

УДК 536.713/715

UDC 536.713/715

**ИЗУЧЕНИЕ ПЛОТНОСТЕЙ ГАЗОВЫХ
КОНДЕНСАТОВ И ИХ ФРАКЦИЙ ПРИ
РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И
ДАВЛЕНИЯХ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ**

**STUDY OF THE DENSITY OF A GAS
CONDENSATES AND THEIR FRACTIONS
AT DIFFERENT TEMPERATURES AND
PRESSURES IN THE LIQUID PHASE**

Мальцев Роман Григорьевич
старший преподаватель

Maltsev Roman Grigorievich
senior lecturer

Магомадов Алексей Сайпудинович
д.т.н., профессор

Magomadov Alexey Saipudinovich
Dr.Sci.Tech., professor

*Кубанский государственный технологический
университет. Краснодар, Россия*

*Kuban state technological university. Krasnodar,
Russia*

В статье описаны экспериментальные исследования плотности газовых конденсатов и их фракций в области высоких температур и давлений. На основе экспериментальных и теоретических данных разработано новое уравнение состояния. Полученное обобщенное уравнение состояния может быть использовано для расчета плотности других природных углеводородов

The article describes the experimental investigation of the density of the gas condensates and their fractions in the field of high temperatures and pressures. On the basis of the experimental and theoretical data has developed a new equation of state. The obtained generalized equation of state can be used to calculate the density of other natural hydrocarbons

Ключевые слова: МЕТОДЫ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДОБИЯ,
ОДНОЖИДКОСТНАЯ МОДЕЛЬ,
ПСЕВДОКРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
СОСТОЯНИЯ, ПСЕВДОКРИТИЧЕСКАЯ
ИЗОБАРА, ПАРАМЕТРЫ ПРИВЕДЕНИЯ,
УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Keywords: METHODS OF THERMODYNAMIC
SIMILARITY, ONEFLUID MODEL,
PSEUDOCRITICAL CONDITION
PARAMETERS, PSEUDOCRITICAL ISOBAR,
PARAMETERS OF THE REDUCTION,
EQUATION OF STATE

Оптимизация и интенсификация процессов добычи и переработки газовых конденсатов и их фракций требует наличия их надежных теплофизических свойств в широком интервале параметров состояния. Важнейшими свойствами фракций газовых конденсатов являются - плотность и сжимаемость. Существующие методы прогнозирования указанных свойств дают погрешности, порой достигающие 5% при атмосферном давлении и до 20% при повышенных давлениях. В связи с отсутствием необходимой исходной информации (физико-химических и теплофизических свойств), эти методы принципиально не могут быть использованы для экспериментального и теоретического исследования. Физика конденсированного состояния не позволяет в настоящее время надежно прогнозировать указанные

свойства для таких сложных многокомпонентных углеводородных систем, какими являются газовые конденсаты и их фракции. Развитие физики жидкого состояния требует дальнейшего накопления экспериментальных данных о теплофизических свойствах многокомпонентных углеводородных систем.

Для исследования плотности нами были отобраны газовые конденсаты семи месторождений: Юбилейное, Некрасовское, Майкопское, Рыбальское и Перещепинское и фракции Опошнянского и Солоховского месторождений. Физико-химические свойства приведены ниже в таблице 1 и 2.

Таблица 1. Физико-химические свойства газовых конденсатов

Месторождение	Вязкость кинематическая $\nu \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$	Показатель преломления n	Групповой углеводородный состав, % масс.		
			Ароматические	Нафтовые	Парафиновые
Юбилейное	1,1683	1,4592	39,7	54,9	5,4
Некрасовское	0,9603	1,4522	42,6	51,8	5,6
Опошнянское	2,3765	1,4605	33,3	60,0	6,7
Солоховское	1,5695	1,4406	24,4	51,1	24,5
Рыбальское	1,4546	1,4408	27,5	59,8	12,7
Перещепинское	0,8664	1,4200	13,1	29,0	57,9

А так же, отобраны фракции двух газовых конденсатов: Опошнянского и Солоховского месторождений. Физико-химические свойства их приведены в таблице 2.

Прежде всего, плотность исследуемых углеводородов была тщательно изучена при атмосферном давлении. При этом использовались два метода определения плотности: пикнометрический и гидростатического взвешивания поплавка в изучаемой жидкости. Оба метода достаточно подробно описаны в [1,2]. Значения плотности при атмосферном давлении необходимы для расчета массы исследуемых жидкостей при исследованиях в области высоких давлений.

