

УДК 536.632

UDC 536.632

01.00.00 Физико-математические науки

Physical-Mathematical sciences

ЗАВИСИМОСТЬ ИЗОБАРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ**THE DEPENDENCE OF ISOBARIC THERMAL HEAT CAPACITY OF GAS CONDENSATES IN LIQUID PHASE ON THEIR TEMPERATURE**

Бухович Евгений Викторович
соискатель
evapo@bk.ru

Bukhovich Yevgeny Victorovich
postgraduate student
evapo@bk.ru

Мальцев Роман Григорьевич
старший преподаватель

Maltsev Roman Grigorievich
senior lecturer

Магомадов Алексей Сайпудинович
д.т.н., профессор
Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия, 350000, Краснодар, Московская, 2

Magomadov Alexei Saipudinovich
Dr.Sci.Tech., professor
Kuban State Technological University, Krasnodar, Russia

Изучение теплофизических свойств жидкостей дает возможность качественной и количественной оценки результатов теории конденсированного состояния, фазовых переходов и критических явлений. Для прогнозирования термодинамических свойств жидких природных углеводородов, необходимы знания основных теплофизических характеристик в широком диапазоне параметров состояния. Мы теоретически и экспериментально исследовали удельную изобарную теплоемкость газовых конденсатов Опошнянского, Солоховского, Бухарского, Рыбальского, Ставропольского, Щебелинского и Юбилейного месторождений. Данные вещества находились в жидкой фазе на псевдокритической изобаре в интервале температур от минус 40 до 100 °С. В данной статье приведены результаты проведенного исследования. Средняя относительная погрешность эксперимента не превышает $\pm 1,5\%$, при надежности 0,95. Было получено универсальное уравнение, описывающее удельную изобарную теплоемкость как функцию от температуры и молярной массы. С его помощью возможен расчет удельной изобарную теплоемкость на псевдокритической изобаре для исследуемых природных углеводородов со средней относительной погрешностью менее $\pm 1,65\%$. Также это уравнение может быть использовано для описания удельной изобарной теплоемкости газовых конденсатов и других месторождений

The study of the thermo-physical properties of liquids gives an opportunity of qualitative and quantitative evaluation of condensed matter theory, phase transitions and critical phenomena. To forecast the thermodynamic properties of liquid natural hydrocarbons one must know the basic heat-physical characteristics in a wide range of condition parameters. We have researched specific isobaric thermal heat capacity of gas condensates of Oposhnyanskoye, Solokhovskoye, Bukharskoye, Rybalskoye, Stavropolskoye, Schebelinskoye and Yubileinoye deposits theoretically and experimentally. These substances were in liquid phase on pseudo-critical isobar in the range of temperatures from minus 40 till 100 °C. In the article the findings of the investigation are presented. The mean relative experimental error doesn't exceed $\pm 1.5\%$, with reliability 0.95. The universal equation expressing specific isobaric thermal heat capacity as the function of temperature and molar mass has been obtained. It describes specific isobaric thermal heat capacity on pseudo-critical isobar for investigated natural hydrocarbons with the mean relative error, which does not exceed $\pm 1.65\%$. The use of the equation for the calculation of specific isobaric thermal heat capacity of the substances of other deposits is recommended

Ключевые слова: ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ, ЖИДКАЯ ФАЗА, КАЛОРИМЕТР, УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ПСЕВДОКРИТИЧЕСКАЯ ИЗОБАРА, ПРИРОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Keywords: GAS CONDENSATES, LIQUID PHASE, CALORIMETER, SPECIFIC THERMAL HEAT CAPACITY, PSEUDO-CRITICAL ISOBAR, NATURAL HYDROCARBONS, THERMO-DYNAMIC PROPERTIES

СОДЕРЖАНИЕ

1. ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ.....	2
2. ПРЕДЛАГАЕМЫЙ МЕТОД РЕШЕНИЯ.....	3
2.1. Экспериментальная установка.....	5
2.2. Математическая модель.....	6
3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	9
ЛИТЕРАТУРА.....	9

1. Формулировка проблемы

Теоретические и экспериментальные исследования теплофизических свойств жидкостей дает возможность качественной и количественной оценки результатов теории конденсированного состояния, фазовых переходов и критических явлений.

