

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

**НІКУЛІНА АНАСТАСІЯ СТАНІСЛАВІВНА**

УДК 530.17+536+536.445+536.71:  
:621.564.2

**ПРОГНОЗУВАННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ  
МУЛЬТИКОМПОНЕНТНИХ РОЗЧИНІВ НЕВИЗНАЧЕНОГО СКЛАДУ**

Спеціальність 05.14.06 -Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук



Одеса - 2014

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Одеській національній академії харчових технологій (ОНАХТ) Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник;**

доктор технічних наук, професор

**Желоний Віталій Петрович,**

професор кафедри теплофізики та прикладної екології Одеської національної академії харчових технологій.

**Офіційні опоненти:**

доктор технічних наук, професор

**Вассерман Олександр Анатолійович,**

професор кафедри суднових енергетичних установок та технічної

V ^/

С експлуатації "Одеський Національний Морський Університет" МОН

/ - I\* i {, У; -України.

кандидат технічних наук, доцент **Петухов Ілля Іванович,**

доцент кафедри аерокосмічної теплотехніки Національного аерокосмічного університету ім. М. Є. Жуковського "Харківський авіаційний інститут" МОН України.

Захист дисертації відбудеться “ 22 ”*грудня* 2014 р. о 14:30 в ауд. 108 на засіданні спеціалізо-

яльній академії харчових технологій за адресою: чотетці ОНАХТ за адресою:



**Мілованов В.І.**

**ОНАХТ** **Автореф**  
**Прогнозування теплоф**

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Проблема інформаційного забезпечення науки та техніки достовірною інформацією про теплофізичні властивості технічно важливих речовин дотепер залишається невирішеною. Дані про властивості багатокомпонентних холодоагентів, розчинів холодоагент/мастило (РХМ), нафти, газових конденсатів та їх фракцій не можуть бути отримані тільки в рамках дорогих і тривалих експериментальних досліджень. З іншого боку, методи статистичної фізики та термодинаміки не дозволяють з необхідною для практики точністю розраховувати властивості багатоатомних речовин та розчинів з використанням обмеженої емпіричної інформації. Саме з цих причин продовжує залишатися актуальною проблема подальшого розвитку моделей для прогнозування теплофізичних властивостей речовин (ТВР), заснованих на використанні мінімального об'єму доступних експериментальних даних. Ці обставини зумовлюють актуальність подальшого розвитку методів прогнозування складних термодинамічних систем (РХМ, газові конденсати, фракції нафти і т.п.).

Серед вчених, які плідно працювали в рамках зазначеного наукового напрямку, на публікації яких автор спирався при вирішенні розглянутих у дисертації задач, слід назвати такі імена таких вчених як: Філіппов Л.П., Вікторов М.М., Кессельман П.М., Бадилькес І.С., Мазур В.О., Геллер В.З., Недоступ В.І., Шахпаронов М.І., Морачевський О.Г., Железний В.П., Де Жен П., Ле Нейндр Б. (Le Neindre B.), Гаррабос Ів. (Garrabos Yves.), Праусніц Джон М. (Prausnitz J.M.), Нанулал Вай (Nannoolal Y.), Парзй Дж. (Rarey J), Джебак С.М. (Joback S.M.), та інші.

Зв'язок роботи з **науковими програмами, планами, темами**. Дисертаційна робота виконана відповідно до: Постанови Кабінету Міністрів України №256 від 04.03.2004 р, якою затверджено програму призупинення виробництва та використання озоноруйнівних речовин на 2004-2030р. Дисертаційна робота є також складовою частиною досліджень, проведених в рамках виконання науково-дослідної роботи МК 12/03, (№ держреєстрації 0112U000730) і кафедральної тематики «Комплексне дослідження теплофізичних властивостей речовин, перспективних для використання у холодильній промисловості».

**Мета і завдання досліджень.** Метою роботи є розробка методів прогнозування теплофізичних властивостей чистих речовин та мультикомпонентних розчинів невизначеного складу за рахунок інтегрування принципів скейлінга в структурно-адитивні моделі розрахунку густини, в'язкості, капілярної сталості, поверхневого натягу, критичних параметрів, розвитку моделі SP-QSPR - Skaling Principles- Quantitative Structure-Property Relationship.

Для досягнення зазначеної мети були поставлені й вирішені такі завдання:

- розробка нових узгоджених методик прогнозування різних теплофізичних властивостей холодоагентів, РХМ, газових конденсатів та фракцій нафти, що не потребують для свого використання великого об'єму експериментальних даних;
- верифікація запропонованих методів прогнозування для різних об'єктів дослідження.

Об'єктами дослідження є вуглезодні, галоїдопохідні вуглеводні та мультикомпонентні розчини невизначеного складу такі як: розчини холодоагент/мастило, нафта та газові конденсати.

**Предметом дослідження** є методи прогнозування теплофізичних властивостей речовин на лінії насичення, в паровій та рідкій фазах.

**Методи дослідження:** моделювання теплофізичних властивостей чистих речовин та

мультикомпонентних розчинів невизначеного складу в широкому інтервалі параметрів стану.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в тому, що:

- розроблено нові структурно адитивні комплекси (ізнгове значення парахору та рефракції, ортохор). Показано, що між зазначеними комплексами та критичною амплітудою для різниці ортобаричних густин, молярним критичним об'ємом існують прості кореляції;

- вперше показано, що при обчисленні критичних параметрів, густини, в'язкості, і поверхневого натягу в широкому інтервалі параметрів стану можна використовувати такі конститутивні комплекси як: ортохор, скейлінговські значення мольної рефракції та парахору, критичну амплітуду для різниці ортобаричних густин;

- в роботі встановлено, що коефіцієнт  $a$  в рівнянні стану Кессельмана пропорційний амплітуді для різниці ортобаричних густин;

- розроблено нові методи прогнозування псевдокритичних параметрів, густини, тиску насичених парів, капілярної сталості, показника заломлення, поверхневого натягу та динамічної в'язкості галоїдопохідних холодоагентів, РХМ, газових конденсатів та фракцій нафти, в яких принципи розширеного скейлінга інтегровані в структурно-адитивні методи розрахунку властивостей речовин;

- показано, що для розрахунку густини на лінії конденсації і паровий фазі об'єктів дослідження можуть бути використані дані по густини на лінії конденсації, розраховані в рамках запропонованої в роботі моделі ЗР-С<sup>Р</sup>Я.

- запропоновано нову методику визначення концентрації поверхневого шару РХМ при вельми обмеженій інформації о термічних властивостях.

В рамках дисертаційної роботи можна сформулювати наступний загальний висновок\*

**У запропонованій моделі прогнозування властивостей речовин та мультикомпонентних розчинів, наявність обмеженої емпіричної інформації на лінії кипіння дозволяє прогнозувати в рамках єдиної моделі ЗР-С<sup>Р</sup>Я, критичні (псевдокритичні) параметри, густину, в'язкість, поверхневий натяг, капілярну сталу, тиск насичених парів в широкому інтервалі параметрів стану з прийнятною для практики похибкою.**

**Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій** підтверджується коректною постановкою виконаних досліджень теплофізичних властивостей чистих речовин та мультикомпонентних розчинів невизначеного складу в широкому інтервалі параметрів стану; детальним аналізом похибок розрахованих даних і їхнім адекватним описом.

**Практичне значення отриманих результатів** виконаної роботи полягає в тому, що запропонована модель прогнозування теплофізичних властивостей - ЗР-С<sup>Р</sup>Я може бути використана для оперативного (без великих витрат коштів і часу) отримання інформації о в'язкості, густини, тиску насичених парів, псевдокритичних параметрах, поверхневому натягу, показнику заломлення в широкому діапазоні параметрів стану як для чистих речовин, так і мультикомпонентних сумішей невизна<sup>^</sup>

ченого складу з використанням невеликого об'єму вихідної емпіричної інформації. Ці дані можуть використовуватися при моделюванні процесів теплообміну, хімічному синтезі нових речовин і матеріалів, видобутку нафти і газу, переробці органічних сировинних ресурсів тощо, що дозволяє істотно зменшити об'єм дорогих експериментальних досліджень.

**Особистий внесок автора.** Дисертація виконана при консультаціях наукового керівника. На окремих етапах в роботі брали участь співробітники лабораторії кафедри інженерної теплофізики ОНАХТ - співавтори публікацій. Особисто здобувачем виконано основний об'єм досліджень, пов'язаних з розробкою комплексних методик для прогнозування теплофізичних властивостей речовин як чистих речовин, так і мультикомпонентних розчинів невизначеного складу.

**Апробація результатів роботи.** Основні результати виконаних досліджень доповідалися автором на 15 конференціях, в тому числі на: Міжнародній конференції "Інноваційні розробки в галузі техніки і фізики низьких температур". 8-10 грудня 2010 року, Москва; Науково-технічній конференції Холод-2011. Проекологія та енергозбереження. 2 лютого 2011, Санкт-Петербург; Міжнародній науково-технічній конференції "Сучасні проблеми холодильної техніки і технології", 17-20 травня 2011 року, Одеса, ОНАХТ; VII Міжнародна науково-технічна конференція "Сучасні проблеми холодильної техніки і технології", 14-16 вересня 2011, Одеса, ОДАХ; VI Міжнародна науково-технічна конференція. "Удосконалення малої хла-дотегілотехніки-використання в харчовій галузі" 19-21 вересня 2012 року, Донецьк; VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Сталий розвиток і штучний холод» 8-Ю жовтня 2012 року, Одеса; IX Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми холодильної техніки і технології», Одеса 10-12 вересня 2013 року; VI Міжнародної науково-технічної конференції «низькотемпературні і харчові технології в XXI столітті» 13-15 листопада 2013 року, Санкт-Петербург.

