

## **ПРОСТАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ОКОЛОКРИТИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ И ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ**

Ю.Ф. Кияченко, В.Э. Поднек  
Институт проблем нефти и газа РАН, Москва  
e-mail: podnek77@gmail.com

Получение надежных экспериментальных данных о фазовом поведении углеводородных (УВ) смесей в окрестности критической точки является актуальной научной и практической задачей. Традиционные методы PVT-измерений предполагают громоздкие, сложные и малопроизводительные установки, не обеспечивающие необходимой точности в критической области из-за низкого качества термостатирования. Оптические методы, основанные на измерениях интегрального и динамического рассеяния света, являются традиционными при исследовании критических явлений [1], обеспечивая высокий уровень точности данных. Широкое применение этих методов сдерживается отсутствием подходящих оптических ячеек. Причина этого – достаточно высокие давления порядка 40 МПа, характерные для практически интересных УВ газоконденсатных систем, требующие специальную конструкцию оптических окон. Обычная конструкция оптической ячейки высокого давления предполагает наличие двух, трех или более оптических окон, изготовленных из какого-либо прочного оптического материала, обычно лейкосапфира [2, 3]. Ячейка с многими окнами неизбежно становится тяжелой и громоздкой, вызывая те же проблемы низкой точности поддержания температуры, что и ячейки PVT-установок.

Нами была разработана оптическая ячейка, специально приспособленная для исследования УВ-флюидов в околокритической области. Предварительные исследования, проведенные с использованием манометрического пресса МП-60, показали, что разрушение толстостенной тянущей трубки из плавленого кварца оптического качества внешним диаметром 12 мм и толщиной стенки 3,5 мм происходит при давлении более 60 МПа. Это согласуется с литературными данными [4 – 6] для прочностных характеристик плавленого кварца. Полученный результат позволил реализовать геометрию ячейки с цилиндрическим окном, что значительно упростило ее конструкцию, позволило сделать ее компактной и легкой. Цилиндрическая конструкция ячейки хорошо согласуется с системами прецизионного термостатирования и позволяет уменьшить число уплотнений.

При конструировании ячейки мы исходили из следующих соображений.

Ячейка должна работать в диапазоне температур 273...393 К (0...120 °С) при давлениях до 40 МПа.

Объем ячейки должен быть выбран из компромиссных соображений. Для минимизации эффекта многократного рассеяния при исследовании критической опалесценции, неизбежно возникающей в окрестности критической точки, оптический путь в ячейке должен быть минимальным, желательно не более 10 мм. В то же время объем ячейки должен быть достаточно большим, желательно не менее 3 см<sup>3</sup>, чтобы обеспечить необходимую точность определения массы и плотности образца. Суммарная масса ячейки с образцом не должна превышать 300 г, чтобы при ее взвешивании можно было пользоваться аналитическими весами с разрешением 0,1 мг.

Для изучения фазового распада при переходе из однородного состояния образца в двухфазную область ячейка должна допускать визуальный / видео контроль указанного процесса. Разумеется, что качество оптических поверхностей должно быть таким, чтобы сводить к минимуму паразитное рассеяние от них ввиду малости коэффициента рассеяния флюидов вдали от критической точки. Применяемые в конструкции материалы должны обеспечивать необходимую коррозионную и химическую стойкость по отношению к исследуемым околокритическим флюидам.

Разработанная нами оптическая ячейка, удовлетворяющая перечисленным выше требованиям представлена на рис. 1.

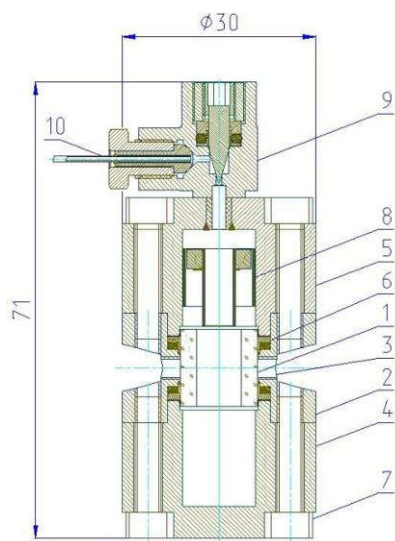


Рис. 1. Оптическая ячейка высокого давления: слева – конструкция; справа – внешний вид

