

7. Чернов А.А. и др. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 411 с.
8. Bishnoi, P.R., Natarajan, V., Kalogerakis, N. A unified description of the kinetics of hydrate nucleation, growth, and decomposition // Ann. NY Acad. Sci. V. 715. 1994. P. 311-321.
9. Истомин В.А., Якушев В.С. Исследования газовых гидратов в России // Газовая промышленность. 2001. № 6. С. 49-53.
10. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник: Совр. школа. 2005. 607 с.
11. Гройсман А.Г. Теплофизические свойства газовых гидратов. Новосибирск: Наука, 1985. 184 с.

**Юрий Вавилович ПАХАРУКОВ** —  
профессор кафедры механики многофазных систем,  
доктор физико-математических наук

**Геннадий Викторович БАХМАТ** —  
профессор кафедры механики многофазных систем,  
кандидат технических наук  
gennadiy.bakhmat@gmail.com

Тюменский государственный университет

УДК 621.928.37

## **ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВИХРЕВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМ**

## **PHYSICS-MATHEMATICAL MODELLING OF SWIRLING DEVISION OF MULTIPHASE SYSTEM**

**АННОТАЦИЯ.** Показано, что изменение сжимаемости в газонасыщенной жидкости в результате закрутки потока делает систему неустойчивой за счет перевода в область, близкую к спинодали. Процесс дегазации при этом является результатом выхода системы в область неустойчивости и проявляется как фазовый переход первого рода.

**SUMMARY.** The article shows that changing the pressing in gas-saturated liquid as a result of the flow swirling makes the system unstable because of transfer to the field close to spinodal. The process of degassing at this time is the result of system's entering the field of instability and is manifested as a phase transfer of the first type.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА.** Дегазация, вихревой поток, неустойчивость жидкость газ, диспергированность.

**KEY WORDS.** Degassing, vortex flow, instability of liquid gas, dispersion.

В настоящее время сокращение потерь жидкой фазы решается путем применения многоступенчатых методов дегазации с обязательным плавным изменением давления в широком диапазоне. Использование объемных гравитационных трапов-газосепараторов позволяет частично решать эти задачи. Однако низкая скорость движения газа, невысокая степень дегазации в объемных трапах делают эти методы малоэффективными.

В существующих в настоящее время конструкциях гидроциклонов для дегазации нефти отделение свободного газа происходит в основном за счет сил гравитации, а центробежные силы используются недостаточно эффективно.

Технологии вихревого разделения многофазных углеводородных смесей в вихревых камерах позволяют за счет оптимального использования энергии потока значительно увеличить производительность оборудования, снизить

его металлоемкость и стоимость, повысить качество обработки продукции нефтегазовых скважин.

Следует отметить, что гидроциклоны тоже обладают рядом достоинств, присущих вихревым камерам, — это низкая металлоемкость, малые габариты, простота конструкции, долговечность и т. д. Поэтому перечисленные недостатки по сравнению с вихревыми камерами требуют изучения механизма дегазации, разработки теории аналитического расчета технологических параметров работы и размеров новой конструкции вихревого аппарата, позволяющих более эффективно реализовывать все преимущества вихревого движения как технологического приема, обеспечивающего более полную дегазацию нефти и конденсата [1].

На ее основе должна быть создана принципиально новая технология получения легких углеводородов на стадии подготовки нефти и конденсата к транспортировке или глубокой переработке.

Однако до сих пор неясен механизм фазового разделения, выяснение которого необходимо начинать с рассмотрения условия термодинамической устойчивости.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \leq 0 \quad (1)$$

В состоянии безразличного равновесия градиент давления:

$$\frac{\partial P(V,T)}{\partial r} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T \frac{\partial T}{\partial r} + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \frac{\partial V}{\partial r} = 0 \quad (2)$$

Из-за того, что  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$  ничего нельзя сказать о распределении плотности по объему:

$$\bar{\varphi}(\bar{\rho}) = \bar{\rho} \frac{\varphi_{\Gamma} - \varphi_{\ell}}{\rho_{\Gamma} - \rho_{\ell}} + \frac{\rho_{\Gamma} \varphi_{\ell} - \rho_{\ell} \varphi_{\Gamma}}{\rho_{\Gamma} - \rho_{\ell}} \quad (3)$$

Введем параметр  $\nu$ ,  $1 \geq \nu \geq 0$ , и получим:

$$\varphi(\nu) = \nu \varphi_{\Gamma} + (1 - \nu) \varphi_{\ell} \quad (4)$$

Средняя свободная энергия системы является функцией параметра, а не плотности.