За цикл проведених досліджень автор отримала грамоту від Президії Національної Академії Наук України за роботу "Нові принципи прогнозування теплофізичних властивостей речовин на лінії насичення" від 15 лютого 2012 року.

**Публікації.** Основний зміст дисертації викладений у 8 статтях, опублікованих у фахових періодичних журналах; 4 друкованих працях, опублікованих у збірниках наукових праць міжнародних конференцій; 10 роботах, опублікованих у формі тез у збірниках тез доповідей конференцій.

**Структура та об'єм дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаної літератури, 143 джерела й 2 додатків. Основна частина дисертації представлена на 149 сторінках. Загальний обсяг роботи становить 175 сторінок, у тому числі додатки на 12 сторінках, 108 рисунків, 33 таблиці.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, відображено зв'язок виконаних досліджень з існуючими державними програмами та держбюджетною науковою тематикою ОНАХТ, сформульовано мету й визначено задачі дослідження. Наведено інформацію про наукову новизну й практичну цінність виконаних досліджень, зазначено особистий внесок здобувача, подано відомості про апробацію результатів дисертаційної роботи й публікації.

У першому розділі дисертації представлений короткий аналіз принципів, покладених в основу існуючих методів прогнозування властивостей речовин.

В даний час об'єм інформації о теплофізичних властивостях чистих речовин і технічно важливих мультикомпонентних розчинів (нафти, газового конденсату, мастила, РХМ і т.п.) в галузевих базах довідкових даних не задовольняє потребам практики. В цих умовах розрив між потребами науки і техніки та можливостями їх задоволення дедалі збільшується, що негативно позначається на темпах зростання економіки. У сформованій ситуації найбільш продуктивним слід визнати підхід, який би поєднував у собі точність емпіричного вивчення властивостей речовин в обмеженому інтервалі параметрів стану з організуючим початком теоретичних досліджень. Такий шлях відкриває використання методів прогнозування теплофізичних властивостей речовин, заснованих як на принципах адитивності та конститутивності деяких теплофізичних властивостей, так і на законі відповідних станів та основних принципів скейлінга. Виконаний аналіз інформації про властивості речовин, що міститься в літературі показує, що найбільш доступними є дані про зиск насичених, парів і густини рідини на лінії кипіння при декількох температурах. Ця інформація зазвичай міститься в CAS number або характеристичних параметрах (для газових конденсатів, нафти, мастила і т.п.).

На підставі критичного аналізу опублікованої інформації показано, що цілком певні перспективи мають методики прогнозування властивостей речовин і мультикомпонентних розчинів, в якій принципи скейлінга (SP) інтегруються в структурні методи прогнозування (SP-QSPR). Запропонований в роботі феноменологічний підхід до прогнозування теплофізичних властивостей нормальних речовин на лінії насичення заснований на положеннях сформульованих в роботах проф. Железного В.ГІ. та його учнів.

В рамках зазначеної концепції теплофізичні властивості речовин на лінії кипіння такі як: капілярна стала -  $a^2$  різниця густин на лінії кипіння та конденсації -  $Ap^p-p''$ , густини на лінії кипіння -  $p$  поверхневий натяг -  $\sigma$ , показник заломлення -  $n$  можуть бути описані простими двухконстантними залежностями виду (1) - (5). Для апроксимації і прогнозування тиску насичених парів -  $P_s$  рекомендується вико-

№ рівняння	Властивість	Форма рівняння
1	Капілярна стала	$a^2 = a_0!$
2	Різниця ортобаричних густин	$Ap = p_0^{-1P/(<)},$
3	Поверхневий натяг	$a = c_0./^{\wedge}.$
4	Показник заломлення	$1п(0) = 1п(кГ) + Д, -П^{па}$
5	Густина на лінії кипіння	$ln<л' = Я, .QP ^{b}Vn,$
6	Тиск насичених парів	$ln (1fn_s) = a_R \Pi + b \zeta \Upsilon$
7	В'язкість	$y_v - a_n (y - Or)^b -$

де  $a_0, p_0, c_0, B_i, B_n$  - амплітуди, що характеризують індивідуальні властивості речовин;  $a_k, B$ , — індивідуальні коефіцієнти, які визначаються з дослідних даних;  $c = 2.64$ ;

$\Pi = \ln(T_c/T)$  и  $\rho = \rho_c / T$  (- зведені температури;  $n$ ,  $D\rho$ - критичні показники (використовуються теоретичні значення);  $\omega(i)$ ,  $\rho(0)$ ,  $I^*(0)$ , - універсальні кросоверні функції;  $\rho_{г.} = \rho_c$  - зведений тиск;  $\rho = \rho / \rho_c$  та  $\rho' = \rho / \rho_c \sim$  зведені густини.

Запропонована методика прогнозування теплофізичних властивостей речовин, припускає використання універсальних співвідношень між амплітудами. Крім того запропоновані в літературі комплекси амплітуд можуть застосовуватися для перевірки якості прогнозування критичних параметрів і критеріїв термодинамічної подоби. Накопичений досвід застосування зазначених вище кореляцій для прогнозування теплофізичних властивостей речовин показує, що вони мають високі екстраполяційні можливості і дозволяють описувати термодинамічні функції в усьому інтервалі температур існування рідкої фази, включаючи околицю критичної точки. Крім того, перевагою запропонованих методів прогнозування є можливість їх застосування в рамках однорідного наближення для розрахунку термодинамічних властивостей в широкому інтервалі температур РХМ, нафти і газового конденсату.

Другий розділ присвячений огляду літературних джерел, присвячених методам прогнозування теплофізичних властивостей на лінії насичення. В розділі критично аналізуються найбільш часто застосовані на практиці кореляції для обчислення критичних параметрів, густини, в'язкості, поверхневого натягу. Розглядаються діапазони параметрів, в яких вони застосовуються, похибка і об'єм вихідної інформації, яка необхідна для їх використання. Проведене дослідження показує, що існуючі методи прогнозування, як правило, вимагають значного об'єму вихідної емпіричної інформації. Більшість розроблених кореляцій між теплофізичними властивостями носять емпіричний характер. Запропоновані кореляції, не дозволяють прогнозувати властивості в широкому інтервалі температур. Крім того, існуючі моделі розрахунку теплофізичних властивостей на лінії кипіння не враховують специфіки міжфазної границі рідина - пар і тому в більшості випадків не можуть бути рекомендовані для прогнозування фізико-хімічних властивостей розчинів.

Особливо важливе значення при моделюванні теплофізичних властивостей речовин мають дані о критичних (псевдокритичних) параметрах. В літературі наведено достатньо багато методик розрахунку значень критичних параметрів за допомогою структурно адитивних методів. Ці методи при розрахунку критичних параметрів хімічно простих з'єднань забезпечують задовільну точність. Однак, застосування цих методів для високомолекулярних сполук часто призводить до високих погрешностей розрахунку критичних (псевдокритичних) параметрів. Крім того запропоновані в літературі структурно адитивні методи розрахункового визначення критичних параметрів не адаптовані до мультикомпонентних систем невизначеного складу.

Наведені в літературі рівняння для прогнозування таких теплофізичних властивостей як густина, тиск насичених парів, в'язкість і поверхневий натяг, як правило, є малоконстантними апроксимаційними рівняннями. Ці кореляції зазвичай рекомендуються для певних груп речовин в досить обмеженому інтервалі параметрів. Коефіцієнти цих рівнянь зазвичай не має термодинамічного сенсу, а кореляції для різних теплофізичних властивостей не утворюють систему термодинамічно узгоджених рівнянь. Ця обставина обмежує можливості прогнозування густини, в'язкості

капілярної сталої, критичних параметрів, поверхневого натягу, тиску насичених парів з використанням різного набору вихідної емпіричної інформації.

У третьому розділі представлені основні положення запропонованої автором моделі 8P-( )8PЯ для прогнозування теплофізичних властивостей чистих речовин (холодоагентів) та мультикомпонентних розчинів невизначеного складу (РХМ). Наведений у розділі аналіз показує, що методи розрахунку фізико-хімічних властивостей речовин з використанням таких структурно-адитивних властивостей (комплексів) як парахор, ортохор, мольная рефракція, не враховують їх температурної залежності. Для усунення цього недоліку в дисертації пропонується використовувати нові структурно-адитивні комплекси та властивості, такі як: ізінгове значення парахору -

$$[P]_c = \frac{M \cdot z_0}{P_0} \cdot \frac{Bi^1}{b}, \text{ рефракція - } Y_c \text{ — } Y_c n_c^n, \text{ мольний об'єм конденсованої рідкої}$$

фази при  $T = 0 \text{ K}$  -  $Y_0$ , які були отримані в рамках застосування рівнянь розширеного скейлінга (2)-(5) в класичних формулах для розрахунку парахора (Сагдена) і рефракції (Лоренц - Лорентца). В результаті проведених досліджень встановлено ряд нових співвідношень між критичними параметрами, ізінговими значеннями парахора і мольної рефракції, мольним критичним об'ємом і мольним об'ємом конденсованої рідкої фази при  $T = 0 \text{ K}$  для алканів та їх галоїдопохідних (див. таблицю I), де

$Y_i^{calc}$ . Наведені в таблиці дані вказують на лінійну залежність між значеннями  $Or, R_c, [P]_c, V_0, V_{cy}, Y, b$ .