Мы знаем, что в жидкостях молекулы как целое колеблются некоторое время (время оседлой жизни) в узлах кристаллической решетки, а затем совершают перескоки в другое положение (узла кристаллической решетки). При низких температурах жидкость по своим свойствам достаточно близка к твердым телам.

По результатам проверки полученных нами экспериментальных данных, проведен анализ рекомендуемых различными авторами методик расчета удельной изобарной теплоемкости. Вычислены среднеквадратические (СКО) и среднеарифметические (САО) отклонения рассчитанных по различным единым уравнениям состояния величин удельной изобарной теплоемкости газовых конденсатов в жидкой фазе, от полученных экспериментально [1] (таблица 1).

Таблица 1 – Отклонения данных полученных по различным единым уравнениям состояния (для жидкой фазы) от экспериментальных

<u>Уравнение</u>	<u>СКО, %</u>	<u>САО, %</u>
Соава	6,37	3,85
Пенга – Робинсона	6,76	3,82
Брусиловского	16,91	14,58
Ли – Кеслера	1,73	1,25
Филиппова	2,16	1,52
Григорьева	1,12	1,32
Григорьева – Богатова – Герасимова	1,23	1,07

2. Предлагаемый метод решения

Нами были продолжены обобщения удельной изобарной теплоемкости экспериментально исследованных ранее газовых конденсатов Опшнганского, Солоховского, Бухарского, Рыбальского, Ставропольского, Щебелинского и Юбилейного месторождений в жидкой фазе [2 – 4].

Для экспериментальных исследований удельной теплоемкости газовых конденсатов и их фракций, был выбран метод монотонного разогрева в калориметре с адиабатной оболочкой. В методике должны быть учтены следующие физические свойства исследуемых углеводородов – относительно низкая температура начала кипения, повышенная летучесть, повышенные теплоты парообразования и другие [5]. Эти факторы могут существенно влиять на погрешность и надежность эксперимента.

К числу достоинств предлагаемой методики относится достаточно высокая скорость выполнения опытов – что позволяет изучить большее количество природных углеводородов и тем самым охватить большее их разнообразие по химическому составу [6]. Это, в свою очередь, в дальнейшем – при обобщении опытных данных – позволит создать более адекватные математические модели изучаемых газовых конденсатов. В таблицах 2, 3 приведен их фракционный состав.

Таблица 2 – Фракционный состав газовых конденсатов Опошнянского, Солоховского, Бухарского и Рыбальского месторождений

Выход фр., об. %	Наименование месторождения			
	Опошнянское	Солоховское	Бухарское	Рыбальское
	Температура, °С			
НК	33,5	33	80	52,5
10	132	86	110	122
20	150	103	120	131
30	170	122	131	144
40	203	145	139	161
50	225	169	147	175
60	260	210	161	190
70	290	260	173	214
80	325	310	187	238
90	345	341	210	269
95	–	–	225	–
КК	345	341	239	269
Остаток, потери, об. %	15	14,5	–	10

Таблица 3 – Фракционный состав газовых конденсатов Ставропольского, Щебелинского и Юбилейного месторождений

Выход фр., об. %	Наименование месторождения		
	Ставропольское	Щебелинское	Юбилейное
	Температура, °С		
НК	55	50	29
10	80	88	98
20	90	101	110
30	98	116	121
40	108	134	130
50	118	151	148
60	134	183,5	170
70	160	232	202
80	199	265	250
90	257	–	289
95	298	–	–
КК	307	287	289
Остаток, потери, об. %	–	14	10

Исследования газовых конденсатов в жидком состоянии проводились в интервале температур от минус 40 до 100 °С при давлениях равных псевдокритическим. Относительная погрешность опытов в среднем $\pm 1,5\%$; надежность составляет 0,95.

Групповой углеводородный состав определялся методом анилиновых точек, при удалении серной кислотой ароматических углеводородов.

Индивидуальный углеводородный состав, выкипающих в пределах от НК до 150°С, бензиновых фракций исследуемых газовых конденсатов определялся при помощи хроматографа (температуры составляли 48 и 90°С; давление газоносителя – азота – 0,5 атм). Разделяли углеводороды на колонне длиной 50 м при внутреннем диаметре 0,35 мм. В роли неподвижной жидкой фазы применялся сквалан. Как результат – идентификация в бензиновых фракциях газовых конденсатов Опошнянского и Солоховского месторождений около 70 углеводородов.