В интервале  $\rho_z \leq \bar{\rho} \leq \rho_l$  однофазное распределение свободной энергии не зависит от локального распределения плотности, устойчивость метастабильного состояния можно рассматривать через анализ среднеквадратичных флуктуаций плотности.

$$\frac{\langle \Delta \rho^2 \rangle}{\rho^2} = \frac{kT}{V_c} \left| \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right| \rightarrow 0 \quad (5)$$

$$f(V) \sim \exp \left[ -\frac{N(\Delta V)^2}{kT \rho / (\partial V / \partial P)_T} \right], \quad (6)$$

где  $V_c$  — критический объем зародыша в материнской фазе.

Если в системе  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$  будет увеличиваться быстрее чем  $V_c$ , то

$$\frac{\langle \Delta \rho^2 \rangle}{\rho^2} \rightarrow \text{к конечному числу.} \quad (7)$$

Для метастабильного состояния можно произвести оценку вероятности флуктуации в объеме  $f(\Delta V)$ .

$$f(\Delta V) \sim \exp\left(-\frac{W_c}{kT}\right), \quad (7)$$

где  $W_c$  — барьер зародышеобразования.

$$W_c \sim [(\Delta V)^2 / (\partial P / \partial V)_T] \quad (8)$$

более точно это выражение можно записать с учетом условия нормировки

$$f = \left(\frac{V}{2\pi V_0 \beta^* kT}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{V_0 \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)^2 P}{2kT \beta^*}\right] \quad (9)$$

Для  $PV_0 \gg kT$ ,  $P=0,1$  МПа,  $\beta^* \sim 10^3$ ,

$$\frac{PV_0 \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)^2}{2kT \beta^*} \sim 10^{28} \mu^{-3} \cdot V_0, \quad (10)$$

Зарождение новой фазы должно происходить в малом объеме. Из условия равновесия двух фаз:

$$R_c = \frac{2\sigma}{(\Delta\varphi/V)} \quad R_c = 2\sigma / |\bar{P} - P'| \quad (11)$$

$$W_c = 16\pi\sigma^3 / \left|3(\bar{P} - P')^2\right| \quad (12)$$

Частота зародышеобразования:

$$\tau = hA \exp\left(-\frac{W_c}{kT}\right) \quad (13)$$

где  $A \sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ,  $h \sim 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ,  $V \sim 10^{-6} \text{ м}^3$ ,  $\tau_0 \sim \frac{1}{\tau} V > 1$  сек.

Однако при таком подходе время появления зародыша требует значительно большего времени дегазации, что не соответствует экспериментальным результатам [1]. Следовательно, необходимо рассматривать иной подход.

**Однофазный подход.** Если считать, что причиной фазового перехода является потеря устойчивости однородной фазы, то в рамках однофазного подхода нет смысла рассчитывать параметры второй фазы. Дело в том, что исследуемая фаза теряет устойчивость независимо от того, в каком состоянии находится вторая фаза, то есть в равновесии с первой фазой или нет.

Равновесные состояния могут быть только пространственно однородными. Из-за того, что  $(\partial P / \partial V)_T = 0$  и  $\rho_A \leq \bar{\rho} \leq \rho_B$ . Для свободной энергии:

$$F(\bar{\rho}) = F(\rho_\Gamma) - P(V - V_\Gamma) \quad (14)$$

$$P = \frac{F(\rho_{\Gamma}) - F(\rho_{\Gamma})}{V_{\Gamma} - V_{\Gamma}} \quad (15)$$

Подставив выражение (15) в (14) и перейдя к средней свободной энергии по объему  $\varphi = F/V$ , получим выражение (3). Следовательно, свободная энергия действительно является функцией одного параметра.

Таким образом, устойчивые системы являются пространственно однофазными, в которых условие безразличного равновесия определяется параметром. Для выбранного параметра можно выделить интервал плотности  $\rho_A \lesssim \rho \lesssim \rho_B$ , внутри которого параметр не будет зависеть от локальной плотности данной фазы, тогда как при  $\rho < \rho_A$  и  $\rho > \rho_B$  параметр является функцией локальной плотности  $\rho$ . Следовательно, в интервале  $\rho_A \lesssim \rho \lesssim \rho_B$  параметр, как функция плотности, будет не определен. Производная параметра (А)  $\partial A / \partial \rho$  будет иметь разрыв на границах двухфазного состояния. Следовательно, изменяя параметр (А), мы можем перевести систему в область неустойчивости  $\rho_A \lesssim \rho \lesssim \rho_B$  из области устойчивости  $\rho_A$  или  $\rho_B$ .