	$[Or]$	$[Ше]$	$[P]_c$	Fo	$Y_c$	$V_{nb}$
$[Or]$	-	8,467[0] AAD=3,1Z	2,467 [Or] AAD=4,09	0,815-[Or] AAD=2,42	3,212 [Or] AAD=3,1	1,269 [Or] AA 0=6,6
$mc$	0,1181 [Ше] AAD=3,83	-	0,2914[П]с AAD= 1,87	0,09625 [R]с AAD~ 3,0	0,3795-[#]<- AAD=-1,79	0,1499-[Я]е AAD=3,3\
№	0,4053-[P]с AAI> 4,18	3,432-Ис AAD= 1,86	-	0,3304-[/>>]с AAD=3,04	1,302-[/*]{- AAI>2P1	0,5145 [/'}< AAD=4,23
Fo	1,227-Fo ЛЛ 0=2,4	10,39-Fo AAI>2,9	3,027-Fo AAD= 2,92	-	3,942-Fo AAD=2,09	1,557-Fo ,AAI> 5,69
$Y_c$	0,3113- $V_c$ AAI> \ 2	2,635 - $V_c$ AAD= 1,78	0,768- $F_c$ AAD=2,33	0,2537- $F_c$ AAD=2,U	-	0,3951 - $F_c$ AAI> 4,66
$Y_{nb}$	0,788- $V_{nb}$ AAD=6J1	6,67 IF«* AAD= 3,43	1,944- $F_{,}$ * AAI> 4,39	0,6423- $V_{nh}$ AAD=5,95	2,531 ' $V_{nb}$ AAD= 4,81	-

Цей висновок сприяє розвитку методів прогнозування фізико-хімічних властивостей речовин в рамках розвиваємо\*! в справжній роботі моделі ЯР-С^PЯ не тільки для чистих речовин, але і мультикомпонентних розчинів (в одноріднішому наближенні). При цьому значення структурних комплексів  $Oz, K_{ci}$  /РД можуть бути обчислені без підсумовування інкрементів, а з використанням співвідношень наведених у таблиці 1, тобто з використанням обмеженої інформації найбільш доступної інформації про густину речовини ( $Y_0, Y_{nb}$ ). Крім того, амплітуди  $p_0$  і  $a_0$  входять у комплекс  $[P]_c$ , критичні показники  $p>$  д критерій Риделя  $a_2$  та критичні параметри -

$P_c$ ,  $T_c$ ,  $P_c$  входять до складу універсальних комплексів амплітуд, що забезпечує термодинамічну узгодженість запропонованих методів прогнозування властивостей речовин. Дослідження нових структурно-адитивні комплексів  $V_o$ ,  $V_{cf}$ ,  $Y_{nb}$ ,  $Or$  дозволило вивчити температурну залежність структурних інкрементів для мольного об'єму для класу вуглеводнів та їх галоїдопохідних (див. рис. 1). З рисунка випливає, що зі збільшенням температури їх значення збільшуються. Отже, молярний об'єм рідкої фази на лінії кипіння є структурно - адитивною величиною при різних температурах.

В дисертації пропонується дві методики прогнозування теплофізичних властивостей речовин, які відрізняються об'ємом вихідної інформації. В рамках першої методики прогнозування ТВР в якості обмеженої вихідної інформації при виконанні розрахунків ТВР може бути використана найбільш доступна інформація про такі характеристичних параметрах як:  $p_{20}$ ,  $P_{20}$ ,  $\rho_{20}$  - густина, тиск, в'язкість при  $t=20^\circ\text{C}$ ;  $T_{nb}$  - температурі кипіння;  $T_{cz}$  - температура кристалізації;  $M$  - молекулярна маса хімічної сполуки або середня молекулярна маса (для мультикомпонентних розчинів). Ця інформація, як правило, міститься в CAS number для всіх зареєстрованих речовин. Похибка прогнозування ТВР в інтервалі зведених температур/  $p$  -

$0.05 < t < 0.6$ ,  $P_s$  -  $0.05 < \Gamma < 0.6$ ,  $t/\rho$  -  $0.15 < \Gamma < 0.5$ , та  $0.15 < t < 0.5$  для чистих речовин демонструють рисунок 3-4. Похибка прогнозування теплофізичних властивостей чистих речовин можна зменшити, якщо використовувати в якості вихідних даних декілька більший об'єм емпіричної інформації. При цьому слід орієнтуватися на застосування найбільш доступної інформації, в якості якої рекомендується використовувати дані про гу стину рідкої фази у вузькому інтервалі температур.

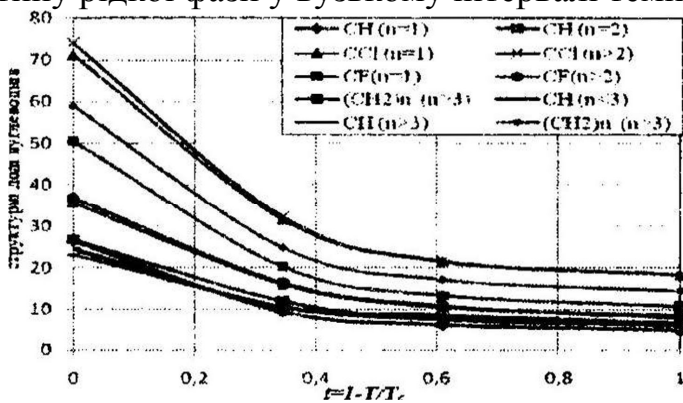
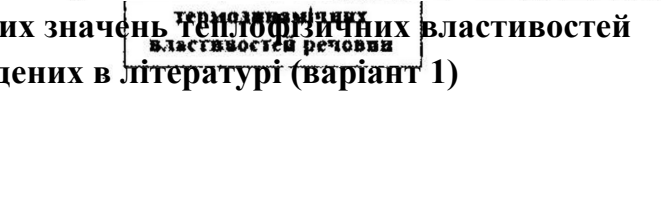
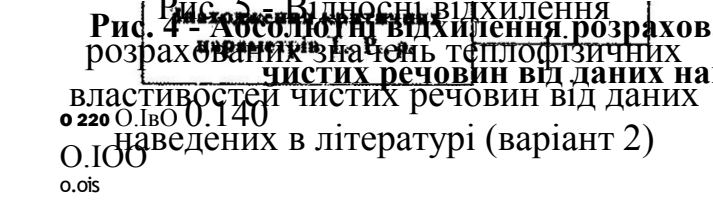
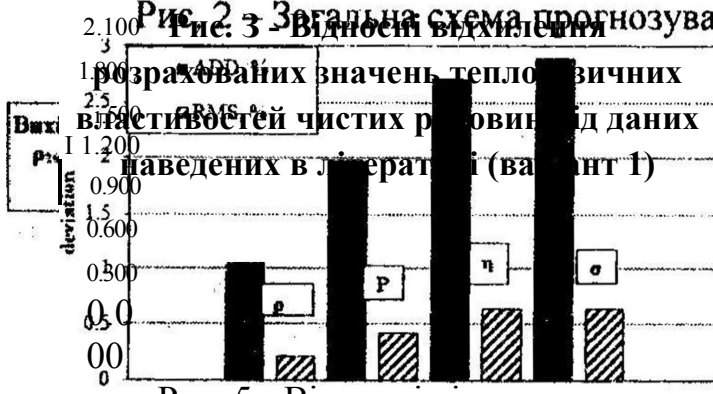


Рис. 1 - Залежність мольного об'єму алканів та їх галоїдопохідних від зведеної температури

На рис 5-6 показано, як змінюється похибка прогнозування ТВР порівняно з варіантом 1, якщо буде використано такий об'єм вихідних даних (другий варіант методики): значення густини/  $\rho$  в околі температури нормального кипіння ( $-15\text{K} < T < +15\text{K}$ ),  $M$  - молекулярна маса хімічної сполуки  $p_{nb} > P_{nb}$ ,  $\rho_{nb}$  - густина, тиск і поверхневий натяг при  $T_{nb}$  і значення в'язкості при двох температурах. Загальна схема прогнозування властивостей чистих речовин представлена на рисунку 2.