Таблица 2. Физико-химические свойства фракций газовых конденсатов

Месторождение	Плотность ρ_{20} (кг/м ³), при $t=20$ °С	Показатель преломления n , при $t=20$ °С	Групповой углеводородный состав, % массы		
			Ароматические	Нафтеновые	Парафиновые
Опошнянское					
122 – 150	792,5	1,4490	32,0	29,7	38,3
150 – 175	809,7	1,4550	32,0	13,0	55,0
175 – 200	832,0	1,4650	32,0	9,7	58,3
200 – 225	848,3	1,4780	34,6	15,3	50,1
250 – 275	862,4	1,4895	31,4	11,9	56,7
Солоховское					
95-122	761,2	1,4270	32,0	29,7	38,3
150-175	792,8	1,4495	32,0	9,7	58,3
175-200	805,7	1,4562	34,6	15,3	50,1
200-225	823,1	1,4658	39,6	13,3	47,1
225-250	836,3	1,4750	31,4	11,9	56,7

Пикнометрический метод определения плотности при постоянной температуре является стандартным ГОСТ 3900-47. Методом гидростатического взвешивания плотность газовых конденсатов измерялась в интервале температуры от -10 °С до начала кипения. Взвешивание поплавка с нитью (нихромовой проволокой диаметром ~0,1 мм) производили на аналитических весах типа ВЛА–200г–М, с разрешающей способностью 10^{-7} кг. Весы устанавливались на кронштейне, жестко закреплённом в стене. Поплавок, изготовленный полым из стекла марки «пирекс», заполняли резаной медной проволокой. Под весами устанавливали термостат, в котором помещали тонкостенный стакан из нержавеющей стали, заполненный до определённого уровня исследуемым газовым конденсатом. Между свободной поверхностью жидкости и верхней кромкой стакана устанавливали теплоизолирующую гирлянду, изготовленную из фторопластовых пластин. Температуры ниже комнатной достигались с использованием жидкого азота. Температуру исследуемого газового конденсата определяли с помощью термометра типа ТСП с погрешностью $\pm 0,1$ °С. Плотность газового конденсата определяли из следующего уравнения:

$$\rho = \frac{(M_1 - M'_1) - (M_2 - M'_2)}{V_t} + \frac{V_v}{V_t} \rho_v, \quad (1)$$

где M_1 – масса гирь, уравнивающая поплавок с проволочкой в воздухе;

M'_1 – масса гирь, уравнивающая проволочку без поплавка в воздухе;

M_2 – масса гирь, уравнивающая поплавок с проволочкой в исследуемой жидкости;

M'_2 – масса гирь, уравнивающая проволочку без поплавка в исследуемой жидкости;

V_v – объём стеклянного поплавка при температуре воздуха;

V_t – объём стеклянного поплавка при температуре опыта;

ρ_v – плотность воздуха;

ρ – плотность исследуемого газового конденсата.

Относительная погрешность измерения плотности газового конденсата при атмосферном давлении описанными методами не превышала $\pm 0,05$ %, что подтверждалось опытами на дистиллированной воде и н-гексане [3].

Для измерения плотности и сжимаемости газовых конденсатов в области температур от -10 до $+200^\circ\text{C}$ и давлений от $0,098$ до 60 МПа был выбран метод пьезометра переменного объема [4]. При выборе метода исследования плотности и сжимаемости основным требованием было создание установки с минимальными коммуникациями и минимальным объёмом нетермостатируемых полостей (так называемый «вредный объём»).

Принципиальная схема установки представлена на рисунке 1. Толстенный пьезометр высокого давления 4 имеет ёмкость $177,75 \text{ см}^3$, в нижней части пьезометр имеет разъём 27, уплотнённый с помощью медной прокладки. Пьезометр помещали в жидкостной термостат 2. Электродвига-

тель 18 интенсивно перемешивает термостатирующую жидкость. В термостате при этом в области температур ниже комнатных в качестве термостатирующей жидкости использовался керосин, выше комнатных - веретяное масло. Для получения низких температур использовался жидкий азот в сосуде дьюара 10. Подача азота в змеевик 3 термостата по трубке 12 с созданием избыточного давления в сосуде дьюара нагревателем 9, питаемого автотрансформатором 11. Температура в термостате регулировалась электрическим нагревателем 5. В качестве регулятора температуры 7 использовался контактный термометр 8. Колебания температуры в термостате находились в пределах $\pm 0,1$ %. В верхней части пьезометра с помощью резьбового соединения 20 укрепляли поршневой пресс высокого давления 19. Поршень прессы уплотнялся набором чередующихся между собой стальных и фторопластовых шайб.