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма и выделена область, отделяющая устойчивые состояния  $\rho_A$  и  $\rho_B$  от неустойчивого.

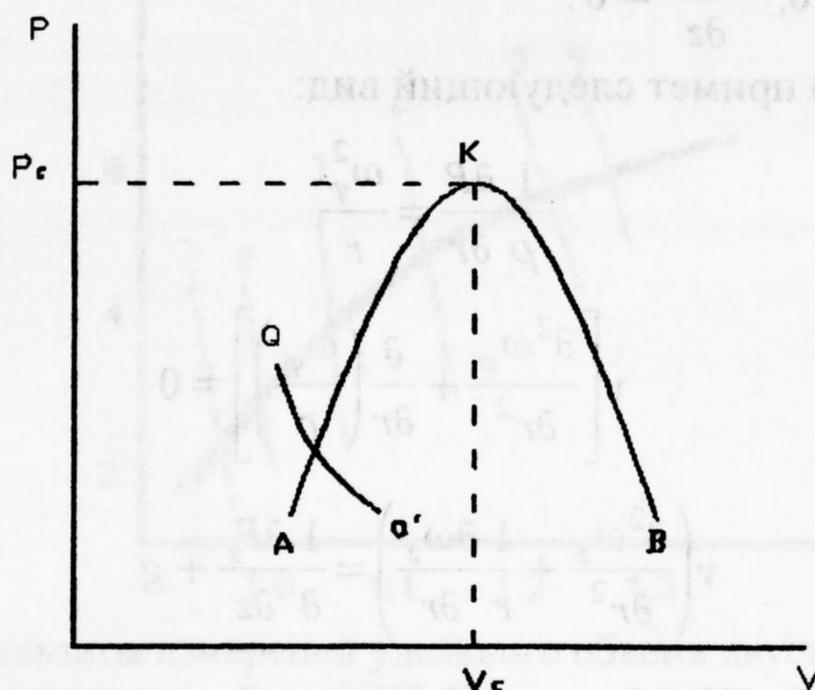


Рис. 1. Фазовая диаграмма и изменение сжимаемости (QQ'): АКВ — линия бинодали; К — критическая точка;  $P_c$  — критическое давление; QQ' — изотерма

**Распределение давления внутри вихревой камеры.** Известно, что фазовый переход первого рода в жидкости сопровождается скачком объема. Уравнение состояния (P) является функцией объема, следовательно, в качестве управляющего параметра можно выбрать сжимаемость жидкости с растворенным газом. Рассмотрим, как будет выглядеть распределение давления в вихревой камере.

Внутри камеры осуществляется вращательное движение с циркуляцией:

$$2\pi\Gamma = \int_0^{2\pi} r v_{\varphi} d\varphi \quad (16)$$

$$v_{\varphi} = \Gamma / r, \quad v_r = -Q / (2\pi r h) \quad (17)$$

Линии тока определяются выражениями:

$$dr / v_r = r d\varphi / v_{\varphi} \quad (18)$$

$$r = r_0 \exp[-Q(\varphi - c) / 2\pi\Gamma h] \quad (19)$$

Мы можем записать систему уравнений в цилиндрических координатах:

$$\begin{aligned} \omega_r \frac{\partial \omega_r}{\partial r} + \omega_z \frac{\partial \omega_z}{\partial z} - \frac{\omega_\varphi^2}{r} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial r} + \nu \left( \frac{\partial^2 \omega_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \omega_r}{\partial r} + \frac{\partial^2 \omega_z}{\partial z^2} \right) \\ \omega_r \frac{\partial \omega_\varphi}{\partial r} + \frac{\omega_r \omega_\varphi}{r} + \omega_z \frac{\partial \omega_\varphi}{\partial z} &= \nu \left( \frac{\partial^2 \omega_\varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \omega_\varphi}{\partial r} - \frac{\omega_\varphi}{r^2} + \frac{\partial^2 \omega_\varphi}{\partial z^2} \right) \\ \omega_r \frac{\partial \omega_z}{\partial r} + \omega_z \frac{\partial \omega_z}{\partial z} &= -g - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + \nu \left( \frac{\partial^2 \omega_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \omega_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 \omega_z}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial \omega_r}{\partial r} + \frac{\partial \omega_z}{\partial z} + \frac{\omega_z}{r} &= 0 \end{aligned} \quad (20)$$