Основу ячейки составляет толстостенный цилиндр (1) с внутренним диаметром 7 мм и внешним 12 мм, изготовленный из тянутой трубки плавленого кварца оптического качества. Для сохранения прочности мы не обрабатывали боковую поверхность трубки, сохраняя исходную толщину и исходное, достаточно малодефектное, состояние ее поверхности. Паразитное рассеяние на стенках ячейки было незначительным даже на фоне малого рассеяния света образцом вдали от критической точки. Торцевые поверхности трубки были заполированы, фаски скруглены и тоже заполированы.

Относительно небольшое максимальное рабочее давление (40 МПа) позволило выбрать в качестве материала корпуса ячейки широко распространенную нержавеющую сталь 12Х18Н10Т. Корпус ячейки состоит из трех деталей: центральной цилиндрической части (2) и двух фланцев (4), (5). Центральная деталь является механической основой конструкции. Она имеет восемь оптических окон (3), расположенных по кругу через 45°. Симметричное расположение окон сделано как из удобства оптических измерений, так и для равномерного нагружения детали внутренним давлением. Внутренний диаметр центральной детали выбран так, чтобы между ней и кварцевой трубкой был гарантированный зазор порядка 0,1 мм. Это позволяет избежать возможного контакта и повреждения кварцевой детали.

Важная часть ячейки – уплотнение (6). Герметичность ячейки необходима для обеспечения постоянства плотности и состава образца в процессе измерения. Проблема усугубляется относительно малым объемом ячейки (~3 см<sup>3</sup>). Наша задача, исследование УВ-флюидов в околокритической области, делала применение стандартного решения использования O-образных резиновых колец (O-рингов) нежелательным. Даже применение колец из фторкаучуковых резин не гарантировало от диффузионного ухода части исследуемого вещества в объем уплотнителя. Это могло приводить к неконтролируемому изменению плотности и состава образца. При использовании фторопласта, как уплотнителя, возникает другая проблема. Поскольку фторопласт не обладает упругостью при термоциклировании уплотнение ослабевает, и герметичность нарушается. Нами использовано комбинированное фторопласто-резиновое уплотнение, работающее по принципу нескомпенсированных площадей [4]. Основным уплотняющим элементом является фторопластовое кольцо. Оно имеет две уплотняющие поверхности: цилиндрическую, обеспечивающую уплотнение кварцевого цилиндра, и плоскую, уплотняющую поверхность фланца. Резиновое кольцо не является уплотняющим

элементом, а аккумулирует упругую энергию, обеспечивая постоянное прижатие фторопластового элемента к соответствующим поверхностям. Такая конструкция позволяет сохранять герметичность уплотнения при взаимных деформациях элементов ячейки, сделанных из разнородных материалов в рабочем диапазоне давлений и температур.

Для увеличения надежности уплотнения между фторопластовой деталью и фланцем закладывается индиевое кольцо. При сборке ячейки индий раздавливается и заполняет мелкие щели между уплотняемыми деталями. Это также полностью снимает проблему ухода компонентов диффузионным способом, поскольку индий является диффузионным барьером для исследуемых флюидов.

Для предотвращения выдавливания фторопласта в щель между кварцевым цилиндром и центральной стальной деталью в зазор под фторопластовую деталь закладывается антиэкструзионное кольцо [4] из отожженной меди. Детали ячейки стягиваются восьмью винтами М4 (7) – по четыре с каждой стороны.

Для однозначной установки в термостат ячейка имеет вертикальную шлицевую канавку на боковой поверхности нижнего фланца. Предполагается, что в термостате устанавливается штифт, входящий в эту канавку. Такая конструкция позволяет ячейке свободно двигаться в термостате в вертикальном направлении, и препятствует ее повороту вокруг оси.