Для бензиновых фракций газовых конденсатов Опошнянского и Солоховского месторождений октановые числа определялись моторным методом (ГОСТ 511-52), без добавок ТЭС, в чистом виде. Для Солоховского месторождения октановое число составило 65,7; для Опошнянского – 65,1.

2.1. Экспериментальная установка

Как говорилось выше, в установке реализован метод монотонного разогрева.

Схема экспериментальной установки для определения удельной изобарной теплоемкости газовых конденсатов [7 – 9] представлена на рисунке 1:

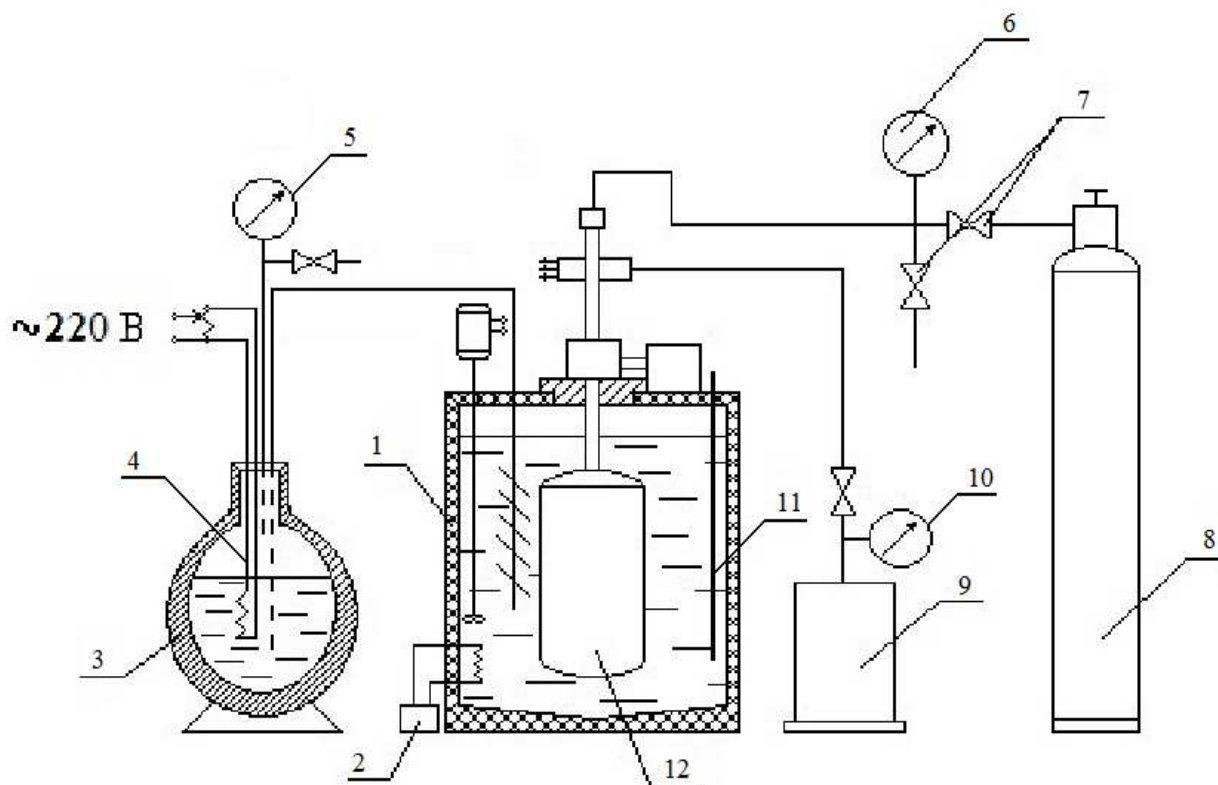


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки

На рисунке 1: 1 – жидкостный термостат, 2 – регулятор температуры в термостате, 3 – сосуд Дьюара с жидким азотом, 4 – нагреватель, 5 – манометр, 6 – образцовый манометр, 7 – вентили для регуляции подачи азота, 8 – баллон со сжатым азотом, 9 – насос, 10 – вакуумметр, 11 – термопарный карман термостата 1, 12 – адиабатный калориметр.