1) будем считать движение плоским и потенциальным;

2) течение в направлении Z пренебрегаем;

$$3) \omega_r = 0, \quad \frac{\partial \omega_z}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial \omega_\varphi}{\partial z} = 0.$$

В результате (20) примет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial r} &= \frac{\omega_\varphi^2}{r} \\ \nu \left[ \frac{\partial^2 \omega_\varphi}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\omega_\varphi}{r} \right) \right] &= 0 \\ \nu \left( \frac{\partial^2 \omega_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \omega_z}{\partial r} \right) &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + g \end{aligned} \quad (21)$$

Поскольку  $\omega_\varphi = \omega r$ , то

$$\omega = \frac{c_1}{2} + \frac{c_2}{r^2} \quad (22)$$

При  $\omega=0$  и  $r=a$ ,  $c_1 = -2 \frac{c_2}{a^2}$  выражение (22) преобразуется:

$$\omega = c_2 \left( \frac{1}{r^2} - \frac{1}{a^2} \right) \quad (23)$$

Из распределения скоростей можно получить соотношение для давления:

$$dP = \rho \omega_\varphi^2 \frac{dr}{r} + \left[ \nu \left( \frac{\partial^2 \omega_z}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial \omega_z}{\partial r} \right) - g \right] dz \quad (24)$$

Выделяя условия, ограничивающие  $\omega_z$  и ее производные из исследуемой ранее зависимости  $\omega_z = \sqrt{\omega \nu} B(z)$  [2], можно получить приближенное уравнение:

$$P = P_0 + \rho \left( \frac{c_2}{a} \right)^2 \left( \frac{\bar{r}^2}{2} - 2 \ln \bar{r} - \frac{1}{2\bar{r}^2} \right) + \rho g h (1 - \bar{z}) \quad (25)$$

где  $\bar{r} = r/a$ ;  $\bar{z} = z/h$ ;  $r/a=1$ ;  $z/h=1$ ;  $P=P_0$ .

Определяя  $\bar{r} = V^{-1/3}$  из  $P(V)$  можно вычислить сжимаемость:

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{1}{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)} \quad (26)$$

Сжимаемость оказывается возрастающей функцией.

$$R_c = 2\sigma\rho / [(|\bar{P} - P'|)(\Delta\rho)], \quad (27)$$

В этом уравнении разность давлений  $|\bar{P} - P'|$  можно заменить на разность давлений  $(P_s - \bar{P})$ , где  $P'$  — давление внутри зародыша;  $P_s$  — давление на бинадали;  $\bar{P}$  — необходимое среднее давление в среде.

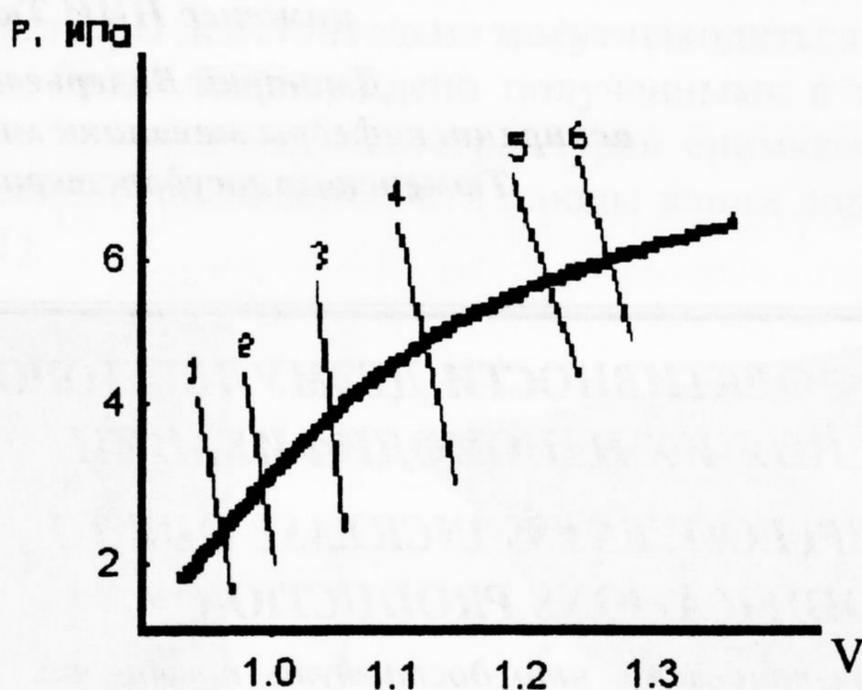


Рис. 2. Результаты измерений удельного объема двуокиси углерода с заходом в неустойчивую область [3]. Сплошной (жирной) линией отмечена линия бинадали. Тонкие линии соответствуют изотермам

