

纳米流体在原油加热系统中的定量实验研究

常小虎¹, 赵毅¹, 郝芸^{2*}, 徐梦瑶¹, 姚丽蓉¹

(1. 中国石油化工股份有限公司西北油田分公司, 中国石化缝洞型油藏提高采收率重点实验室, 新疆乌鲁木齐830011; 2. 西安石油大学机械工程学院, 陕西西安710065)

摘要:塔河油田稠油集输多采用加热输送方式, 传统水套加热炉加热传热过程效率欠佳, 造成不必要的能源消耗, 为此, 将传热性能优良的纳米流体引入到原油加热输送系统中。结果表明, 纳米颗粒均匀悬浮于基液之中, 且不发生颗粒的团聚, 充分利用纳米颗粒的微尺度效应特征, 提高了纳米流体在原油加热系统中传热性能。同时, 从分散剂浓度、分散剂种类、超声功率、超声时间及颗粒添加量方面对纳米流体稳定性影响进行了定量研究, 氧化铝纳米流体分散剂的类型宜选用0.06% SHP分散剂, 二氧化硅和二氧化钛纳米流体宜选用0.125% CTAB; 超声功率在375~450 W之间时, 颗粒的分散性最优; 超声时间增长, 超声能量足以抵抗颗粒团聚的静电吸引力, 颗粒的分散效果得到改善; 颗粒质量分数不得超过0.75%。塔河油田原油输送系统使用纳米流体, 热能利用率提高了16.8%。

关键词: 纳米流体; 制备; 稳定性; 实验研究

中图分类号: TE866+.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)06-0160-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.06.033

Quantitative experimental research on nanofluid in heating system of crude oil

CHANG Xiao-hu¹, ZHAO Yi¹, HAO Yun^{2*}, XU Meng-yao¹, YAO Li-rong¹

(1. Sinopec Key Laboratory of Enhanced Recovery for Fracture-cave Oil Reservoir, Sinopec Northwest Oil Field Company, Urumqi 830011, China; 2. Mechanical Engineering College, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: Heavy oil from Tahe Oilfield has mostly been gathered and transferred by heating transportation way. The traditional water jacket heating furnace is inefficient in the processes of heating and heat transfer, resulting in unnecessary energy consumption. Therefore, nanofluid, as a medium with excellent heat transfer performance, is used in the heating system of crude oil, aiming at providing a new direction for improving heat gathering and transportation efficiency. It is very significant for micro-scale effect of nanoparticles and the heat transfer performance of nanofluids to obtain uniformly suspended and distributed nanofluid without particles agglomeration. The impacts of the mass fraction and type of dispersant, ultrasonic power and time, and the adding amount of particles on the stability of nanofluids are quantitatively studied. As for alumina nanofluid, 0.06% SHP dispersant shall be the suitable one. And 0.125% CTAB is suitable for silica and titanium dioxide nanofluids. The dispersibility of particles will be the best when the ultrasonic power is between 375 W and 450 W. With the extension of ultrasonic time, ultrasonic energy is enough to resist the electrostatic attraction of particles agglomeration, and good dispersion effect of particles can be obtained. Particle concentration shall not surpass 0.75%. With the use of nanofluids in the crude oil transportation system of Tahe Oilfield, the utilization rate of thermal energy has been increased by 16.8%.

Key words: nanofluid; preparation; stability; experimental research

塔河油田稠油中富含胶质、沥青质, 具有黏度高、密度大、凝固点低等特点, 原油集输多采用加热输送方式。而传统水套加热炉是通过燃气热量传导至水, 再由水传热至原油, 传热过程效率欠佳, 增加系统加热能耗, 造成不必要的能源消耗。对塔河油田的联合站和计转站集输系统的能源利用率进行调研发现, 各站场能源体系中, 热能平均利用率为

69.6%^[1]。

新型工质——纳米流体的应用得到了国内外专家学者的关注^[2]。其通过一定的手段将一定比例的纳米金属或非金属氧化物颗粒分散在液体中, 形成导热系数高的新型传热工质。从微观角度上看, 纳米流体是一个液固两相体系, 纳米颗粒与周围液体分子、颗粒与颗粒之间存在着互相作用(布朗力、