Перемещения поршня отсчитывались с помощью стрелочного индикатора 14 с погрешностью $\pm 0,01$ мм. Индикатор 14 закреплялся на штоке 13. В свою очередь шток закреплялся шарнирно на прессе 19. Специальные пазы в патрубке 15 удерживали шток от проворачивания. В верхней части поршня находился вентель 16 для отбора исследуемой жидкости в емкость 17. Пьезометр закреплялся с помощью патрубка 20 на крышке термостата 21. Температура в пьезометре 4, во время опытов, измерялась с помощью термометра сопротивления 22 типа ТСР с погрешностью $\pm 0,1$ °С. В нижней части к пьезометру (штуцер 27) подсоединяли с помощью толстостенного капилляра с внутренним диаметром 2 мм разделительный сосуд 23. В качестве разделительного элемента использовали малогабаритный трубчатый манометр 26 с электроконтактным сигнальным устройством предупреждающим о приближении стрелки к начальному и конечному показаниям манометра 1.

Электрические провода из разделительного сосуда 23 выводились

через специальное уплотнение 24. Погрешность срабатывания сигнального устройства находилась в пределах $\pm 10^{-2}$ МПа.

Давление в процессе эксперимента измеряли с помощью грузопоршневого манометра марки МП–600 класса точности 0,05.

Плотность исследуемой жидкости определялась по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V_{t,p}}, \quad (2)$$

где m – масса жидкости в пьезометре;

$V_{t,p}$ – объём пьезометра в зависимости от температуры ($t, ^\circ\text{C}$) и давления (p).

Массу жидкости m определяли по данным о плотности и известному объёму пьезометра при атмосферном давлении (p_0).

Объём пьезометра определяли по формуле

$$V_{t,p} = V_0 [1 + \alpha(t - 20)] [1 + \beta(p - p_0)], \quad (3)$$

где V_0 – объём пьезометра при $t=20$ °С и атмосферном давлении;

α – температурный коэффициент расширения пьезометра;

β – барический коэффициент расширения пьезометра;

Средняя относительная погрешность измерений плотности газовых конденсатов в исследованных интервалах температуры и давления при доверительной вероятности 0,95 не превышала $\pm 0,1$ %. Перед началом опытов на установке были выполнены контрольные измерения на дистиллированной воде и н-гексане. Результаты измерений в пределах погрешности опытов согласуются со справочными данными [3].

В качестве примера в таблице 3 представлены экспериментальные значения плотности газовых конденсатов и фракций Опошнянского и Солоховского месторождений.

