸烷溶液密度随着压力增大线性增大。因为当压力升高时,癸烷和周围的 CO₂ 分子间作用力增强,阻碍了分子的扩散,密度增大。CO₂ 质量分数 8%、20% 的 CO₂-癸烷溶液密度随压力变化的规律与纯癸烷类似,但 CO₂ 质量分数增大到 43%、67% 时 CO₂-癸烷溶液的密度随压力增加的斜率明显增大,而且 CO₂ 质量分数越大,密度随着压力增加的斜率越大。因为随着溶液中 CO₂ 质量分数增加,CO₂-癸烷溶液特性趋近于 CO₂,而 CO₂ 密度随压力变化明显,所以出现斜率变大的情况。

如图 2(b)~(e),CO₂ 质量分数为 67% 和 43% 的两条 CO₂-癸烷溶液密度-压力曲线出现交叉点,且交叉点对应的压力随温度升高而升高,这个现象与超临界 CO₂ 的密度变化特性相关。如图 3 所示,超临界 CO₂ 在温度为 333 K 时密度随压力变化区间很大,压力 12 MPa、温度 333 K 时超临界 CO₂ 的密度低于癸烷的密度,因此出现图 2(c) 所示压力小于 14 MPa 时质量分数

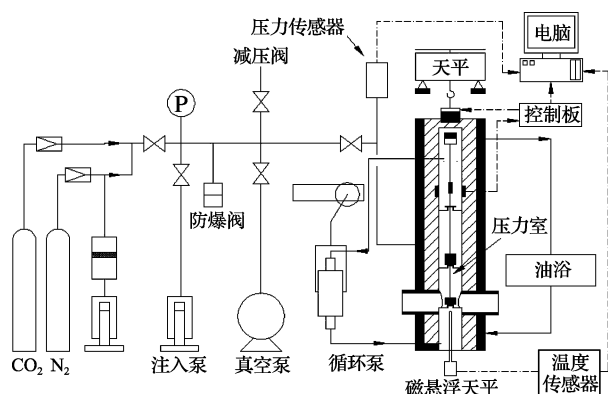


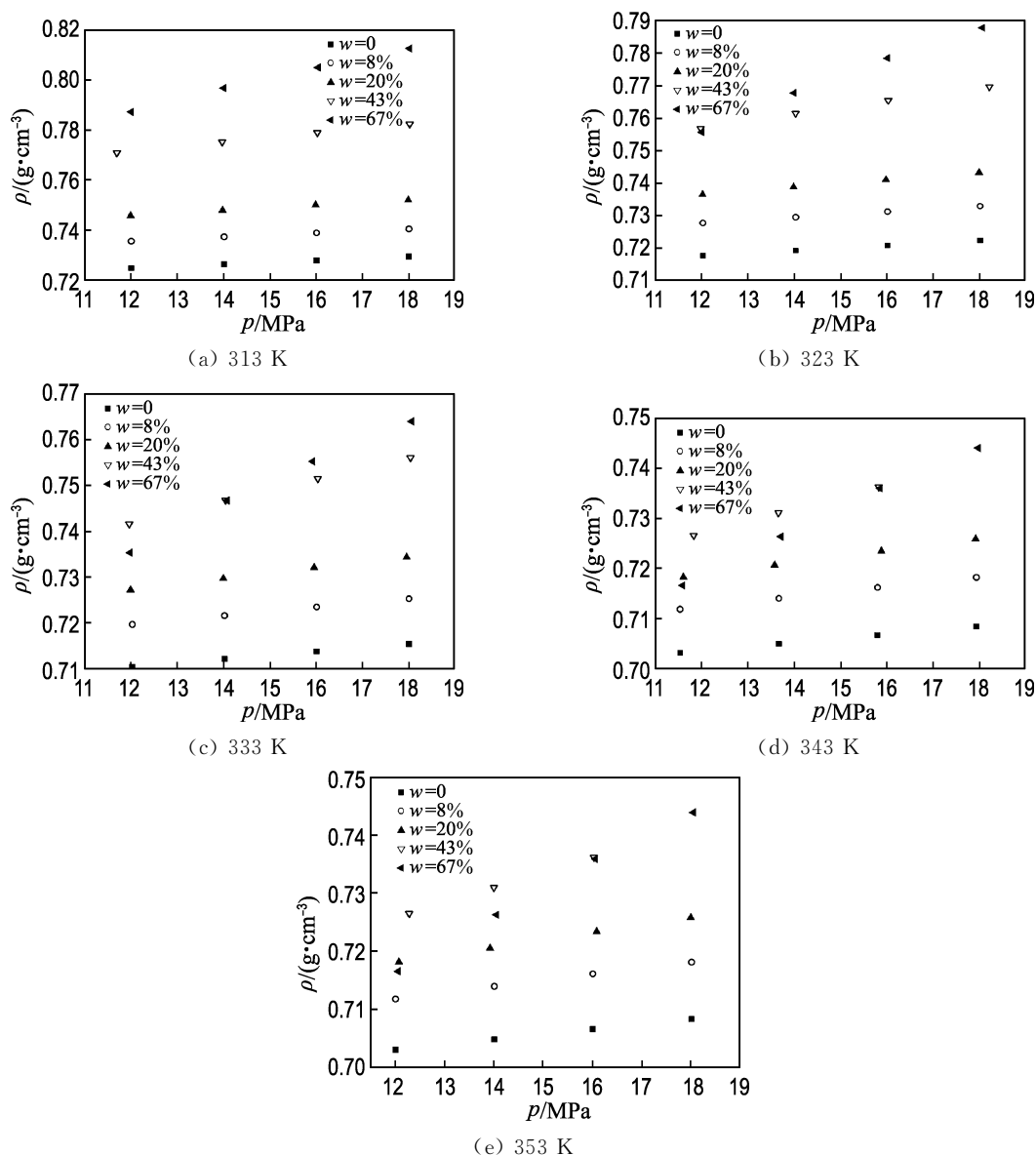
图1 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