收稿日期: 2019-08-03; 修回日期: 2020-04-15

基金项目: 中国石化科技重大专项(P18022)

作者简介: 常小虎(1986-), 男, 本科, 助理研究员, 主要从事油气田地面规划及相关技术研究, scnoop@163.com; 郝芸(1982-), 女, 博士, 讲师, 主要从事原油集输及新能源技术方面的研究, 通讯联系人, yhao@xsyu.edu.cn。

范德瓦尔斯力、排斥力等),还有可能存在外场(如重力场等)对颗粒的作用力。在这些作用力或作用势的影响下,纳米颗粒在基液中不断地进行运动。颗粒粒径越小,颗粒的运动速度就越快,颗粒与周围基液之间能量交换传递的频率越快,从而增强了纳米流体的传热能力^[3-4]。

考虑到其传热能力,笔者将纳米流体引入到原油加热输送系统中,研究了主要纳米流体在加热炉用水中的稳定性,这是由于纳米颗粒均匀悬浮于基液之中,且不发生颗粒的团聚,不存在纳米颗粒团聚体,不仅对纳米颗粒的微尺度效应有着至关重要的意义,而且也是保证其传热性能提高的关键所在^[5]。并从分散剂质量分数和种类、超声功率和时间以及颗粒添加量对纳米流体的稳定性影响进行了实验研究。

1 实验介质和纳米流体的制备

1.1 原料性质

1.1.1 纳米颗粒性质

纳米颗粒为常见的氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)和二氧化钛(TiO_2),其具体的物理性质如表1所示。

表1 纳米颗粒物理性质

类型	氧化铝	二氧化硅	二氧化钛
质量分数/%	99.99	99.90	99.99
粒度/nm	20	20	20
熔点/°C	2024	1675	3067
危险性	无	无	无
流动性/[$\text{s} \cdot (50 \text{ g})^{-1}$]	19	无	17.85
松装密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	3.10	0.98	4.30

1.1.2 基液的性质

根据该油田提供的水质检测报告,在去离子水中加入一定量的实验用无机盐,以保证基液的性质更接近于塔河油田水套炉中水质,具体质量浓度如表2所示。

表2 实验用无机盐质量浓度

序号	无机盐类型	质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	氯化钠	208.845
2	碳酸氢钠	111.720
3	硫酸钠	139.870
4	硫酸镁	6.600
5	氯化钙	11.655

1.1.3 化学分散剂性质

根据文献调研,选用十二烷基苯磺酸钠(SDBS,阴离子分散剂)、六偏磷酸钠(SHP,无机电解质)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,阳离子分散剂)、阿拉伯树胶粉(非离子型高分子化合物)4种化学分散剂。

1.2 纳米流体制备

采用两步法制备纳米流体,将纳米颗粒分散于基液中,同时加入一定量的化学分散剂,采用机械搅拌和超声波分散相结合的方法制备纳米流体,并采用沉降法、粒度观测法和Zeta电位法相结合,以获取稳定的纳米流体,制备流程如图1所示。

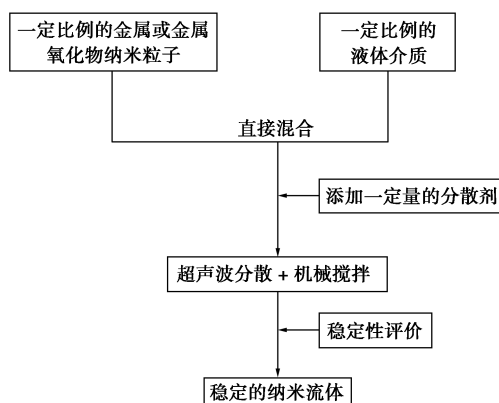


图1 两步法制备纳米流体流程

整个纳米流体制备过程中所用的仪器包括:美国布鲁克海文仪器公司生产的Omni多角度粒度及高灵敏度Zeta电位分析仪、超声波分散仪(Scientz-750F)、机械搅拌器、精度万分之一的上海精美的FA2204电子天平等。

