

*ОБОБЩЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОЙ
ТЕПЛОЁМКОСТИ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ НА ПСЕВДОКРИТИЧЕСКОЙ
ИЗОБАРЕ*

А.С. МАГОМАДОВ, Е.В. БУХОВИЧ, Р.Г. МАЛЬЦЕВ

*Кубанский государственный технологический университет,
350072, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Московская, 2
электронная почта: mag_as@bk.ru*

Выполнены экспериментальные исследования удельной теплоёмкости газовых конденсатов различных месторождений. Опыты проводились в калориметре монотонного разогрева в адиабатной оболочке в интервале температуры от -40 до 200 °С. Полученные экспериментальные данные обобщены с использованием элементов масштабной теории свойств веществ. Предложена методика расчёта удельной теплоёмкости газовых конденсатов в широком интервале параметров состояния.

Ключевые слова:газовые конденсаты;калориметр монотонного разогрева; удельная теплоёмкость; псевдокритическая изобара.

Для получения более надёжных опытных данных об удельной теплоёмкости газовых конденсатов при различных температурах нами была реконструирована экспериментальная установка, описанная ранее в работах [1, 2]. В этой установке был также реализован метод монотонного разогрева исследуемой жидкости в калориметре с адиабатной оболочкой. При этом в методике были учтены следующие физические свойства исследуемых углеводородов – относительно низкая температура начала кипения, повышенная летучесть, повышенные теплоты парообразования и другие. Эти факторы могут существенно влиять на погрешность и надёжность 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. Это, в свою очередь, в дальнейшем – при обобщении опытных данных – позволит создать более адекватные математические модели изучаемых газовых конденсатов и их фракций.

Схема установки приведена на рисунке 1. Здесь: 1 - жидкостной термостат, 2 - калориметр с адиабатной оболочкой, 3 -- сосуд

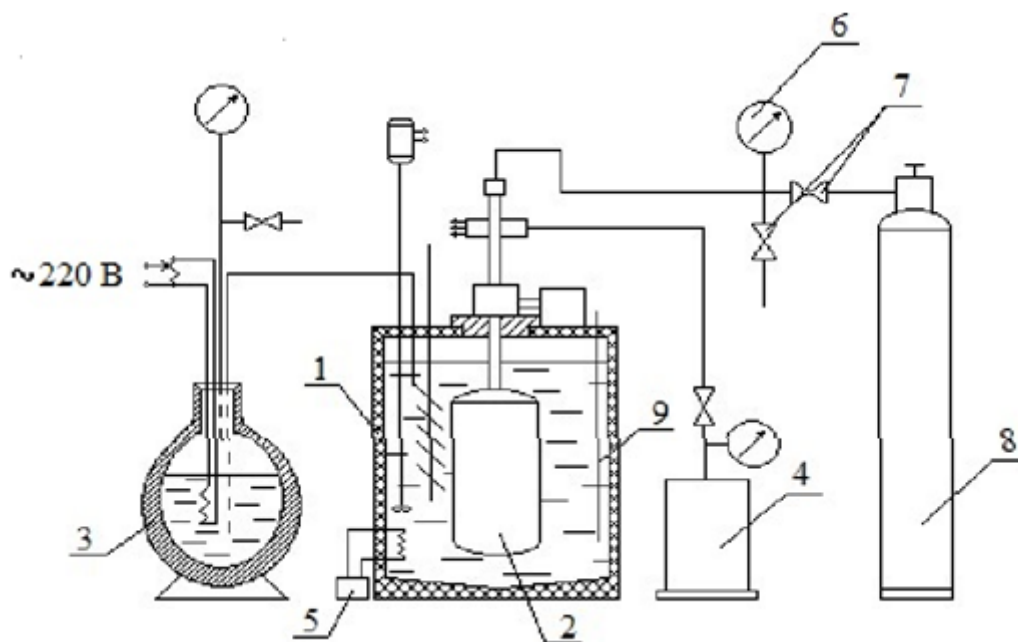


Рис. 1 Схема экспериментальной установки

Дьюара. Вакуум-насос 4 для создания вакуума между калориметром и адиабатной оболочкой. Автотрансформатор 5 обеспечивает монотонный разогрев калориметрической системы. Манометр 6 контролирует давление в калориметре, которое создаётся азотом из баллона 8. Вентили 7 служат для регулирования давления в калориметре.

На описанной установке измерена удельная теплоёмкость семи образцов газовых конденсатов различных месторождений. Физико-химические свойства конденсатов представлены в таблице 1

Молекулярная масса M , углеводородов определялась криоскопическим методом (растворитель – криоскопический бензол), с относительной ошибкой определения – не более 3 %. Определение температуры затвердевания осуществлялось термометром (цена деления равна $0,01^{\circ}\text{C}$).