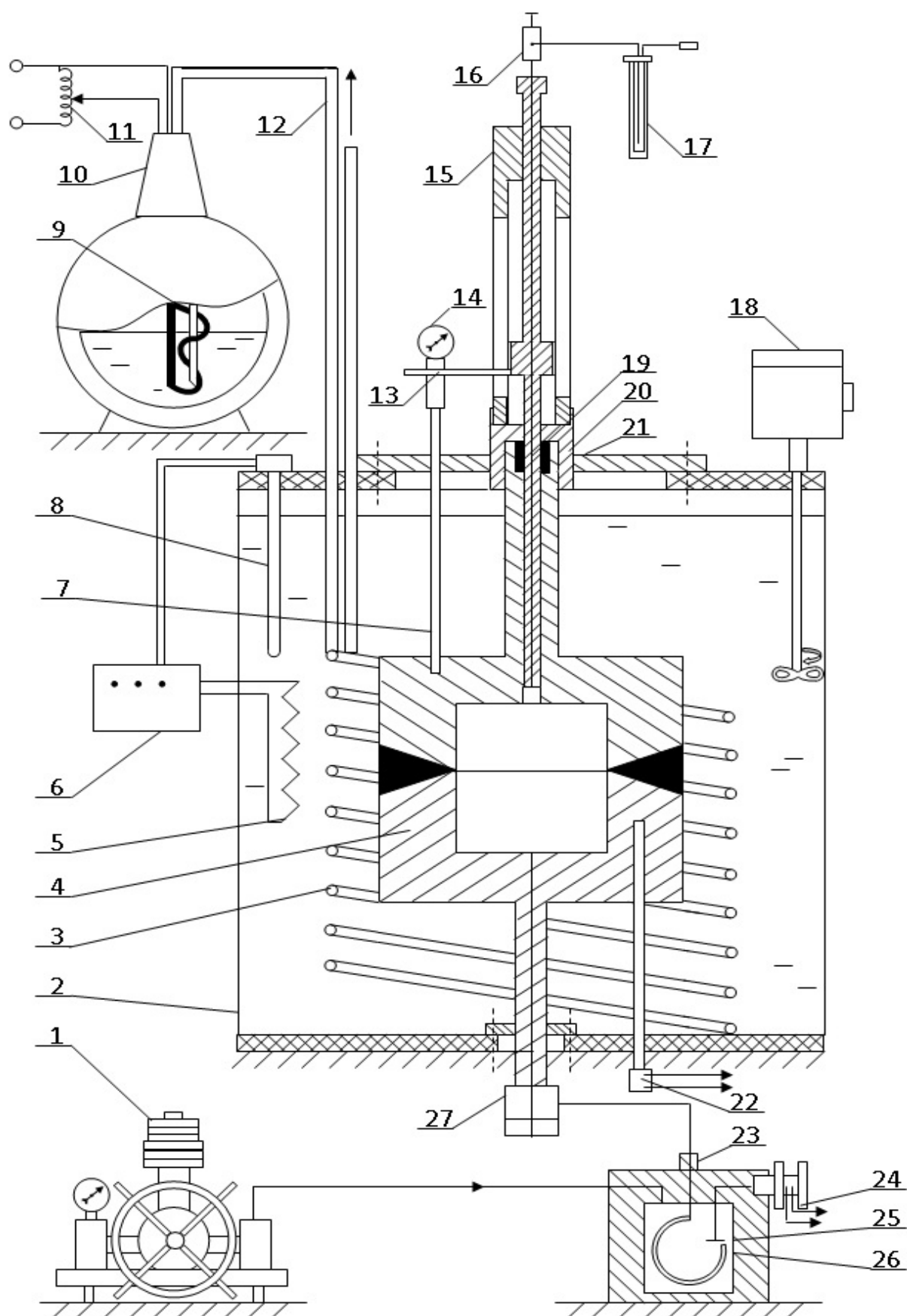


Рисунок 1. Установка для измерения плотности жидкостей при высоких температурах и давлениях.

Таблица 3. Псевдокритические параметры состояния

Газовые конденсаты и их фракции	Плотность ρ , кг/м ³	Молярная масса, М кг/моль	Псевдокритическая плотность, $\rho_{кр}$ кг/м ³	Псевдокритическая температура, $T_{кр}$ К	Псевдокритическое давление, $P_{кр}$ МПа
Юбилейное	801,9	0,115	256,3	693,5	3,353
Некрасовское	793,7	0,107	260,1	633,6	3,342
Шебелинское	768,7	0,118	249,6	654,0	3,002
Опошнянское	823,7	0,144	264,8	678,6	2,707
122 – 150 С°	792,5	0,122	262,0	615,2	2,879
150 – 175 С°	809,7	0,130	261,2	669,7	2,919
175 – 200 С°	832,0	0,143	264,6	706,3	2,836
200 – 225 С°	848,3	0,160	266,5	741,9	2,681
250 – 275 С°	862,4	0,199	268,6	769,7	2,256
Солоховское	789,2	0,142	261,9	608,2	2,431
95 – 122 °С	761,2	0,104	254,8	591,4	3,150
150 – 175 °С	792,8	0,124	258,4	645,5	2,926
175 – 200 °С	805,7	0,149	260,2	667,1	2,536
200 – 225 °С	823,1	0,159	262,4	700,3	2,514
225 – 250 °С	836,3	0,177	265,0	717,1	2,332
Рыбальское	794,5	0,145	258,8	646,5	2,504
Перецепиское	751,3	0,115	247,9	619,3	2,897

Для обобщения полученных экспериментальных данных по плотности нами были использованы методы термодинамического подобия свойств веществ. При этом фракции рассматривались как однокомпонентные жидкие углеводороды, т.е. как некоторые гипотетические углеводороды со своими критическими параметрами состояния, которые вернее называть псевдокритическими параметрами состояния. Псевдокритические параметры состояния исследованных фракций газовых конденсатов рассчитывались с использованием физико-химических данных на основе методик, предложенных Л. П. Филипповым.