$T_1=248,96$  К;  $T_3=259,11$  К;  $T_5=270,49$  К;  $T_6=281,17$  К;  $T_8=289,22$  К;  $T_9=291,89$  К;

В рамках приближения  $d/R_0 \leq 1$ , ( $d$  — диаметр молекул,  $R_0$  — радиус действия сил между молекулами) критическое значение зародыша новой фазы (пузырек газа) будет иметь вид:

$$R_c = \frac{9}{2} \frac{\chi^2 R_0 P_c}{(|P_s - \bar{P}|)} \quad (28)$$

Таким образом, изменение сжимаемости в результате циркуляции в системе «жидкость–газ» делает ее неустойчивой за счет перевода в область близкую к спинодали. Процесс дегазации при этом является результатом выхода системы в область неустойчивости и проявляется как фазовый переход первого рода. При использовании энергии вихря значительно повышается эффективность разделения многофазных углеводородных смесей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахмат Г.В., Пахаруков Ю.В., Кабес Е.Н. Разделение газожидкостных смесей в вихревых аппаратах. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2007. 203 с.
2. Славинский В.П. Определение окружных скоростей при истечении жидкости с развитой воронкой: Сб. тр. ВНИИГаз. 1974. Вып. 3.
3. Бойко В.Г., Могель Х.П., Сысоев В.М., Чалый А.В. Особенности метастабильных состояний при фазовых переходах жидкость-пар // УФН. Т. 161. 1991. № 2.

*Людмила Петровна СЕМИХИНА —  
профессор кафедры механики многофазных систем  
Тюменского государственного университета,  
доктор физико-математических наук*

*Александр Григорьевич ПЕРЕКУПКА —  
зам. главного инженера по научно-исследовательской работе  
ОАО «Гипротюменнефтегаз»,  
кандидат физико-математических наук*

*Дарья Владимировна ПЛОТНИКОВА —  
инженер НИИ Тюменьнефтепроект*

*Дмитрий Валерьевич ЖУРАВСКИЙ —  
аспирант кафедры механики многофазных систем  
Тюменского государственного университета  
semihina@mail.ru*

УДК 546.212

## **ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ПУТЕМ ПОЛУЧЕНИЯ ИХ НАНОМОДИФИКАЦИЙ**

## **DEMULSIFIERS EFFECTIVENESS INCREASE DUE TO THEIR NANO-MODIFICATIONS PRODUCTION**

*АННОТАЦИЯ. Установлено, что достигнуть повышения эффективности деэмульгаторов водонефтяных эмульсий можно путем получения их наномодификаций, при которых деэмульгаторы в своих растворах оказываются в состоянии критической эмульсии с размерами частиц порядка 30-100 нм. В этом случае реализуется дополнительный высокоэффективный механизм деэмульгирования.*

*SUMMARY. It is established that the attainment of demulsifiers effectiveness increase in water-oil emulsions is possible due to the production of their nano-modifications, at which demulsifiers are able to critical emulsions with the sizes particles size of about 30 - 100 nm in their solutions. This helps to gain an additional highly effective mechanism of the emulsion-breaking operation.*

*КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Деэмульгаторы, эмульсии водонефтяные, эмульсии критические, наночастицы.*

*KEY WORDS. Demulsifiers, water-oil emulsions, critical emulsions, nanoparticles.*

В настоящее время практически на всех месторождениях получение товарной обезвоженной нефти достигается введением специальных поверхностно-активных реагентов — деэмульгаторов. Поскольку стоимость нефти на мировом рынке снижается при содержании в ней воды более 0,2%, при более 0,5% считается некондиционной и подлежит переработке, то требования к эффективности деэмульгаторов весьма высоки.

Однако до настоящего времени основным условием необходимой эффективности деэмульгаторов считался подбор для нефти конкретных месторож-