Плотность ρ_4^{20} измерялась пикнометрическим методом (ГОСТ 3900-47), в термостате ($t = 20 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$), при относительной погрешности $\pm 0,005\%$.

Таблица 1. Физико-химические свойства газовых конденсатов.

Наименование месторождения	M	n_D^{20}	ρ_4^{20}	$\nu_{20}, \text{см}^2/\text{с}$	$P_{pc}, \text{МПа}$	$T_{pc}, \text{К}$	Групповой УВ состав, %		
							$X_{\text{п}}$	$X_{\text{н}}$	$X_{\text{а}}$
Солоховское	142,2	1,4406	0,7892	1,570	2,814	490,3517	24,5	51,5	24,4
Опошьянское	168	1,4605	0,8237	2,377	2,707	669,95045	6,7	60,0	33,3
Ставропольское	108	1,4350	0,7697	0,931	2,504	592,2028	–	–	–
Юбилейное	115	1,4592	0,8010	1,168	3,353	693,5	5,4	54,9	39,7
Щебелинское	118	1,4340	0,7687	0,819	3,002	649,8151	48,0	37,0	15,0
Рыбальское	145	1,4408	0,7945	1,455	2,913	701,0316	12,7	59,8	27,5
Бухарское	127	1,4380	0,7794	1,017	2,759	609,3103	–	–	–

Показатель преломления n_D^{20} определялся на рефрактометре (типа РПЛ-3), при температуре $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Кинематическая вязкость измерялась с помощью капиллярного вискозиметра (типа ВПЖ-2) при 20°C (по ГОСТ 10028-62).

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

На рисунке 2 в качестве примера приведен график зависимости удельной теплоемкости от температуры на псевдокритической изобаре для газовых конденсатов семи месторождений. На графике видно, что удельная теплоемкость газовых конденсатов монотонно возрастает с увеличением температуры. Полимеры удельной теплоемкости всех исследованных газовых конденсатов являются криволинейными зависимостями. При этом, графики эти имеют выпуклый характер по отношению к оси температуры. Эти результаты согласуются с данными других исследователей [3].

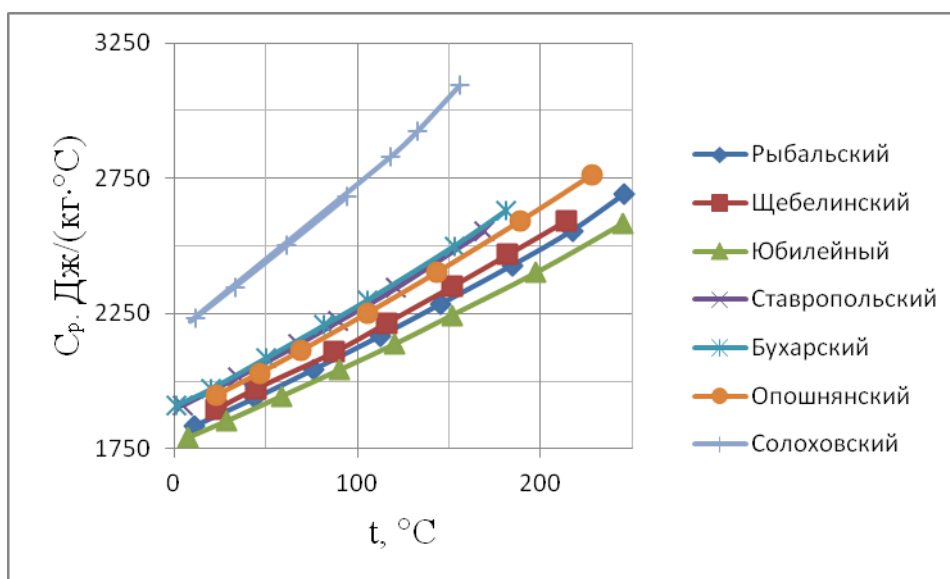


Рис. 2. Удельная теплоемкость газовых конденсатов в зависимости от температуры на псевдокритической изобаре.

Полученные экспериментальные данные описываются уравнением вида:

$$c_p = a_0 + a_1t + a_2t^2,$$

(1)

где a_0, a_1, a_2 – представленные в таблице 2, индивидуальные для каждого конденсата, константы.

Таблица 2. Индивидуальные константы в уравнении (1).

Наименование месторождения	a_0	a_1	a_2	Коэффициент корреляции
Солоховское	2187,5	4,4663	0,0084	0,9997
Опошнянское	1868,7	3,3844	0,0023	1
Ставропольское	1897	3,3008	0,0035	1
Юбилейное	1772,2	2,7939	0,0021	1
Щебелинское	1825,6	3,0849	0,0024	0,9998
Рыбальское	1807,3	2,8565	0,0029	0,9997
Бухарское	1891,4	3,9854	0	0,9982

При разработке физико-математической модели удельной теплоемкости исследованных углеводородов мы исходили из того, что модель должна включать минимальное количество данных при их максимальной информативности.