2 纳米流体稳定性实验

考察了分散剂种类和质量分数、超声功率、超声时间及不同颗粒浓度对纳米流体分散性的影响。

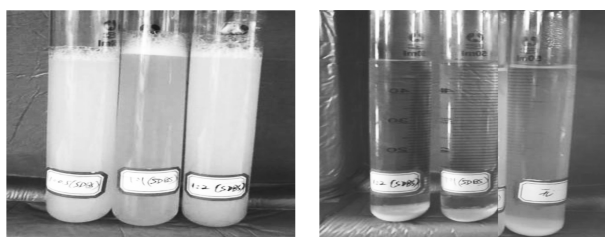
2.1 分散剂质量分数和种类对纳米流体稳定性的影响

为了研究分散剂质量分数和种类对纳米液体稳定性的影响,在保持纳米颗粒质量分数(0.125%)、超声时间(1 h)和超声功率(375 W)不变的情况下,进行纳米流体的稳定性正交性实验。

2.1.1 直观分析

在氧化铝纳米液体中加入十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的质量分数为0.06%和0.25%时,震荡完毕后纳米液体如图2(a)所示。静置1 h后液体出

现了分层现象[如图 2(b) 中左侧 2 支试管所示], 比静置相同时间无分散剂的氧化铝纳米液体[如图 2(b) 中右侧试管所示]的稳定性更差, 与文献[6]中所述的现象基本相同。这是由于基液的 pH 在 8.0~8.5 之间, 阴离子分散剂(SDBS)加速了纳米颗粒的凝聚, 纳米液体处于不稳定状态, 说明这种分散剂不适用于油田水套炉的水环境。



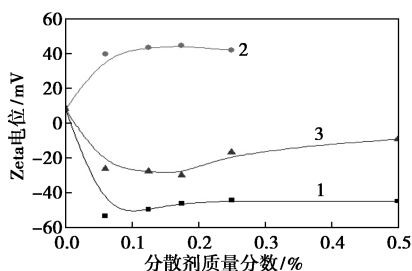
(a) 静置 0 h (b) 静置 1 h

图 2 分散剂对氧化铝纳米液体稳定性的影响

2.1.2 分散剂对纳米液体稳定性的影响研究

(1) 分散剂对氧化铝纳米液体稳定性的影响

氧化铝纳米液体 Zeta 电位随 CTAB、SHP 和阿拉伯树胶粉分散剂质量分数的变化曲线如图 3 所示。



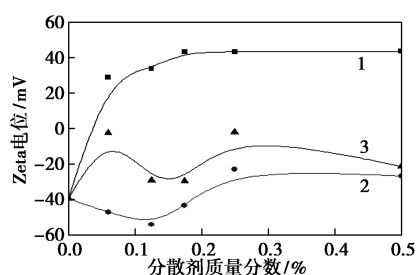
1—SHP; 2—阿拉伯树胶粉; 3—CTAB

图 3 氧化铝纳米液体 Zeta 电位随分散剂质量分数的变化曲线

根据双电层理论, 纳米流体的 Zeta 电位的绝对值越大, 表明纳米流体的稳定性就越好。从图 3 中可以看出, 对于 CTAB 和 SHP 这 2 种分散剂, 随着分散剂质量分数的增大, 氧化铝纳米液体 Zeta 电位的绝对值先增大后减小。当 CTAB 质量分数为 0.25% 时, 逐渐趋于平稳, 也就是分散剂的质量分数对其稳定性的影响减小了。而 SHP 的质量分数为 0.25% 时, 有下降的趋势, 稳定性有变差的趋势。对于阿拉伯树胶粉来说, 纳米流体的稳定性甚至有所下降。

(2) 分散剂对二氧化硅纳米液体稳定性的影响

二氧化硅纳米液体的 Zeta 电位随分散剂质量浓度的变化曲线如图 4 所示。



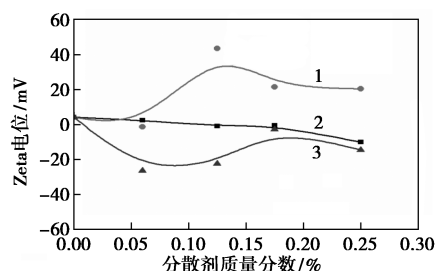
1—SHP; 2—阿拉伯树胶粉; 3—CTAB

图 4 二氧化硅纳米液体 Zeta 电位随分散剂质量分数的变化曲线

从图 4 中可以看出, 加入 SHP 的二氧化硅纳米液体的 Zeta 电位出现 1 个由负值转为正值点, 也就是当质量分数较小时, 其稳定性很不稳定, 需要提高质量分数才能使其稳定。而对于加入 CTAB 的二氧化硅纳米液体, 其稳定性相对来说变化不大, 且不会出现转折点。