Аналізуючи наведену на рисунках інформацію можна констатувати, що навіть незначне збільшення об'єму вихідної інформації дозволяє значно понизити похибку прогнозування теплофізичних властивостей речовин. Як інтегральних критеріїв похибки обчислених значень теплофізичних властивостей чистих речовин рекомендується використовувалися наступні величини: *A VR, RMS, AAD, Bias*.

$$\rho = \rho_0 \left( 1 - \frac{\alpha \Delta T}{1} \right) \quad (17^*)$$

В цілому можна констатувати, що запропонована модель забезпечує необхідну для виконання інженерних розрахунків точність обчислення різних теплофізичних властивостей речовин у широкому інтервалі температур з використанням мінімального об'єму вихідної інформації. Отримана інформація про густину на лінії кипіння може бути використана в якості базової інформації для прогнозування термодинамічних властивостей речовин і розчинів в рідкій фазі. У даній роботі для прогнозування термодинамічних властивості холодоагентів в рідкій фазі пропонується використовувати малоконстантне рівняння стану Кессельмана.

$$Z = 1 - 1 \cdot 744 \cdot \left[ \left( \frac{P}{P_c} \right)^{0,4654} \right] \quad (10)$$

де

$$\alpha = 0,795 - \frac{1}{T_c} \exp \left( \frac{m}{T_c} \right) \quad (9)$$

$$a = \frac{1}{P_c} \left[ \frac{1}{Z} - \frac{1}{Z_c} \right] \quad (11)$$

де (8)-(11)  $T_c$  - критична температура,  $a, b, c$  - коефіцієнти, які визначаються з експериментальних даних і мають певний фізичний зміст. Так константа  $a$  характеризує густину  $\rho_0$  конденсованої фази при температурі рівній  $7M$  К.

$$\rho_{10} = \rho_0 \left( \frac{10}{P_c} \right)^{\alpha}$$

Проведена верифікація показує, що така заміна емпіричного коефіцієнта  $a$  в рівнянні

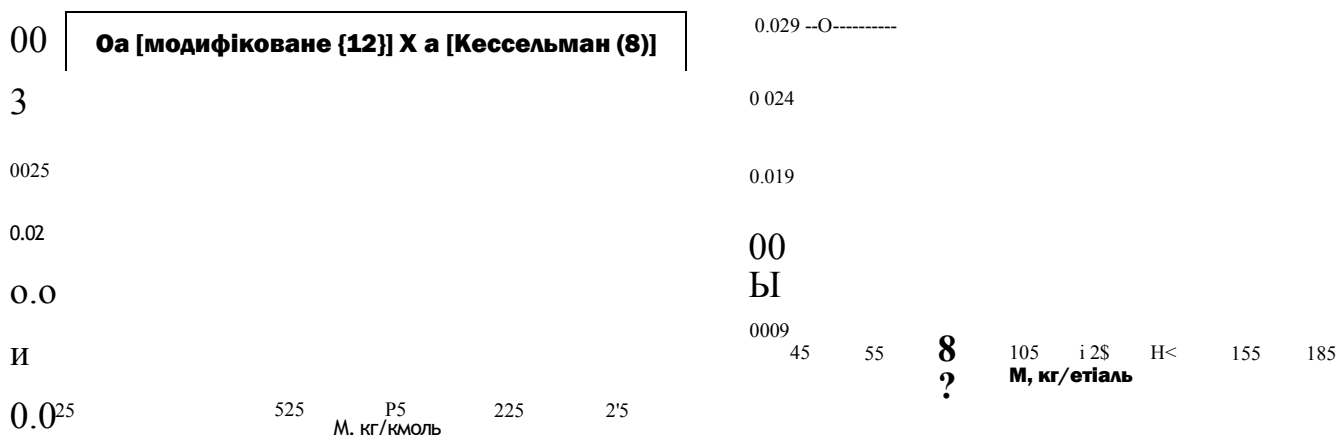


Рис. 7 - Порівняння коефіцієнта  $a$  рівняння стану Кессельмана П.М. для вуглеводнів з значеннями коефіцієнта  $a$ , розрахованими з даних за коефіцієнтом -  $P_0$  (2)

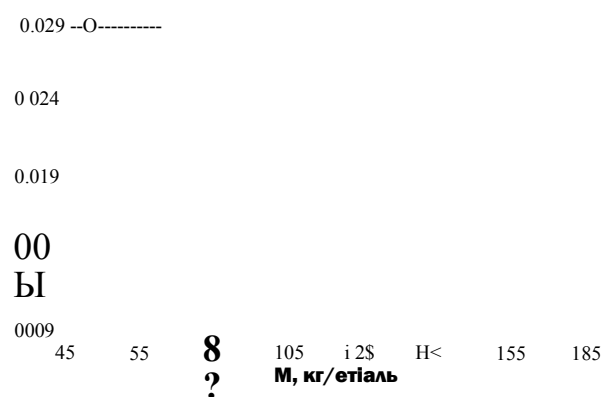


Рис. 8 - Порівняння коефіцієнта  $a$  рівняння стану Кессельмана П.М. для холодоагентів з значеннями коефіцієнта  $a$ , розрахованими з даних за коефіцієнтом -  $p_0$  (2)

(8) на  $(\rho_0 10^3 = a/0,8606 \text{ моль/см}^3)$  практично не відбилася на якості прогнозування густини рідкої фази речовин в широкому інтервалі параметрів стану. Відносні відхилення представлені на рисунку 9 розрахованих значень густини холодоагентів і вуглеводнів до тисків 50МПа вказують на гарне узгодження з довідковими да-

ними. Існуючі методи визначення густини речовин на лінії конденсації припускають наявність великого об'єму експериментальних даних о термічних властивостях речовин в газовій фазі. Проведений в роботі аналіз показує, що найбільш адаптованою до методу БР-ОБРП є кореляція для прогнозування густини насиченого пара запропонована Романовим В.К [1].

$$\frac{P}{p} \ll \gamma^{\lambda} - \text{каг} \quad (13)$$

$$Z' = \frac{P_s \cdot M}{p \cdot \gamma^{\lambda} \cdot \mu_s} \quad (14)$$

де  $Z(T)$  - універсальна для нормальних речовин функція;  $B = ] .07$  - коефіцієнт;  $T$  - коефіцієнт стискування. З рисунка 10 випливає, кореляція (13) дозволяє виконувати прогнозу оцінку густини насичених парів холодоагентів на лінії конденсації в широкому інтервалі приведених температур з задовільною для практики точністю. При оцінці параметрів ефективності компресорних систем працюючих на альтернативних холодоагентах велике значення мають термодинамічні властивості перегрітої пари. Ці дані можуть бути розраховані з використанням віріального рівняння стану з обмеженою кількістю коефіцієнтів.

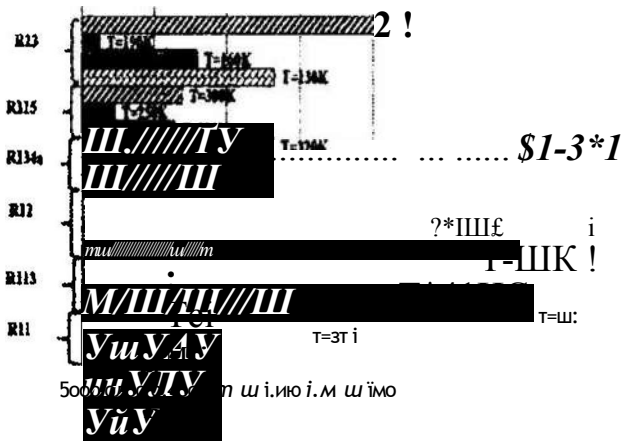


Рис. 9 - Значення середніх відносних відхилень ААО розрахованих значень густини холодоагентів за рівнянням стану (8) від довідкових даних [2]

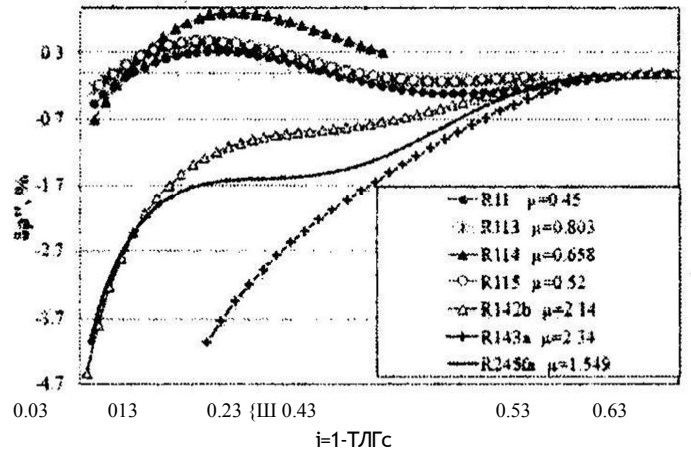


Рис. 10 - Відносна похибку розрахунку густини пара на лінії конденсації для холодоагентів від довідкових даних [2]

Для прогнозування другого віріального коефіцієнта з використанням вихідної інформації про густину на лінії кипіння (розрахованої в інтервалі зведених параметрів  $0.5 < T \sim T_c / T < 1.5$  по моделі БР-С^РП) пропонується використовувати розроблені на кафедрі інженерної теплофізики ОДАХ кореляції [1], які гармонійно вписуватися в загальну модель ЗР-С^РП

$$B(T) = \frac{B_0^*}{\rho'} \quad (15)$$

$$B_0^* = -0.9 \cdot (- \ln \Gamma \gamma^{\lambda} - 1) \cdot 10^{-5} \cdot (- \ln \gamma)^7 \quad (16)$$

Для речовин, молекули яких володіють дипольним моментом, відмінним від нуля, другий віріальний коефіцієнт рекомендується розраховувати по кореляції:

$$B(T) = \dots \quad (17)$$

$$B_0^* = B_0 - A' (0.002 + 0.005 \cdot \ln \Gamma^{\lambda}) \quad (18)$$

де  $B_0^*$  - зведений дипольний момент\*

$$\frac{1}{T_c} \cdot P \quad (19)$$

Результати проведеної верифікації запропонованої методики прогнозування густини газової фази для деяких холодоагентів наведені в таблиці 2.