Известно, что при наличии данных об удельной теплоемкости на какой-либо изобаре, можно произвести термодинамический обоснованный расчет теплоемкости при других давлениях на фиксированной изотерме:

$$c_p(p, T) = c_{p_c}(T) - T \int_0^p \left(\frac{\partial^2 \Delta v}{\partial T^2} \right)_p dp \quad (2)$$

Таким образом, актуальны знания удельной теплоемкости на определенной изобаре. Такой изобарой, на наш взгляд, является критическая изобара. Для смесей, это псевдокритическая изобара. Таким образом, актуально описание удельной теплоемкости на псевдокритической изобаре.

Из обзора экспериментальных данных удельной изобарной теплоемкости чистых углеводородов и их смесей, известно, что c_p на критической изобаре монотонно возрастает и только в области критической точки проявляет сингулярность. Такое поведение жидкостей описывается масштабной теорией поведения жидкостей вблизи критических точек. Следует также отметить, что удельную теплоемкость жидкости можно рассмотреть как сумму двух составляющих: внутримолекулярной теплоемкости и теплоемкости связанной с движением всей молекулы внутри квазикристаллической решетки жидкости:

$$c_p = c_{p_{реш.}} + c_{p_{внутр.}} \quad (3)$$

Так как по своим физическим свойствам жидкость близка к твердым телам, то эта аналогия использована из теории теплоемкости твердых тел. При этом, вблизи критической точки политерма теплоемкости должна носить степенной характер. Таким образом обратная величина удельной теплоемкости вблизи критической температуры, на псевдокритической изобаре, должна стремиться к нулю. С учетом этих рассуждений, полученные экспериментальные данные изобарной теплоемкости газовых конденсатов были описаны уравнением вида:

$$c^*_p = A\theta^{0,118} + B\theta^2, \quad (4)$$

где $A = f(M)$; $B = f(M)$; $\theta = 1 - T/T_{pc}$ – приведенная температура; T – температура; T_{pc} – псевдокритическая температура; c_p – удельная молярная изобарная теплоемкость; $c^*_p = 1/c_p$ – обратная величина удельной изобарной молярной теплоемкости; M – молярная масса.

Расчёты показывают, что среднеквадратичная погрешность определения удельной теплоёмкости газовых конденсатов по уравнению (4) не превышает $\pm 2,1$ %.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бухович Е.В., Магомадов А.С.** «Изобарная теплоёмкость газового конденсата Опощнянского месторождения и его фракций». Материалы VII Международной Теплофизической Школы "Теплофизические исследования и измерения при контроле, управлении и улучшении качества продукции, процессов и услуг", г. Тамбов, 20-25 сентября 2010 г.

2. **Бухович Е.В., Магомадов А.С.** Изучение изобарной теплоёмкости газовых конденсатов с целью разработки и совершенствования аппаратов, использующих тепло // Научный журнал КубГАУ [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ, 2012. – № 77, 11 с.

3. **Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Ланчаков Г.А.** Теплофизические свойства и фазовые равновесия газовых конденсатов и их фракций. – М.: Издательский дом МЭИ. 2007. - 372 с.

REFERENCES

1. Buchowicz E.V., Magomadov A.S. "Isobaric heat capacity of gas condensate Posnanski field and its fractions". Proceedings of the VII International Thermophysical School "thermal studies and measurements in the control, management and quality improvement of products, processes and services", Tambov, 20-25 September 2010

2. Buchowicz E.V., Magomadov Asiaoceania Isobaric heat capacity of gas condensates for the development and improvement of devices that use heat // Scientific journal of Kuban state agrarian University [Electronic resource]. - Krasnodar: Kuban state agrarian University, 2012. No. 77, 11 S.

3. Highrev B.A., Gerasimov A.A., Lanchakov GA Thermophysical properties and phase equilibria of gas condensates and their fractions. - M.: Publishing house of MPEI. 2007. - 372 S.

*THE GENERALIZATION OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF SPECIFIC
HEAT OF GAS CONDENSATES ON PSEUDOCRITICAL ISOBARE*

A.S. MAGOMADOV, E.V. BUHOVICH, R.G. MALTSEV

*Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya st., Krasnodar, Russian Federation, 350072;
e-mail: mag_as@bk.ru*

Experimental researches of specific heat of gas condensates from different fields. The experiments were conducted in the calorimeter monotonous adiabatic heating in the sheath in the temperature interval -40 to 200 ° C. The obtained experimental data is summarized using elements of scale theory of the properties of substances. Methods of calculation of specific heat of gas condensates in a wide range of state parameters.

Key words: gas condensates; calorimeter monotonous heat; specific heat; pseudocritical Isobar.