(3) 分散剂对二氧化钛纳米液体稳定性的影响

二氧化钛纳米液体 Zeta 电位随 CTAB、SHP 和阿拉伯树胶粉分散剂质量分数的变化曲线如图 5 所示。



1—SHP; 2—阿拉伯树胶粉; 3—CTAB

图 5 二氧化钛纳米液体 Zeta 电位随分散剂质量分数的变化曲线

由图 5 中可以得出, 对于加入 SHP 的二氧化钛纳米液体, 其质量分数小于 0.175% 时, 其 Zeta 电位略有下降, 也就是说其稳定性有变差的趋势; 当质量分数为 0.25% 时, 其稳定性才有所改善。阿拉伯树胶粉质量分数小于 0.125% 的二氧化钛纳米液体的稳定性有一定的改善, 但质量分数大于 0.125% 液体的稳定性有所降低。与阿拉伯树胶粉相比, 当 CTAB 质量分数大于等于 0.125% 时, 其稳定性的改善效果更明显。

2.1.3 分散剂对纳米液体稳定性的影响机理

塔河油田井口水套炉的水介质 pH 在 8.0~8.5 之间, 在这种水质环境下, 分散剂种类和质量分数对纳米颗粒的分散效果都有较大的影响。这主要是加

入电解质(SHP)会增加颗粒表面电荷,双电层厚度增加,这有利于纳米液体的稳定性。同样,加入CTAB会使得双电层之间的静电排斥作用增强,使颗粒达到更好地分散效果。此外,加入适量高分子化合物(阿拉伯树胶粉)后,颗粒的周围吸附一定量的高分子,这时颗粒之间会产生排斥效应,有利于颗粒更好地分散。

针对塔河油田水套炉的水质特点,氧化铝纳米流体分散剂的类型宜选用SHP分散剂,质量分数为0.06%,二氧化硅和二氧化钛纳米流体宜选用CTAB,质量分数为0.125%。

2.2 超声功率和超声时间对纳米液体稳定性影响

超声波分散法中所提供的能量对纳米液体的稳定性具有很大的影响。针对上述3种纳米液体,开展了有关超声功率和超声时间对纳米液体稳定性影响的研究。

2.2.1 超声功率对纳米液体稳定性的影响

以二氧化钛纳米液体为例(见表3),超声功率为300 W时的Zeta电位要比超声功率为450 W的要小,这也验证了前面直观看到的结果,并且受超声波功率的影响比较大,但超声功率由300 W增加375 W,其Zeta电位由0.99 mV增加到43.59 mV。在其他2种纳米液体中也可以得到相同的结论。说明超声功率对纳米粒子的分散效果有较大影响,功率越大,对纳米粒子作用越强,分散效果越明显。但随着功率的增加,纳米液体的温度会升高,颗粒在液体中的布朗运动加剧,这样会出现2种结果:一是在一定范围内,布朗运动使得颗粒不会发生沉降,有利于纳米液体的稳定,如表3中氧化铝纳米流体,超声功率增大器的稳定性越来越好;二是布朗运动会增加颗粒的碰撞几率,这会使得颗粒发生团聚,稳定性出现大幅度下降,如表3中二氧化硅和二氧化钛纳米流体,超声功率加速了颗粒的沉降,不利于纳米液

表3 超声功率对纳米液体稳定性影响

表面分散剂 类型及其 质量分数	超声 功率/ W	Al ₂ O ₃ 纳米 液体 Zeta 电位/mV	SiO ₂ 纳米 液体 Zeta 电位/mV	TiO ₂ 纳米 液体 Zeta 电位/mV
w(六偏磷酸钠)= 0.06%	300	-0.47	—	—
	375	-53.45	—	—
	450	-57.31	—	—
w(十六烷基三甲基 溴化铵)=0.125%	300	—	45.28	0.99
	375	—	-54.09	43.59
	450	—	1.21	2.80