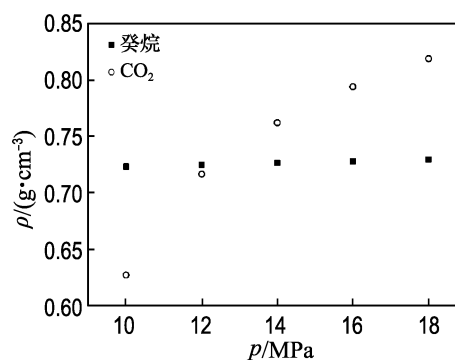
实验过程中所用癸烷为 TCI(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) 生产的高纯癸烷,纯度大于 99.5%;CO₂、N₂ 由大连大特气体有限公司提供,纯度分别为 99.999% 和 99.99%;实验用水为去离子水。以上实验材料均没有进一步提纯。

2 实验方法与步骤

实验具体步骤如下:首先对系统进行干燥。干燥完毕后,对系统进行检漏,注高压 N₂,恒温保持 24 h,确定密封性良好;向测量室注入一定量的 CO₂;再向测量室内注入癸烷,达到预定压力,天平读数稳定表明 CO₂ 完全溶解,即可开始测量。

图 2 CO_2 -癸烷溶液密度随压力和 CO_2 质量分数的变化Fig. 2 Density of CO_2 -decane solution as function of pressure and CO_2 mass fraction

67%的 CO_2 -癸烷溶液密度低于 43% CO_2 -癸烷溶液密度,但随着压力的增大 CO_2 密度增加很快,导致 67% CO_2 -癸烷溶液密度逐渐升高并大于 43% CO_2 -癸烷溶液密度.如图 4 所示, CO_2 质量分数 8%、20% 的 CO_2 -癸烷溶液密度变化较小,且趋势与纯癸烷的密度变化一致,说明少量 CO_2 的注入对癸烷密度的改变效果不大明显. 67% CO_2 -癸烷溶液密度变化效果明显,但在温度为 353 K 时出现密度接近纯癸烷的现象,这是因为超临界 CO_2 溶解原油的能力与超临界流体密度密切相关,因此过量的 CO_2 不但使溶液密度下降造成溶解原油能力减弱,降低了经济性,而且可能会腐蚀油井管路.这说明 CO_2 的注入量对 CO_2 驱

图 3 超临界 CO_2 和癸烷密度随压力的变化 (333 K)Fig. 3 Density of supercritical CO_2 and decane as function of pressure (333 K)

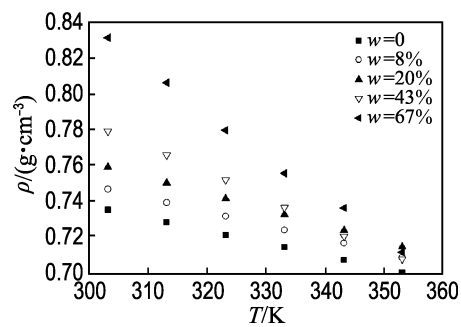


图 4 CO₂-癸烷溶液密度随温度和 CO₂ 质量分数的变化(14 MPa)

Fig. 4 Density of CO₂-decane solution as function of temperature and CO₂ mass fraction (14 MPa)