Таблиця 2 - Значення середніх відносних відхилень розрахованих значень густини газової фази від довідкових даних

Речовина	ААО, %			
	T=260K	T=280K	T=300K	T=350K
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.16	0.04	0.006	-
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.62	0.58	0.45	0.65
I-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.36	0.47	0.57	0.66
ШЗ4а	2.16	1.69	2.01	-

Таким чином, можна констатувати запропонована в дисертації модель прогнозування 8P-(O)8PK. дозволяє з використанням обмеженої та доступної емпіричної інформації прогнозувати теплофізичні властивості чистих речовин в широкому інтервалі параметрів стану.

Четвертий розділ дисертації присвячений питанням прогнозування теплофізичних властивостей розчинів холодоагент/мастило. Як відомо реальними робочими тілами (РРТ) парокompресорних холодильних машин є розчини холодоагенту в компресорних мастилах. Слід констатувати, що кореляції, які містяться в літературі для розрахунку теплофізичних властивостей РРТ відрізняється високою похибкою. Проблеми пов'язані з моделюванням теплофізичних властивостей РХМ обумовлені кількома причинами. По-перше, розчини холодоагентів в компресорних мастилах не є ідеальними, а мастила мають невизначений склад і структуру. Зважаючи на термічну нестабільність при високих температурах для мастил відсутня критична точка. Тиск насичених парів компресорних мастил, істотно нижче атмосферного. По-друге, в літературі практично відсутні дані о фізико-хімічних властивостях випускаючих промисловістю компресорних мастил. Для більшості компресорних мастил, призначених для застосування з альтернативними холодоагентами, невідомі значення середньої молекулярної маси, що значною мірою ускладнює процедуру моделювання властивостей РХМ. При моделюванні властивостей РХМ залишається не вирішеною задача визначення псевдокритичних параметрів РХМ. Викладені обставини та методичні проблеми експериментального дослідження властивостей РХМ роблять завдання розробки методів прогнозування критичних параметрів та термодинамічних властивостей реальних робочих тіл для компресійного холодильного обладнання надзвичайно актуальною.

В даній роботі для визначення псевдокритичних параметрів РХМ пропонується використовувати найбільш доступну інформацію про густину, тиску насичених парів та капілярної сталої РХМ в рамках викладеної вище моделі БР-рБРЯ. У роботі пропонується виконувати прогнозування псевдокритичних параметрів для РХМ в однорідному наближенні на декількох концентраціях з урахуванням відмінності ефективної концентрації поверхневого шару від складу рідкої фази. Розглянута модель прогнозування властивостей РХМ була апробована на розчинах: Я245fa/P1ape1eIG АСП 100 РУ, Я600a/Пепізо \VF-15A. Алгоритм прогнозування теплофізичних властивостей РХМ представлений на рисунку 11.

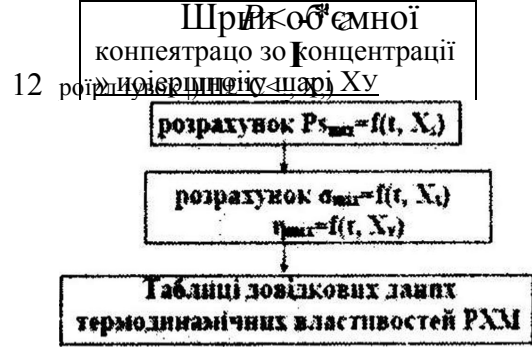
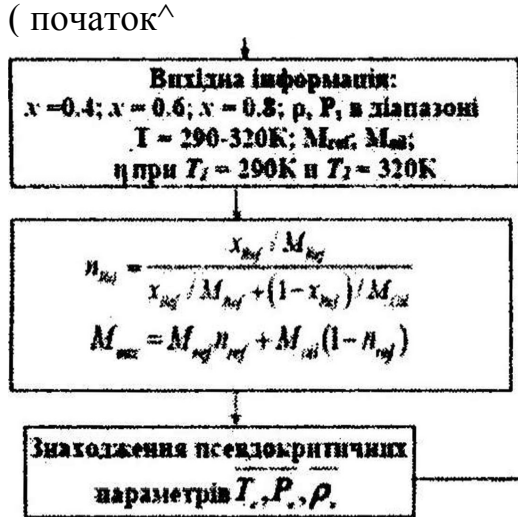


Рис. 11 - Загальний алгоритм прогнозування теплофізичних властивостей РХМ

Результати прогнозування псевдокритичних параметрів та теплофізичних властивостей для 11245га/Р1апеіе1г АСБ 100 РУ, ЯБООа/Пепізо \VF-15А добре узгоджу ються з

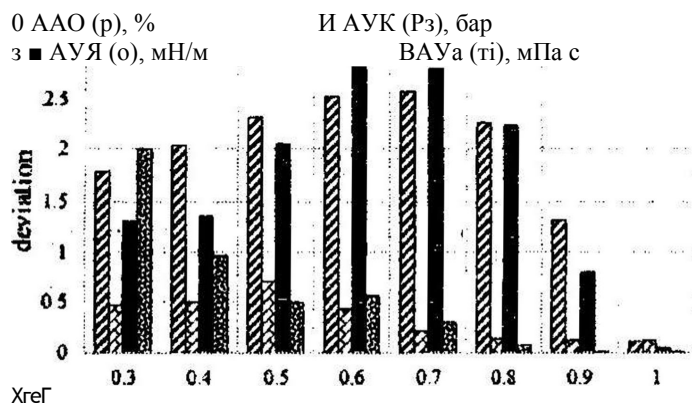


Рис. 12 - Відхилення розрахованих значень теплофізичних властивостей розчинів Я245Pa/Р1апеіе1Г АС О 100 РУ відданих наведених в літературі

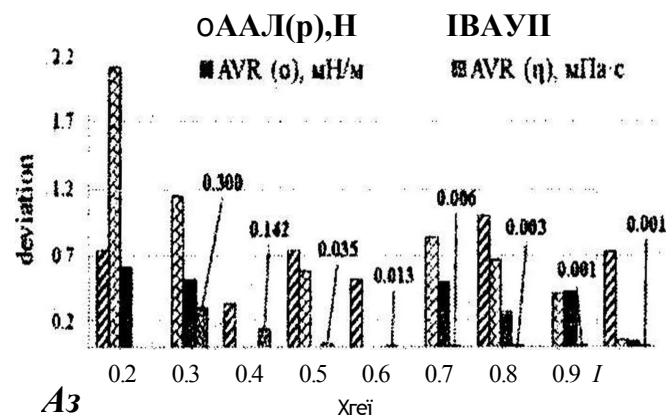


Рис. 13 - Відхилення розрахованих значень теплофізичних властивостей розчинів ЯБООа/Яепізо \VF-15А від даних наведених в літературі

експериментальними даними (див. рисунки 12-13).

Виконані в роботі дослідження показують, що при прогнозуванні тиску насичених парів та поверхневого натягу РХМ необхідно враховувати різницю між концентрацією компонентів в рідкій фазі та їх концентрацією в поверхневому шарі. Розраховані за методикою 8P-( )8PЯ дані о поверхневому натягу і тиску насичених парів, повинні відноситися до концентрації компонентів в поверхневому шарі розчину.

Для визначення концентрації розчину в поверхневому шарі можна скористатися залежністю (20) [3]:

$$x_1^{\sigma} \cdot x_1^{\alpha} = \frac{\kappa \cdot x^*}{1 + \kappa \cdot \eta \cdot x^*} \quad (20)$$

де  $x^*$  - концентрація холодоагенту в об'ємній фазі РХМ,  $x^{\circ}$  - концентрація холодоагенту в поверхневому шарі РХМ;  $\kappa$  - емпіричний коефіцієнт.

Як показали проведені дослідження коефіцієнт  $k$  для різних РХМ практично не залежить від температури та пропорційній концентрації розчинів в поверхневому шарі. Для однокомпонентних холодоагентів (I1245Aa<sub>5</sub> I1600a) і різних компресорних мастил (Ріапеіеіг АСО 100 РУ, ХМ1 Азмол, Кеїто \VF-15А) значення цього коефіцієнта залишається практично незмінним  $k \ll 0.80$ . Ця обставина дозволяє з використанням обмеженої експериментальної інформації о поверхневому натягу РХМ розраховувати концентрацію їх поверхневого шару. Навпаки, для сумішевих холодоагентів значення коефіцієнта  $k$  може відрізнятися від цього значення. Автор припускає, що відхилення від середнього значення  $k \ll 0.80$  можуть бути викликані селективною розчинністю компонентів сумішевого холодоагенту в мастилах. Відповідно до викладеної вище концепції, інформація на лінії кипіння РХМ може розглядатися в якості вихідної при прогнозуванні термічних властивостей в рідкій фазі при високих тисках в рамках однорідного наближення з використанням рівняння Кессель-мана (8). При верифікації запропонованої моделі прогнозування властивостей РХМ, в якості досліджуваного об'єкта були розглянуті розчини 1ДД,2чеїгаПиогоеЙіапе (НРС-134а) + 2,5,8,11 Д4-репІаохарепабесапе (ТЕОМЕ), дані по яких наведені в роботі [4]. В якості вихідної інформації для проведення розрахунку густини при високих тисках РХМ використовувалися  $P$ - $y$ - $T$  дані на одній ізотермі  $T = 303.15$  К, і дані про молекулярну масу холодоагенту та ТЕОМЕ. На рисунку 14 представлені відносні відхилення розрахованих значень густини розчинів НРС-134а + ТЕВМЕ від експериментальних даних при різних концентраціях.