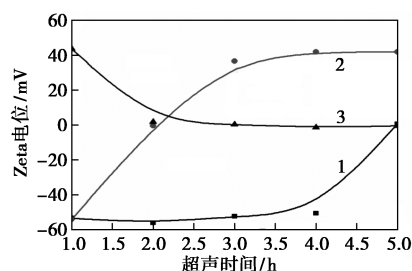
体的稳定。因此,对于不同的颗粒,需要对超声功率进行优化选择,才能保证形成的纳米流体稳定性。此外,还需要对纳米液体进行冷却处理,尽可能避免超声功率对颗粒分散效果造成的影响。

对塔河油田的水套炉的水质环境来说,若选择质量分数为0.25%的氧化铝纳米液体,超声功率在375~450 W之间时,颗粒的分散性最优;而二氧化硅和二氧化钛2种纳米液体的超声功率在375 W左右时,颗粒的分散性最优。

2.2.2 超声时间对纳米液体稳定性的影响

在超声功率一定的情况下,超声时间越长,超声能量也就越大,对纳米液体的稳定性的影响比较大。

纳米液体的Zeta电位随超声时间的变化曲线如图6所示。



1—氧化铝纳米溶液;2—二氧化硅纳米溶液;
3—二氧化钛纳米溶液

图6 二氧化钛纳米液体的Zeta电位随超声时间的变化曲线

从图6中可以看出,氧化铝纳米液体超声时间为1~4 h时,其Zeta电位的绝对值变化不大,也就是说超声时间对其稳定性的影响不大,但当超声时间继续增长,纳米流体的稳定性急剧下降,这是由于颗粒发生絮凝、沉降,颗粒的分散效果变差。二氧化硅纳米液体出现了较大一个转折点,1~3 h时,其稳定性先变差又逐渐得到改善,这是由于超声时间短时,其提供的能量不足以使颗粒较好地分散于基液中,但随着超声时间增长,超声能量足以抵抗颗粒团聚的静电吸引力,颗粒的分散效果就会得到改善。而对于二氧化钛纳米液体则随着超声时间的增大,其稳定性基本不发生变化,说明超声时间对二氧化钛纳米流体分散性的影响很小。

2.3 不同颗粒质量分数下纳米流体的稳定性变化规律

对二氧化硅颗粒质量分数分别为0.1%、0.25%、0.4%、0.5%、0.75%的纳米流体的稳定性进行分析。不同纳米颗粒质量分数下纳米流体的Zeta

电位如图 7 所示。

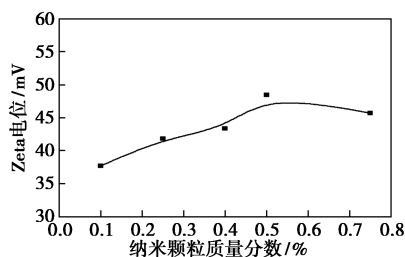


图 7 不同质量分数的二氧化硅纳米流体的 Zeta 电位变化曲线

从图 7 中可以看出,随着二氧化硅质量分数的增加,纳米流体的 Zeta 先增大后下降。也就是说在相同分散剂质量分数、超声功率和超声时间下,随着颗粒质量分数的增加,纳米流体的稳定性保持良好。说明颗粒质量分数的增加并没有使其稳定性立即变差,而是有一定的适应区间。当颗粒质量分数超过 0.75% 后,液体的稳定性开始下降,需要重新调整分散剂质量分数、超声功率和超声时间来保证其稳定性。

3 结论

(1) 分散剂种类及其质量分数对纳米颗粒的分散效果都有较大的影响。对于塔河油田,若采用氧化铝纳米流体,其分散剂的类型宜选用 SHP 分散剂,质量分数为 0.06%,流体的稳定性最好;二氧化硅和二氧化钛纳米流体宜选用 CTAB,质量分数为 0.125%,颗粒可以达到较好地分散效果。