油存在一个有效区间,可以根据井下温度、压力来决定 CO₂ 的注入量,在这个区间内可以达到最佳驱油效果。

表 1 式(1)的拟合参数

Tab. 1 Fitting parameters for Eq. (1)

<i>w</i>	<i>T</i> _{min} /K	<i>T</i> _{max} /K	<i>p</i> _{min} /MPa	<i>p</i> _{max} /MPa	<i>ρ</i> _{min} /(g·cm ⁻³)	<i>ρ</i> _{max} /(g·cm ⁻³)	<i>n</i>	<i>c</i> ₁ /(MPa·kg ⁻¹ ·m ³)	<i>c</i> ₂ /(kg ⁻¹ ·m ³)	<i>c</i> ₃ /MPa	<i>c</i> ₄ /(K·MPa)	<i>c</i> ₅ /(MPa·K ^{1/3})	误差/%
0	313.13	353.13	12.00	19.02	0.696 01	0.730 020	25	1.768 084×10 ²	1.174 453	-1.852 536×10 ²	2.854 577×10 ⁴	-2.735 088×10 ³	0.001 0
0.087 4	303.15	353.13	12.00	19.02	0.703 371	0.748 641	30	8.329 398×10 ¹	1.245 383	-1.376 241×10 ²	1.947 300×10 ⁴	-1.766 095×10 ³	0.002 1
0.215 4	313.06	353.13	11.99	19.12	0.708 348	0.753 046	24	1.043 577×10 ²	1.165 817	-2.208 307×10 ²	3.063 676×10 ⁴	-2.681 794×10 ³	0.003 7
0.431 4	313.00	353.26	11.96	18.23	0.711 359	0.782 427	18	1.836 682×10 ¹	1.230 709	-1.587 045×10 ²	1.931 232×10 ⁴	-1.589 299×10 ³	0.130 8
0.672 7	313.23	352.99	11.97	18.08	0.673 066	0.812 622	19	7.672 652×10 ¹	-3.749 935	1.226 821	6.089 254×10 ³	-6.309 829×10 ²	0.620 2

4 结 论

本文利用癸烷模拟原油,基于高精度的磁悬浮天平实验平台系统地研究了温度、压力、CO₂ 质量分数对 CO₂-癸烷溶液密度的影响.研究发现 CO₂-癸烷溶液密度随着压力的增大而近线性增大,随温度的升高而减小.CO₂ 质量分数 8%、20%的 CO₂-癸烷溶液密度随压力变化规律与癸烷类似,由于 CO₂ 的密度随压力变化较大,CO₂ 质量分数为 67%和 43%的两条 CO₂-癸烷溶液密度-压力曲线出现交叉点,且交叉点对应的压力随温度升高而升高.CO₂ 质量分数对溶液的密度性质起着显著作用,CO₂ 的注入量对 CO₂ 驱油有一个比较有效的区间,在这个区间内可以达到最佳驱油效果。

参考文献：

[1] Griggs D J, Noguier M. Climate change 2001: The scientific basis. Contribution of Working Group I to the third assessment report of the intergovernmental

3.3 CO₂-癸烷溶液密度模型

国外一些学者针对 CO₂-癸烷溶液密度模型进行了一定的研究. David 等补充了密度数据,分别利用 Lee-Kesler 和 Nishiumi 状态方程进行了模型研究. 本文采用下式所示的经验公式对实验数据进行拟合 [5]:

$$\rho = \frac{c_3 - (c_4/T + c_5/T^{1/3}) + p}{c_1 + c_2 p} \tag{1}$$

其中 *c*₁ ~ *c*₅ 是由不同质量分数的 CO₂-癸烷溶液密度数据拟合得到的 5 个参数,每一个质量分数的溶液对应本实验数据值列于表 1. 从表 1 可看出该模型能够较好地反映实验数据,最大误差不超过 0.620 2%,不同质量分数下的 CO₂-癸烷溶液密度可以通过插值得到,因此能够为 CO₂ 驱油提供基础数据。

panel on climate change [J]. **Weather**, 2002, **57**(8):267-269.

[2] Brewer P G. Progress in direct experiments on the ocean disposal of fossil fuel CO₂[C] // **Paper for the First National Conference on Carbon Sequestration**. Washington D C:[s n], 2001.

[3] Anderson S, Newell R. Prospects for carbon capture and storage technologies [J]. **Environment and Resources**, 2004, **29**:109-142.

[4] Martin B, Fayers F J, Franklin M O J. Carbon dioxide in enhanced oil recovery [J]. **Energy Conversion and Management**, 1993, **34**(9-11):1197-1204.