2.2. Математическая модель

Были выполнены обобщения полученных экспериментальных данных и установлено, что они могут быть описаны уравнением вида:

$$c_p = a_0 + a_1 t + a_2 t^2, \quad (1)$$

где c_p – удельная изобарная теплоемкость, Дж/(кг·К); t – температура, °С; a_0, a_1, a_2 – индивидуальные для каждого конденсата коэффициенты (таблица 4).

Таблица 4 – Индивидуальные константы уравнения (1) для газовых конденсатов

Наименование месторождения	a_0	a_1	a_2	Средняя относительная погрешность определения, %
Солоховское	2187,5	4,4663	0,0084	0,99
Опошнянское	1868,7	3,3844	0,0023	0,05
Ставропольское	1897	3,3008	0,0035	0,04
Юбилейное	1772,2	2,7939	0,0021	0,05
Щебелинское	1825,6	3,0849	0,0024	0,08
Рыбальское	1807,3	2,8565	0,0029	0,99
Бухарское	1891,4	3,9854	0	0,17

В исследованном интервале температур – от минус 40 до 100 °С, – удельная изобарная теплоемкость газовых конденсатов изучаемых месторождений изменяется в среднем на 40 – 60 % [10].

В результате дальнейших математических обработок, с использованием методов термодинамического подобия, для расчета удельной теплоемкости на псевдокритической изобаре предлагается уравнение вида:

$$c_p^* = A\theta^{0,118} + B\theta^2, \tag{2}$$

где $c_p^* = 1/c_p$ – обратная величина удельной изобарной теплоемкости;

$$\theta = 1 - T/T_{pc}$$

– приведенная температура; T – температура, К; T_{pc} – псевдокритическая температура, К; A и B – индивидуальные коэффициенты (таблица 5) – представляющие собой функции от молярной массы газового конденсата.

Таблица 5 – Значения коэффициентов A и B для исследуемых конденсатов

№	Наименование месторождения	A	B
1	Опошнянское	0,39	0,48
2	Солоховское	0,403	0,47
3	Юбилейное	0,419	0,458
4	Бухарское	0,411	0,464
5	Рыбальское	0,401	0,471
6	Ставропольское	0,424	0,454
7	Щебелинское	0,417	0,459

3. Заключение

Уравнение (2) описывает удельную изобарную теплоемкость при псевдокритических давлениях для исследуемых природных углеводородов в интервале приведенной температуры $\theta = 0,3 \div 0,7$ со средней относительной погрешностью $\pm 1,65$ % (включающую в себя экспериментальную в $\pm 1,5$ %), при надежности 0,95.

Таким образом, с учетом разнообразия исследованных газовых конденсатов, уравнение (2) может быть рекомендовано для расчета изобарной теплоемкости в изучаемых интервалах параметров состояния газовых кон-

денсатов данных месторождений, а возможно – и других веществ в жидкой фазе [11].

Литература

1. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства и фазовые равновесия газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, Г.А. Ланчаков; под общ. ред. Б.А. Григорьева. – М.: Издательский дом МЭИ, 2007.
2. Бухович Е.В., Магомадов А.С. Изучение изобарной теплоёмкости газовых конденсатов с целью разработки и совершенствования аппаратов, использующих тепло // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ, 2012. – №77(03), 2012. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2012/03/pdf/60.pdf>.
3. Бухович Е.В., Магомадов А.С. «Исследование изобарной теплоёмкости фракций газового конденсата Солоховского месторождения». Материалы IV Международной научной конференции «Технические и технологические системы», г. Краснодар, 10-12 октября 2012 г. С. 299 – 301.
4. Магомадов А.С., Бухович Е.В., Мальцев Р.Г. Изобарная теплоемкость легких природных углеводородов в конденсированном состоянии // Современные проблемы математических и естественных наук в мире / Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. № 2. – Казань, 2015. 85 с. С. 43 – 46.
5. Герасимов А.А., Григорьев Б.А. Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости н-гексана // Изв. ВУЗов. Нефть и газ. – 1978. – № 5. – С. 46-48.
6. Eicken A., Eugen M., ZS. f. Elektrochemie und angewandte physik. Chemie. – 1951. – Bd.55. – S.343.
7. Магомадов А.С., Рудаков Г.Я. Установка для измерения теплоемкости газовых конденсатов // Переработка газа и газового конденсата. – 1974. – № 8.
8. Рудаков Г.Я., Магомадов А.С. Теплоемкость газовых конденсатов // Известия вузов СКНЦВШ. Технические науки. – 1975. – № 1.
9. Магомадов А.С. Теплофизические свойства высоковязких нефтей: Монография. – Краснодар: Изд-во КубГТУ, 2000. – 118 с.
10. Исследование удельных теплоемкостей газовых конденсатов и их фракций в широком интервале температур: Отчет о НИР / КубГТУ; Руководитель А.С. Магомадов. Тема № 8.64.09.01-12. Краснодар, 2014.
11. Экспериментальное исследование теплофизических свойств стабильных газовых конденсатов и их фракций в жидкой фазе: Отчет о НИР / КубГТУ; Руководитель А.С. Магомадов. Тема №112.04.14. Краснодар, 1994.