(2) 超声分散法所提供的总能量对纳米流体的

稳定性有一定影响,而总能量与超声功率和超声时间相关。通过实验发现,超声功率对颗粒分散效果起主导作用。塔河油田水套炉若选择氧化铝纳米液体,超声功率应在 375~450 W 之间,此时颗粒的分散性最优;而二氧化硅和二氧化钛 2 种纳米液体的超声功率在 375 W 左右时,颗粒的分散性最优。

(3) 在同等条件下,颗粒质量分数的增加并没有使得纳米流体的稳定性即刻变差,而是有一定的适应范围。当颗粒质量分数超过 0.75% 后,液体的稳定性开始下降,此时则需要重新调整分散剂质量分数、超声功率和超声时间,以获得更加稳定的纳米液体。

参考文献

- [1] 蒲鹤.塔河油田集输设备效率检测及系统优化研究[D].成都:西南石油大学,2014.
- [2] Alexopoulos D I S, Hoffschmidt B. Concentrating receiver systems (solar power tower)[M].New York:Springer,2013:29-71.
- [3] 李强,宣益民.纳米流体对流换热的实验研究[J].工程热物学报,2002,23(6):721-723.
- [4] Wang B X,Zhou L P,Peng X F.A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles[J].International Journal of Heat and Mass Transfer,2003,46(14):2665-2672.
- [5] Ghadimi A, Saidur R, Metselaar H S C. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions[J]. International Journal of Heat & Mass Transfer,2011,54(17):4051-4068.
- [6] 朱冬生,李新芳,王先菊,等.氧化铝-水纳米流体的制备及其分散性研究[J].化工新型材料,2007,35(9):45-47. ■
- [7] 唐莉,张跃军.聚甲基丙烯酸酯氧乙基三甲基氯化铵的合成[J].精细化工,2014,31(11):1324-1328,1375.
- [8] Wang J P, Yuan S J, Wang Y, et al. Synthesis, characterization and application of a novel starch-based flocculant with high flocculation and dewatering properties [J]. Water Research, 2013, 47(8): 2643-2648.
- [9] 汤月华,石婷婷,王晓广,等.⁶⁰Co- γ 共辐射阳离子接枝淀粉的制备[J].纺织学报,2009,30(7):65-68.
- [10] 韩运华,蒋薇,石磊.P(DMC-AM)阳离子高分子絮凝剂的制备[J].吉林化工学院学报,2012,29(11):9-12.
- [11] Jyothi A N, Sajeev M S, Moorthy S N, et al. Effect of graft-copolymerization with poly(acrylamide) on rheological and thermal properties of cassava starch[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(1): 337-346.
- [12] 贺蕾娟,逯毅,刘瑶,等.AM-DMC-SSS-淀粉的合成及性能评价[J].应用化工,2015,44(1):53-56.
- [13] 周智敏,颜学敏,赵庆美.羧甲基纤维素接枝 AM 和 DMC 制备高吸水性树脂研究[J].化学与生物工程,2009,26(5):60-62.
- [14] 李海花,高玉华,张利辉,等.阳离子型接枝淀粉的合成及其絮凝性能[J].化学研究与应用,2019,31(6):1179-1186.
- [15] 张宏伟,叶志雄,施建平.淀粉/Si/BA/DMC 共聚物的制备及应用研究[J].造纸科学与技术,2008,27(6):126-129.
- [16] Yang Q Y, Lu X X, Chen Y Z, et al. Fine structure, crystalline and physicochemical properties of waxy corn starch treated by ultrasound irradiation [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 51: 350-358.
- [17] Smal I M, Yu Q, Veneman R, et al. TG-FTIR measurement of CO₂-H₂O co-adsorption for CO₂ air capture sorbent screening [J]. Energy Procedia, 2014, 63: 6834-6841.
- [18] Nascimento A L C S, Parkes G M B, Ashton G P, et al. Thermal analysis in oxidative and pyrolysis conditions of alkaline earth metals picolates using the techniques: TG-DSC, DSC, MWTA, HSM and EGA (TG-DSC-FTIR and HSM-MS) [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 135: 67-75. ■

(上接第 159 页)