Псевдокритическая плотность определялась по формуле:

$$\rho_{кр} = 0,253 \cdot \left(\rho - T \cdot \frac{d\rho}{dT} \right), \quad (4)$$

псевдокритическая температура:

$$T_{кр} = -1,95 \cdot \rho_{кр} \cdot \left(\frac{d\rho}{dT} \right)^{-1}, \quad (5)$$

и псевдокритическое давление:

$$\rho_{кр} = \frac{R \cdot T_{кр} \cdot \rho_{кр}}{3,83 \cdot \mu}, \quad (6)$$

где $\rho_{кр}$ – плотность при критической температуре $T_{кр}$;

ρ – плотность при температуре T ;

$\frac{d\rho}{dT}$ – производная плотности от температуры;

$p_{кр}$ – критическое давление;

μ – средняя молярная масса;

R – универсальная газовая постоянная.

Для расчета псевдокритических параметров необходимо знать хотя бы два значения плотности при двух соответствующих значениях температуры и молярную массу жидкости. Имея температурную зависимость плотности газовых конденсатов, рассматриваются значения:

$$\frac{d\rho}{dT} \approx \frac{\rho_2 - \rho_1}{T_2 - T_1} \quad (7)$$

Средние молярные массы, исследованных газовых конденсатов определялись как опытным путем, известными методиками, [5] и по расчетной методике, описанной в [6]. Указанные выше физические величины приведены в таблице:

Относительная плотность исследованных газовых конденсатов на псевдокритической изобаре представлена на рисунке 2.

Уравнение, описывающее полученный график, имеет вид:

$$\frac{\rho_{0,\tau}}{\rho_{кр}} = 5,6865 - 11,8829 \cdot \tau + 18,374 \cdot \tau^2 - 11,014 \cdot \tau^3, \quad (8)$$

где $\rho_{0,\tau}$ – значение плотности газовых конденсатов на критической изобаре;

$\rho_{кр}$ – псевдокритическое значение плотности газовых конденсатов; $\tau = T/T_{кр}$

– приведенная температура; $T_{кр}$ – псевдокритическая температура.

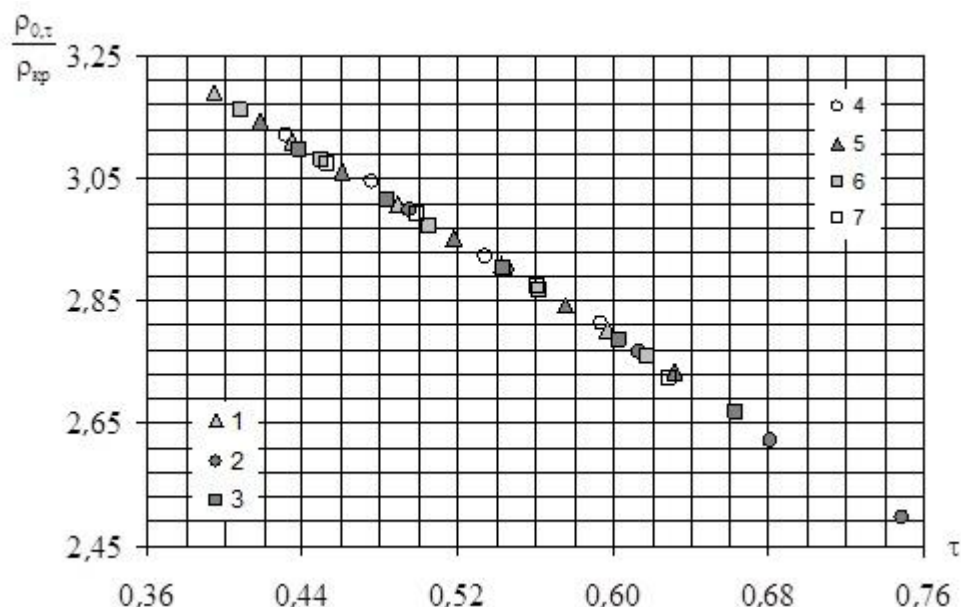


Рисунок 2. Относительная плотность газовых конденсатов на псевдокритической изобаре: 1 – Юбилейное месторождение, 2 – Некрасовское месторождение, 3 – Щебелинское месторождение, 4 – Опошнянское месторождение, 5 – Солоховское месторождение, 6 – Рыбальское месторождение, 7 – Перещепинское месторождение.