[5] 彭璇,张勤学,成璇,等. 二氧化碳/甲烷/氮气二元混合物在有序介孔碳材料 CMK-3 中的吸附和分离[J]. 物理化学学报, 2011, **27**(9):2065-2071. PENG Xuan, ZHANG Qin-xue, CHENG Xuan, et al. Adsorption and separation of CO₂/CH₄/N₂ binary mixtures in an ordered mesoporous carbon material CMK-3[J]. **Acta Physico-Chimica Sinica**, 2011, **27**(9):2065-2071. (in Chinese)

[6] 韩培慧,姜言里,张景存. 大庆油田二氧化碳驱油最

- 小混相压力预测[J]. 油田化学, 1989(4):309-316.
HAN Pei-hui, JIANG Yan-li, ZHANG Jing-cun. Prediction of CO₂ minimum miscibility pressure for Daqing Petroleum [J]. **Oilfield Chemistry**, 1989(4):309-316. (in Chinese)
- [7] Byung I L, Michael G K. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states [J]. **AIChE Journal**, 1975, **21**(3):510-527.
- [8] 朱宁军,宋永臣,张毅,等. 地质封存中 CO₂ 溶解度的测量与模型研究进展[J]. 环境科学与技术, 2011, **34**(3):162-166.
ZHU Ning-jun, SONG Yong-chen, ZHANG Yi, *et al.* Progress in measurement and model on solubility of CO₂ under geological sequestration conditions[J]. **Environmental Science & Technology**, 2011, **34**(3):162-166. (in Chinese)
- [9] Cullick A S, Mathis M L. Densities and viscosities of mixtures of carbon dioxide and n-decane from 310 to 403 K and 7 to 30 MPa [J]. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 1984, **29**(4):393-396.
- [10] Bessi res D, Saint-Guirons H, Daridon J L. Volumetric behavior of decane + carbon dioxide at high pressures. Measurement and calculation [J]. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 2001, **46**(5):1136-1139.
- [11] Z niga-Moreno A, Galicia-Luna L A. Compressed liquid densities and excess volumes for the binary system CO₂ + N, N-dimethylformamide (DMF) from (313 to 363) K and pressures up to 25 MPa [J]. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 2005, **50**(4):1224-1233.
- [12] 姚明林,陈先中,张争. 超声波液体密度传感器[J]. 传感器技术, 2005(5):57-60.
YAO Ming-lin, CHEN Xian-zhong, ZHANG Zheng. Ultrasonic liquid density sensor [J]. **Journal of Transducer Technology**, 2005(5):57-60. (in Chinese)
- [13] Padua A A H, Fareleira J M N A, Calado J C G, *et al.* Electromechanical model for vibrating-wire instruments [J]. **Review of Scientific Instruments**, 1998, **69**(6):2392-2399.
- [14] Wagner W, Kleinrahm R. Densimeters for very accurate density measurements of fluids over large ranges of temperature, pressure, and density [J]. **Metrologia**, 2004, **41**:S24-S39.
- [15] SONG Y C, CHEN B X, Nishio M, *et al.* The study on density change of carbon dioxide seawater solution at high pressure and low temperature [J]. **Energy**, 2005, **30**(11-12):2298-2307.
- [16] ZHANG Yi, CHANG Fei, SONG Yong-chen, *et al.* Density of CO₂ + brine solution from Tianjin Reservoir under sequestration conditions [J]. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 2011, **56**(3):565-573.

Study of density properties of supercritical CO₂-decane solution using magnetic suspension balance

ZHAN Yang-chun, ZHANG Yi, ZHAO Jia-fei, SONG Yong-chen*,
YANG Ming-jun, JIAN Wei-wei, SHEN Yong, CHANG Fei

(Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The capacity of supercritical carbon dioxide (sc-CO₂) to dissolve crude-oil is mainly determined by the density of supercritical fluid. Using decane instead of crude-oil, magnetic suspension balance (MSB) is applied to the measurement of CO₂-decane solution density of different CO₂ mass fractions (0, 8%, 20%, 43%, 67%) at different temperatures (313-353 K) and pressures (12-18 MPa). And the effects of the three parameters on CO₂-decane solution density are analyzed. The experimental results show that the CO₂-decane solution density increases with the pressure increasing and decreases with the temperature increasing at the certain CO₂ mass fraction. The CO₂ mass fraction plays a decisive role in CO₂-decane solution properties. During CO₂ flooding processes, CO₂ injection rate has a relative effective region. In addition, the optimal region of CO₂ injection rate is determined by the reservoir temperature and pressure.

Key words: carbon dioxide; decane; density; magnetic suspension balance (MSB)