**П'ятий розділ дисертації** присвячений прогнозуванню теплофізичних властивостей газових конденсатів та їх фракцій. Газові конденсати є складними мультикомпонентними об'єктами дослідження, інформація про склад та псевдокритичні параметри для яких обмежена або відсутня. При розробці методів прогнозування теплофізичних властивостей газових конденсатів може бути використана тільки доступна інформація о структурно-груповому вуглеводневому складі, середньої молекулярної масі та таких параметрах як: показник заломлення, густину при температурі 20 °С і різні характеристичні температури кипіння. Проведене в дисертації дослідження показує, що методика 8P-( )8PП може бути адаптована до розрахунку ТВР вуглеводнів невизначеного складу. Наявність інформації о мольному об'ємі газових конденсатів при нормальній температурі кипіння дозволяє з використанням кореляцій наведених у таблиці 1 розрахувати різні структурно-адитивні комплекси, включаючи молярний критичний об'єм. Значення псевдокритичних температур газових конденсатів було обчислено із рівняння (5) з використанням інформації про густину при нормальній температурі кипіння. Значення псевдокритичних тисків газових конденсатів були розраховані при апроксимації рівнянням (6) довідкових даних о тиски насичених парів у вузькому інтервалі температур (303-343К).

В дисертації наведені дані про отримані значення псевдокритичних параметрів таких родовищ; Астраханського, Карачаганакського, Оренбурзького, Уренгойського, Шуртац, аналізується якість отриманої інформації

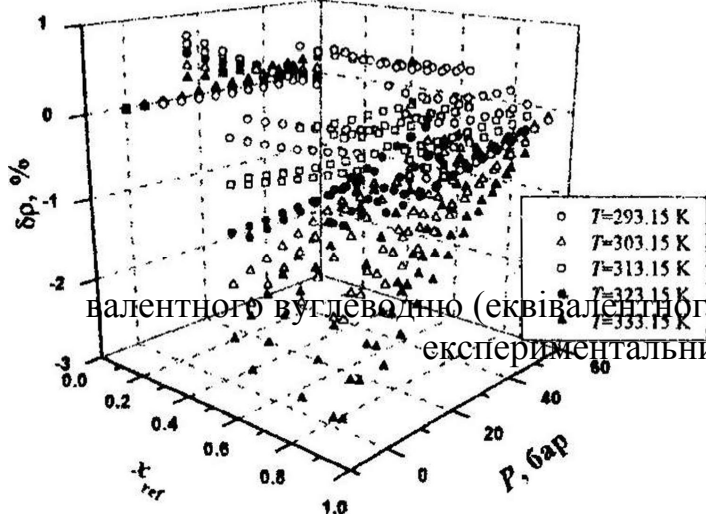


Рисунок 14 - Відносні відхилення розрахованих значень густини розчинів НРС-134а +

валентного вуглеводню (еквівалентного алкана та еквівалентного наф- ТЕвОМЕ від експериментальних даних при тена). під цим терміном слід розумі- зазвичай відсутня інформація о термічних властивостях на лінії кипіння навіть в обмеженому інтервалі температур. Тому при прогнозуванні псевдокритичних параметрів в даній роботі була використана гіпотеза про незмінність групового вуглеводневого складу для фракцій мають різні діапазони википання. В рамках цієї гіпотези доцільно використовувати модель екви- різних концентраціях ти хакі вуглеводні, які мають темпе ратуру кипіння близьку до температури википання якоїсь фракції В цьому випадку псевдокритичні властивості рекомендується розраховувати з використанням простих правил

$$m_c = m \cdot X' + m_2 x, \quad (21)$$

$$P' * I \gg X_l \Gamma' - X, \quad (22)$$

адитивності для еквівалентних вуглеводнів:

$$P_c = P_c - X_p + P''_c - X_n, \quad (23)$$

де  $T_c^p$ ,  $T''$  - критичні температури еквівалентних вуглеводнів (парафіну та нафтену);  $P$ ,  $P''$  - критичні тиски еквівалентних вуглеводнів (парафіну та нафтену);  $P_c > P_c \cdot$  значення критичних густин еквівалентних вуглеводнів (парафіну та нафтену);  $X_p X_n$  - мольні концентрації парафінів та нафтенів в газовому конденсаті.

В дисертації наведені розрахункові дані о псевдокритичних параметрах різних вузьких фракцій газових конденсатів (Астраханського), аналізується якість отриманої інформації. Проведений в роботі аналіз показує, що дані отримані в рамках моделі еквівалентних вуглеводнів (без залучення емпіричної інформації) добре узгоджуються з результатами розрахунку по широко застосовуваним формулам Ріазі та Доуберта [5]. А середня відносна похибка розрахунку псевдокритичних параметрів для фракцій Астраханського газоконденсату становить:  $\Gamma_c = \pm 0.71\%$ ,  $p_c = \pm 1.2\%$ . В дисертації, з використанням представленої вище моделі, проведена оцінка екстраполяційних можливостей рівнянь (1-6) при прогнозуванні теплофізичних властивостей на лінії кипіння в широкому інтервалі температур (див. табл. 3).

Для прогнозування теплофізичних властивостей газових конденсатів в рідкій фазі при високих тисках було використано рівняння стану Кессельмана (8). В якості вихідної інформації використовувалися дані о теплофізичних властивостях газових конденсатів на лінії кипіння, отримані в рамках запропонованої моделі прогнозування. Дані про похибку розрахунку густини газоконденсату в рідкій фазі при високих тисках (до 40 МПа), в порівнянні з інформацією, наведеною в літературі представлені на рисунку 15.

Таблиця 3 - Значення середніх відносних відхилень ААО розрахованих за запропонованими кореляція різних теплофізичних властивостей на лінії кипіння від даних наведених в літературі в інтервалі температур  $290 < T < 420$ .

Властивість, № формули	AAD, %				
	Родовище				
	Астраханське	Карачаганакське	Оренбургське	Уренгойське	Шуртан
P. (5)	0:050	0.043	0.371	0.082	0.171
<i>PJL6</i> )	0.310	0.158	1.758	0.279	0.584
o, (3)	10.831	5.843	1.968	1.421	1.904
0,(3) при $T^*=293.15K$	8.226	3.502	1.369	0.985	1.242
0, (7)	2.698	0.616	3.913	1.894	0.774

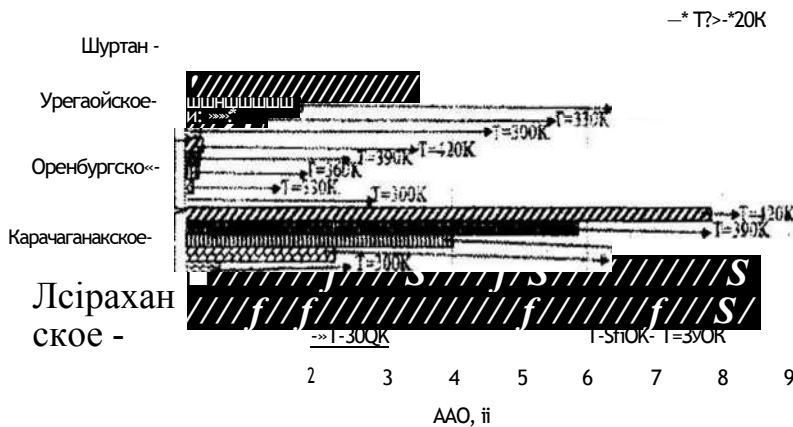


Рис. 15 - Значення середніх відносних відхилень розрахованих за рівнянням (8) значень густини газоконденсату від даних наведених в літературі в інтервалі температур  $290 < T < 420$  та тисків до 40МПа

Експериментальні дані про густину газової фази нафтових та газоконденсатних фракцій на лінії конденсації практично відсутні. Для розрахунку цієї властивості були використані кореляції (13)-(14). Оскільки інформація про густину насичених парів газових конденсатів та їх фракцій в літературі відсутня, верифікація запропонованої методики виконана для вуглеводнів. Проведений в роботі аналіз показує, що середня відносна похибка розрахунку густини

пара на лінії конденсації за запропонованою вище методикою для деяких вуглеводнів становить:  $C_4H_{10} \pm 0.208$  %;  $C_3H_8 \pm 0.89$  %;  $C_2H_6 \pm 1.1$  %;  $CH_4 \pm 0.85$  %.

Шостий розділ дисертації присвячений розробці методів прогнозування термодинамічних властивостей нафти й фракцій нафти, які необхідні при вирішенні оперативних завдань в нафтохімії. Для реалізації розробленого в дисертації методу SP-QSPR стосовно нафтопродуктам достатньо мати інформацію про груповий склад вуглеводнів об'єкта дослідження та таких характеристичних параметрів як: показник заломлення, густину при температурі 20°C і різні характеристичні температури кипіння. Ці дослідження були виконані на замовлення ТОВ «Газпром ВНДІГАЗ».