References

1. Grigor'ev B.A. Teplofizicheskie svojstva i fazovye ravnovesija gazovyh kondensatov i ih frakcij / B.A. Grigor'ev, A.A. Gerasimov, G.A. Lanchakov; pod obshh. red. B.A. Grigor'eva. – M.: Izdatel'skij dom MJeI, 2007.
2. Buhovich E.V., Magomadov A.S. Izuchenie izobarnoj teplojomkosti gazovyh kondensatov s cel'ju razrabotki i sovershenstvovaniya apparatov, ispol'zujushhih teplo // Politematicheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo

agrarnogo universiteta (Nauchnyj zhurnal KubGAU) [Elektronnyj resurs]. – Krasnodar: KubGAU, 2012. – №77(03), 2012. – Rezhim dostupa: <http://ej.kubagro.ru/2012/03/pdf/60.pdf>.

3. Buhovich E.V., Magomadov A.S. «Issledovanie izobarnoj teploemkosti frakcij gazovogo kondensata Solohovskogo mestorozhdenija». Materialy IV Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii «Tehnicheskie i tehnologicheskie sistemy», g. Krasnodar, 10-12 oktjabrja 2012 g. S. 299 – 301.

4. Magomadov A.S., Buhovich E.V., Mal'cev R.G. Izobarnaja teploemkost' legkih prirodnyh uglevodorodov v kondensirovannom sostojanii // Sovremennye problemy matematicheskikh i estestvennyh nauk v mire / Sbornik nauchnyh trudov po itogam mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoi konferencii. № 2. – Kazan', 2015. 85 s. S. 43 – 46.

5. Gerasimov A.A., Grigor'ev B.A. Jeksperimental'noe issledovanie izobarnoj teploemkosti n-geksana // Izv. VUZov. Neft' i gaz. – 1978. – № 5. – S. 46-48.

6. Eicken A., Eugen M., ZS. f. Elektrochemie und angewandte physik. Chemie. – 1951. – Bd.55. – S.343.

7. Magomadov A.S., Rudakov G.Ja. Ustanovka dlja izmerenija teploemkosti gazovyh kondensatov // Pererabotka gaza i gazovogo kondensata. – 1974. – № 8.

8. Rudakov G.Ja., Magomadov A.S. Teploemkost' gazovyh kondensatov // Izvestija vuzov SKNCVSh. Tehnicheskie nauki. – 1975. – № 1.

9. Magomadov A.S. Teplofizicheskie svojstva vysokovjazkih neftej: Monografija. – Krasnodar: Izd-vo KubGTU, 2000. – 118 s.

10. Issledovanie udel'nyh teploemkostej gazovyh kondensatov i ih frakcij v shirokom intervale temperatur: Otchet o NIR / KubGTU; Rukovoditel' A.S. Magomadov. Tema № 8.64.09.01-12. Krasnodar, 2014.

11. Jeksperimental'noe issledovanie teplofizicheskikh svojstv stabil'nyh gazovyh kondensatov i ih frakcij v zhidkoi faze: Otchet o NIR / KubGTU; Rukovoditel' A.S. Magomadov. Tema №112.04.14. Krasnodar, 1994.