На основе экспериментальных данных была получено уравнение, описывающее плотность газовых конденсатов при различных температурах и давлениях:

$$f(\pi, \tau) = \frac{\rho(\pi, \tau)}{\rho(0, \tau)} = b_3(\tau) \cdot \pi^3 + b_2(\tau) \cdot \pi^2 + b_1(\tau) \cdot \pi + b_0(\tau), \quad (9)$$

где $b_0(\tau) = \frac{\rho(0, \tau)}{\rho(0, 0)} = a_{03} \cdot \tau^3 + a_{02} \cdot \tau^2 + a_{01} \cdot \tau + a_{00},$

$$b_1(\tau) = \frac{\rho(0, \tau)}{\rho(0, 0)} = a_{13} \cdot \tau^3 + a_{12} \cdot \tau^2 + a_{11} \cdot \tau + a_{10},$$

$$b_2(\tau) = \frac{\rho(0, \tau)}{\rho(0, 0)} = a_{23} \cdot \tau^3 + a_{22} \cdot \tau^2 + a_{21} \cdot \tau + a_{20},$$

$$b_3(\tau) = \frac{\rho(0, \tau)}{\rho(0, 0)} = a_{33} \cdot \tau^3 + a_{32} \cdot \tau^2 + a_{31} \cdot \tau + a_{30},$$

где $\rho(0, \tau)$ - значение плотности газового конденсата при критическом давлении, которое находится в определенной зависимости от температуры;

$\rho(0,0)$ - значение плотности газового конденсата при критическом давлении и критической температуре;

a_{ij} - безразмерные коэффициенты при τ (i, j – целые числа от 0 до 3);

После подстановки найденных коэффициентов, получим систему уравнений:

$$b_0(\tau) = \frac{\rho(0, \tau)}{\rho(0, 0)} = -0,46607833 \cdot \tau^3 + 0,675293689 \cdot \tau^2 - 0,3351907865 \cdot \tau + 1,0539522512 \quad (10)$$

$$b_1(\tau) = \frac{\rho(0, \tau)}{\rho(0, 0)} = 0,6355700345 \cdot \tau^3 - 0,9428724254 \cdot \tau^2 + 0,4746746098 \cdot \tau - 0,0780578761 \quad (11)$$

$$b_2(\tau) = \frac{\rho(0, \tau)}{\rho(0, 0)} = -0,0549665535 \cdot \tau^3 + 0,0829932149 \cdot \tau^2 - 0,0416346067 \cdot \tau + 0,0068821709 \quad (12)$$

$$b_3(\tau) = \frac{\rho(0, \tau)}{\rho(0, 0)} = 0,0020288055 \cdot \tau^3 - 0,0030810666 \cdot \tau^2 + 0,0015505263 \cdot \tau - 0,0002570009 \quad (13)$$

Из полученных экспериментальных данных следует, что качественная зависимость плотности газовых конденсатов от температуры и давления аналогична чистым углеводородам. Однако, количественно эти зависимости отличаются от исследованных ранее плотностей чистых углеводородов в широком интервале параметров состояния [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Магомадов А. С. Теплофизические свойства высоковязких нефтей: Монография. – Краснодар: Изд-во КубГТУ, 2000. – С. 44-45.
2. Магомадов А. С., Мальцев Р.Г. Экспериментальное исследование плотности газовых конденсатов при различных температурах и давлениях// Материалы пятой Всероссийской науч. конф. Энерго- и ресурсосберегающие технологии и установки – Краснодар: КВВАУЛ, 2007. – С. 145-149.
3. Варгафтик.Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
4. Кириллин В. А. Шейндлин А. Е. Исследование термодинамических свойств веществ. – М. – Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 550 с.
5. Нефтепродукты. Методы испытания часть 2. – Издательство стандартов, 1977. – 530 с.
6. Методы расчета теплофизических свойств газов и жидкостей. ВНИПИНефть, Термодинамический центр В/О Нефтехим, М.: Химия, 1974. – С. 128-129.