Алгоритм прогнозування теплофізичних властивостей нафти й їх фракцій (див. рисунок 16) включав: визначення групового вуглеводневого складу нафти або її фракцій (при відсутності інформації); розрахунок псевдокритичних параметрів фракцій нафти; розрахунок густини фракцій нафти й коефіцієнтів рівнянь (2), (5); прогнозування тиску насичених парів на лінії кипіння з використанням рівняння (6); визначення значень парахора, ортохора, з використанням рівнянь зв'язку між структу-



Маючи значення фактора ацентричності, можна визначити значення критерію Риделя рівняння (6) за відомою кореляції:

$$\sigma_{\Gamma} = 4.919 + 5.811, \quad (29)$$

Значення залишившогося невідомим коефіцієнта **B** в рівнянні (6) визначалося з використанням інформації про середню об'ємної температури кипіння  $T_{i,}$ . Отриманої, в результаті виконаних розрахунків інформації цілком достатньо для розрахунку структурно-адитивних комплексів  $[Pc]$  й  $O_{\sigma}$ , а, отже, прогнозування в'язкості та поверхневого натягу фракцій нафти в широкому інтервалі температур ( $200K < T < 650K$ ). Значення критеріїв похибки прогнозування теплофізичних властивостей фракцій нафти наведені на рисунках 17-18. Дана похибка прогнозування властивостей фракції нафти в повній мірі задовольняє фахівців, пов'язаних з проектуванням нафтогазового обладнання.

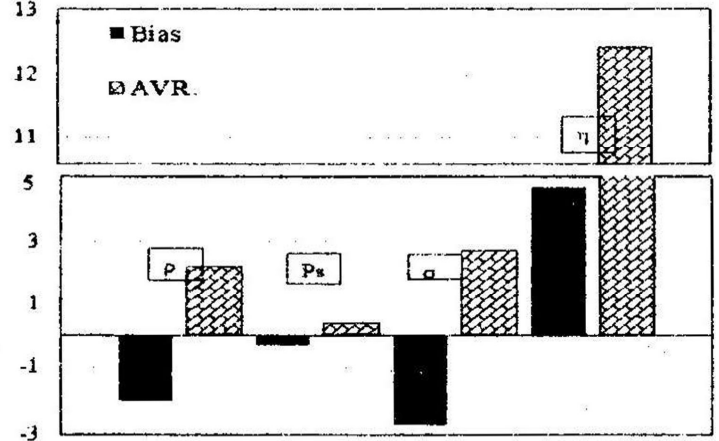
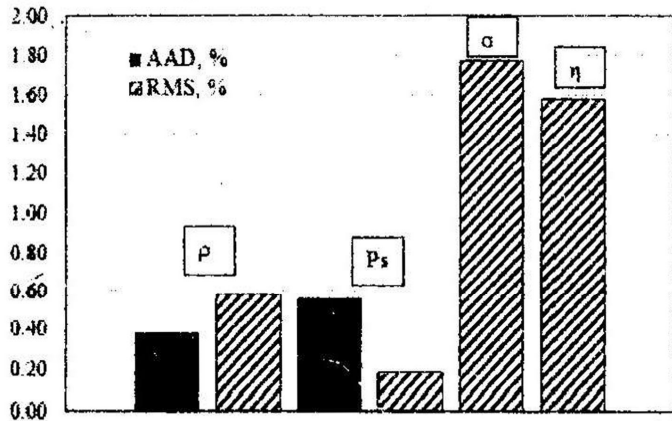


Рис. 17 - Відносні відхилення розрахованих значень теплофізичних властивостей фракцій нафти від даних наведених в літературі

Рис. 18 - Абсолютні відхилення розрахованих значень теплофізичних властивостей фракцій нафти від даних наведених в літературі

## ВИСНОВКИ

В дисертації наведено нові методи вирішення складної науково-практичної проблеми, пов'язаної з розробкою методів прогнозування теплофізичних властивостей чистих речовин та розчинів з використанням обмеженої емпіричної інформації. Отримані в роботі наукові результати можуть розглядатися як основа для створення бази довідкових даних з термодинамічних властивостей синтезованих холодоагентів та РХМ для нового покоління холодильного устаткування.

Узагальнюючи отримані в роботі наукові та практичні результати, можна сформулювати загальні висновки:

1. Запропоновано термодинамічно узгоджену методіку прогнозування капілярної сталості, поверхневого натягу, густини, в'язкості, тиску насичених парів - 8Р- ОБРЯ, в якій принципи скейлінга інтегровані в структурно-адитивні методи прогнозування теплофізичних властивостей речовин. На відміну від відомих методів прогнозування, коефіцієнти запропонованих кореляцій взаємопов'язані термодинамічними співвідношеннями. Показана можливість застосування запропонованих ко-

реляцій для прогнозування теплофізичних властивостей складних термодинамічних систем, нафти, газового конденсату, розчини холодоагент/мастило.

2. Розроблено нові структурно-адитивні комплекси (ізнгове значення парохора та рефракції, ортохор). Показано, що між зазначеними комплексами й критичною амплітудою для різниці ортобаричних густин, молярним критичним об'ємом існують прості кореляції, з використанням яких об'єм необхідної для прогнозування теплофізичних властивостей речовин емпіричної інформації може бути суттєво скорочено.

3. Доведено, що коефіцієнт  $a$  в рівнянні стану Кессельмана пропорційний амплітуді для різниці ортобаричних густин, що дозволяє скоротити об'єм вихідної інформації при прогнозуванні густини рідкої фази при високих тисках.

4. Для розрахунку густини на лінії конденсації та паровий фазі об'єктів дослідження (холодоагенти, РХМ, нафти, газового конденсату) можуть бути використані дані по густині на лінії конденсації, розраховані в рамках запропонованої в роботі моделі SP-QSPR.

5. При прогнозуванні псевдокритичних параметрів, тиску насичених парів та поверхневого натягу складних термодинамічних систем необхідно враховувати відмінність складу об'ємної фази розчину від еквівалентного складу поверхневого шару. Запропонована нова методика визначення концентрації поверхневого шару РХМ, яка вимагає мінімального об'єму емпіричної інформації.

6. Запропонована в дисертації модель прогнозування теплофізичних властивостей речовин та розчинів рекомендується для використання при аналізі ефективності холодильного обладнання, виконання технологічних розрахунків та проектування обладнання в нафтогазовій галузі.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Романов В. К. Термодинамические свойства октафторциклобутана и галоидопроизводных этана (эксперимент и методы расчета): дис. канд. техн. наук: 05.14.05 / Романов Владимир Константинович - Одесса. - 1985. - С. 231.
2. McLinden M. O., Klein S. A., Lemmon E. W., Peskin A. P. G. NIST Thermodynamic properties of refrigerants and refrigerants mixtures database (REFPROP) Version 7.1. - Gaithersburg: National Institute of Standard and Technology. - 2003.
3. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. [Текст] / А. И. Русанов // Из-во «Химия» - 1967. - С. 388.
4. Мапа J. P. Comunas. High-Pressure Volumetric Behavior of x 1,1,1,2- Tetrafluoroethane -f (1 - x) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecane (TEGDME) Mixtures. [Text] / Comunas J.P. Maria, Antoine Baylaucq, Christian Boned, Xavier Canet, Josefa Fernandez // J. Chem. Eng. Data. -2002. -№ 47. - P. 233-238.
5. Riazi M.R. Simplify property predictions [Text] / M.R. Riazi, Th.E. Daubert // Hydrocarbon processing. - 1980. - Vol. 59. - P.1 15-116.

### ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

- \ 1. Железный В.П. Модель SP-QSPR<sup>um</sup> прогнозирования физико-химических свойств веществ на линии насыщения кипения. Часть 1 [Текст] / В.П. Железный,

В.В. Сеченых, Ю.В. Семенюк, А.С. Маркварт // Холодильна техніка і технологія, №2 (130), 2011.- С. 8-16. **Особистий внесок: участь у розробці моделі по будові аналітичних залежностей, виконання розрахунків, підготовка матеріалів до публікації**

✓ 2. Железный В.И. Новые структурно-аддитивные методы прогнозирования теплофизических свойств углеводородов. Часть 1 - прогнозирование псевдокритических параметров газовых конденсатов и их фракций [Текст] / В.П. Железный, А.С. Маркварт // Холодильна техніка і технологія, №6 (134), 2011.- С. 25-31. **Особистий внесок: розробка моделі прогнозування ТФВ для газоконденсатів, виконання розрахунків та аналіз результатів, підготовка матеріалів до публікації**

▽ 3. Железный В.П. Новые структурно-аддитивные методы прогнозирования теплофизических свойств углеводородов. Часть 1 - Прогнозирование псевдокритических параметров газовых конденсатов и их фракций [Текст] / В.П. Железный, А.С. Маркварт // Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. Статей в 2ч. / под ред. Б.А. Григорьева. - М.:Газпром ВНИИГАЗ, 42, 2011,— С. 207-219. **Особистий внесок: розробка моделі прогнозування ТФВ для газоконденсатів та їх фракцій, виконання розрахунків та аналіз результатів, підготовка матеріалів до публікації**

✓ 4. Железный В.П. Методы прогнозирования псевдокритических параметров растворов хладагент/масло [Текст] / В.П. Железный, Ю.В. Семенюк, Т.Л. Лозовский, А.С. Маркварт //Вестник МАХ, №1, 2012.- С.48-52. **Особистий внесок: участь у розробці методів прогнозування псевдокритичних параметрів, виконання розрахунків за запропонованими моделям**