Важным является вопрос установления равновесия образца в ячейке. Оценка времен, необходимых для приведения исходно неоднородной УВ-смеси в равновесное, однородное состояние диффузионным способом, дает нереально большие значения  $10^6 \div 10^7$  с (порядка года). Для решения этой проблемы ячейка снабжена магнитной мешалкой (8), которая располагается в полости верхнего фланца. Мешалка представляет собой поршнеобразную конструкцию из тонкостенной нержавеющей стали, с заделанным в нее кольцеобразным самарий-кобальтовым магнитом, сохраняющим свои магнитные свойства в рабочем интервале температур. Мешалка приводится в движение внешним магнитом или соленоидом. Поршень имеет центральное отверстие в виде трубки. При резком движении мешалки вверх этим отверстием формируется струя, достигающая дна ячейки. При  $10 \div 20$  движениях мешалки происходит полное перемешивание смеси. Мешалка позволяет не только быстро добиться однородности состава, но и ускорить процесс установления теплового равновесия и образце.

Для заполнения ячейка снабжена встроенным игольчатым вентиляем (1). Вентиль имеет небольшие габариты и массу. Корпус вентиля изготовлен из той же нержавеющей стали, что корпус ячейки. Игла вентиля составная, запорная часть (собственно, игла) сделана из стали Р6М5, закаленной и отшлифованной. Резьбовая часть с внутренним шестигранником сделана из нержавеющей стали. Игла собрана с помощью лазерной сварки. Уплотнение иглы, также как и уплотнение ячейки, комбинированное, фторопласто-резиновое. Соединение с системой заполнения осуществляется с помощью уплотнения металл-металл стандартной конфигурации сфера – внутренний конус [3]. Вентиль вварен в верхний фланец ячейки лазерной сваркой.

После сборки ячейка проверяется на герметичность. Сначала ячейка вакуумируется, а затем опрессовывается с помощью метана под давлением около 40 МПа. Собранная ячейка взвешивается в откачанном состоянии на аналитических весах Sartorius BP 301S с разрешением 0,1 мг. Объем ячейки определяется заполнением пентаном. Ячейка заполняется при комнатной температуре, затем выдерживается в термостате при 30 °С при приоткрытой игле вентиля в течение получаса, после чего вентиль закрывается, и ячейка взвешивается. Погрешность определения объема ячейки составляет около 0,01 см<sup>3</sup>, или 0,3% (табл. 1).

*Таблица 1*

#### **Технические параметры оптической ячейки**

Параметр	Значение
Рабочая температура	273...393 К (0...120 °С)
Рабочее давление	0...40 МПа
Объем ячейки	3.2 см <sup>3</sup>
Длина оптического пути в ячейке	7 мм
Масса пустой ячейки	245 г
Материалы	Нержавеющая сталь, плавленый кварц

Заполнение ячейки УВ-смесью осуществляется на специальном стенде. Система откачивается, а затем ячейка заполняется из баллона предварительно подготовленным образцом. Получение требуемой плотности образца в ячейке достигается подбором температур ячейки и баллона. При этом контролируется, чтобы образец в баллоне находился в однофазном состоянии. После этого ячейка взвешивается, и вычисляется полученная плотность. Как правило, начальное заполнение ячейки производится до

величины плотности, несколько превышающую требуемую. Затем, последовательными выпусками (при контроле однофазности смеси в ячейке) получают требуемые для исследования плотности. Выпуски осуществляются в калиброванные емкости малого объема. Минимальное количество образца, которое можно контролируемо выпустить из ячейки, составляет 0,3 % от заполнения. Таким образом, можно организовать серию измерений при последовательно уменьшающихся плотностях, охватывающих требуемый для исследования диапазон температур и плотностей.

С помощью разработанных ячеек произведен комплекс исследований модельных УВ-смесей. Измерения проводились на серийной установке Photocor Complex [7], укомплектованной двухконтурным термостатом повышенной точности. Пример результатов исследований околокритического поведения смеси метан – пропан – пентан представлен на рис. 2.

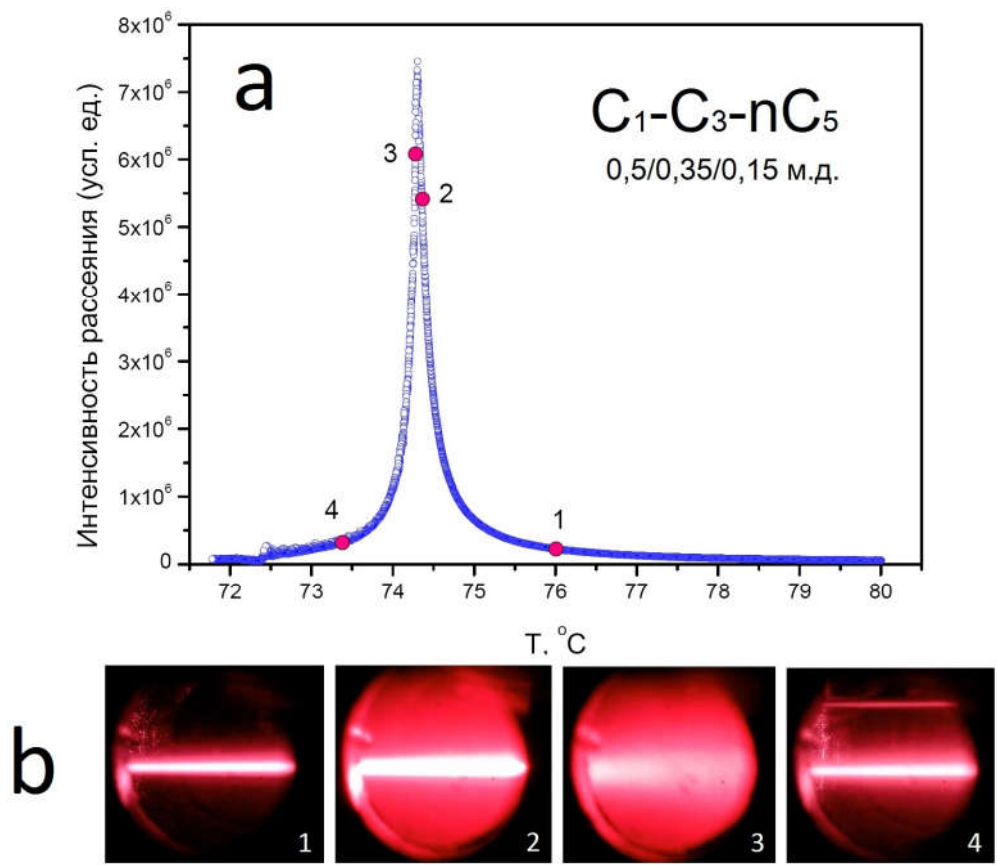


Рис. 2 Температурная зависимость интенсивности рассеянного света смесью метан – пропан – пентан на изохоре, близкой к критической. Максимальное давление в ячейке составляло около 11 МПа (а). Скриншоты видеофиксации фазового состояния смеси в ячейке в точках, выделенных красным цветом. На 4-м снимке виден мениск, разделяющий газовую и жидкую фазы (b)

Проведенные исследования показали, что разработанная нами ячейка вполне удовлетворяет сформулированным выше условиям. Ячейка легка в обслуживании, ее конструкция не содержит дорогих материалов, а при ее изготовлении используются традиционные технологии. Конструкция удобна для модификаций и модернизаций. Ячейка может использоваться для оптических исследований в других областях.

Авторы признательны И.А. Бурцеву, А.М. Ланцову, С.В. Гавришу и В.Ю. Кустову за техническое содействие, а также И.К. Юдину за полезное обсуждение.

*Статья написана в рамках выполнения Государственного задания в сфере научной деятельности на 2017 г.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.
2. BGS High pressure optical cell. URL: <http://www.bgs.ac.uk/scienceFacilities/laboratories/research/hydrothermal.html>. (Дата обращения: 13.12.2017).
3. ISS High Pressure Cell System. URL: <http://www.bgs.ac.uk/scienceFacilities/laboratories/research/hydrothermal.html>. (Дата обращения: 13.12.2017).
4. *Циклис Д.С.* Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. Изд. 4-е, пер. и доп. М.: Химия, 1976. 432 с.
5. *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: справочник. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1973. - Т. 1 : Стеклообразный кремнезем и двухкомпонентные силикатные системы.
6. Механическая прочность кварцевого стекла – Справочник химика 21. URL: <http://chem21.info/info/501562/> (Дата обращения: 13.12.2017).
7. Сайт компании «Фотокор». URL: <https://www.photocor.ru/> (Дата обращения: 13.12.2017).