5. Маркварт А.С. Застосування методики БР - ОБРИ. для прогнозування теплофізичних властивостей холодоагентів у широкій області параметрів стану. [Текст] / А.С. Маркварт, В.П. Железний // Обладнання та технології харчових виробництв: темат. 36. Наук. Пр./Голов. Ред.. О. О. Шубін;Донец. нац. ун-т економіки та торгівлі ім. М. Туган-Барановського, Вип.29 ті, 2012.- С. 134-141. **Особистий внесок: виконання розрахунків по моделі підготовка матеріалів до публікації, підготовка презентації.**

✓ 6. Шестова Т.Д. Методика прогнозування фазових рівноваг малодосліджених холодоагентів [Текст] / Т.Д. Шестова, А.С. Маркварт, Т.Л. Лозовський, В.П. Железний, Є.С. Устюжанін // Обладнання та технології харчових виробництв: темат. 36. Наук. Пр./Голов. Ред.. О. О. Шубін;Донец. над. ун-т економіки та торгівлі ім. М. Туган-Барановського, Вип.29 ті, 2012.- С. 220-227. **Особистий внесок: виконання розрахунків, участь у підготовці матеріалів до публікації.**

7. Железный В.П. Новые структурно-аддитивные методы (БР-ОБРИ) для / прогнозирования теплофизических свойств индивидуальных веществ и растворов. [Текст] / В.П. Железный, А.С. Маркварт, Ю.В. Семенюк // Збірник наукових праць VIII Міжнародної науково-технічної конференції «Сталий розвиток і штучний холод». - Херсон: Гринь Д.С., 2012.- С. 460-465. **Особистий внесок: виконання розрахунків і аналіз результатів, підготовка матеріалів до публікації, підготовка презентації.**

8. Лозовський Т.Л. Кубические уравнения состояния для прогнозирования фазовых равновесий малоизученных веществ [Текст] / Т.Л. Лозовський, А.С. Марк-

варт, Т.Д. Шестова // Збірник наукових праць VІН Міжнародної науково-технічної конференції «Сталий розвиток і штучний холод». - Херсон: Гринь Д.С., 2012. С.433- 438.

***Особистий внесок: виконання розрахунків, участь в підготовці матеріалів до публікації.***

9. Железный В.П. Новые структурно-аддитивные методы прогнозирования теплофизических свойств углеводородов. Часть 2 - термодинамические свойства газовых конденсатов. [Текст] / В.П. Железный, А.С. Маркварт // Холодильна техніка і технологія, №4 (138), 2012.- С.75-83. ***Особистий внесок: виконання розрахунків і аналіз результатів, підготовка матеріалів до публікації***

10. Железный В.П. Новые структурно-аддитивные методы прогнозирования теплофизических свойств углеводородов. Часть 2 - Термодинамические свойства газовых конденсатов [Текст] / В.П. Железный, А.С. Маркварт, Б.А. Григорьев // Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. статей / под ред. Б.А. Григорьева. - М.:Тазпром ВНИИГАЗ, 2012. - С 353-370. ***Особистий внесок: виконання розрахунків і аналіз результатів, підготовка матеріалів до публікації***

11. Шестова Т.Д. Кубическое уравнение состояния для прогнозирования фазовых равновесий малоизученных веществ [Текст] / Т.Д. Шестова, А.С. Маркварт, Т.Л. Лозовський, В.П. Железный /7 Журнал физической химии, №6, том 87, 2013,- С 905-911 ***Особистий внесок: участь у розробці модифікації рівняння стану, підготовка матеріалів до публікації***

12. Vitaly Zhelezny. A New Scaling Principles—Quantitative Structure Property' Relationship Model (SP-QSPR) for Predicting the Physicochemical Properties of Substances at the Saturation Line [Text] / Vitaly Zhelezny, Vitaliy Sechenyh, Anastasia Nikulina // Journal of Chemical & Engineering Data, №59 (2), 2014.— P. 485-493. ***Особистий внесок: виконання розрахунків і аналіз результатів, участь у підготовці матеріалів до публікації***

## АННОТАЦИЯ

Никулина А.С. **Прогнозирование теплофизических свойств мультикомпонентных растворов неопределенного состава.** - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.06 -Техническая теплофизика и промышленная теплоэнергетика. - Одесская национальная академия пищевых технологий, Одесса, 2014 г.

Диссертация посвящена изучению теплофизических свойств чистых веществ и мультикомпонентных растворов неопределенного состава (растворы хладагент / масло, газовые конденсаты, фракции нефти), созданию методик прогнозирования псевдокритических параметров, плотности, давления насыщенных паров, капиллярной постоянной, показателя преломления, поверхностного натяжения и вязкости углеводородов, галоидопроизводных хладагентов и растворов хладагентов с маслами, газовых конденсатов и фракций нефти.

В предложенной модели прогнозирования свойств технически важных веществ и их растворов - SP - QSPR (Skaling Principles - Quantitative Structure-Property Relationship) принципы расширенного скейлинга интегрированы в структурноаддитивные методики расчета свойств веществ.

На основаниі проведених досліджень вперше показано, що при вичисленні критических параметрів, густини, в'язкості, і поверхностного натяження в широкому інтервалі параметрів стану можна використовувати такі конститутивні комплекси як: ортохор, скейлінгові значення мольної рефракції і парахора, критическу амплітуду для різниці ортобарических густин. Також встановлено, що між указаними комплексами і критическою амплітудою для різниці ортобарических густин, молярним критическим об'ємом існують прості кореляції.

В рамках запропонованої моделі (SP - QSPR) дані про густину на лінії кипіння можуть бути використані для прогнозування густини об'єктів дослідження в рідкій і паровій фазах в рамках застосування рівняння Кессельмана і прогнозування другого віриального коефіцієнта.

В дисертації показано, що при прогнозуванні псевдокритических параметрів, поверхностного натяження і тиску насичених парів необхідно враховувати відміння складу поверхностного шару розчинів від складу рідкої фази.

Запропонована методика визначення концентрації хладагента в поверхневому шарі розчинів хладагент / масло.

Для застосування моделі SP - QSPR при прогнозуванні властивостей речовин необхідний мінімальний об'єм емпірическої інформації. Запропонована в дисертації модель прогнозування теплофізических властивостей речовин і розчинів може бути використана при аналізі ефективності холодильного обладнання, виконанні технологических розрахунків і проектування обладнання в нафтогазовій галузі.

**Ключеві слова:** структурно-адитивні властивості, парахор, ортохор, принципи скейлінга, прогнозування, теплофізическі властивості, розчини хладагент/масло, газові конденсати, нафта.

#### АНОТАЦІЯ

Нікуліна А С. **Прогнозування теплофізических властивостей мультикомпонентних розчинів невизначеного складу.** - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.14.06 - Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика. - Одеська національна академія харчових технологій, Одеса, 2014 р.

Дисертація присвячена вивченню теплофізических властивостей чистих речовин та мультикомпонентних розчинів невизначеного складу (розчини холодоагент/мастило, газові конденсати, фракції нафти), створенню методик прогнозування псевдокритических параметрів, густини, тиску насичених парів, капілярної сталості, показника заломлення, поверхневого натягу та в'язкості вуглеводнів, галогеноподібних холодоагентів та розчинів холодоагентів з мастилами, газових конденсатів та фракцій нафти.

У запропонованій моделі прогнозування властивостей технічно важливих речовин та їх розчинів - SP-QSPR (Scaling Principles - Quantitative Structure-Property Relationship) принципи розширеного скейлінга інтегровані в структурно-адитивні методики розрахунку властивостей речовин. На підставі проведених досліджень вперше показано, що при обчисленні критических параметрів, густини, в'язкості, та

поверхневого натягу в широкому інтервалі параметрів стану можна використовувати такі конститутивні комплекси як ортохор, скейлінгові значення мольної рефракції та парахор, критическу амплітуду для різниці ортобарических густин. В рамках запропонованої моделі

ЗР-С<sup>^</sup>РЯ дані про густину на лінії кипіння можуть бути використані для прогнозування густини об'єктів дослідження в рідкій та паровій фазах в рамках застосування рівняння Кессельмана та прогнозування другого віріального коефіцієнта. В дисертації показано, що при прогнозуванні псевдокритичних параметрів, поверхневого натягу і тиску насичених парів необхідно враховувати відмінність складу поверхневого шару розчинів від складу рідкої фази.

Для застосування моделі ЗР-С<sup>^</sup>РЯ для прогнозування властивостей речовин необхідний мінімальний об'єм емпіричної інформації.

**Ключові слова;** структурно-адитивні властивості, парохор, ортохор, принципи скейлінга, прогнозування, теплофізичні властивості, розчини холодоагент/масло, газові конденсати, нафти.

#### ABSTRACT

Nikulina A.S. **Prediction of the thermophysical properties for the multicomponent solutions with undefined composition.** - Manuscript. *rf* Thesis for Candidate of science (Engineering) degree by specialty 05.14.06 - «Technical

Thermophysics and Industrial Thermal Engineering». - Odessa National Academy of Food ^ Technologies, OdessaTZffIT

Thesis dedicated to investigation of the thermophysical properties of the pure substances and multicomponent solutions with undefined composition (refrigerant/oil solutions, gas condensate? and petroleum fractions), as well as to prediction methods development for pseudocritical parameters, density, saturation vapor pressure, capillary constant, refractive index, surface tension and viscosity of the hydrocarbons, halogenated refrigerants and refrigerant/oil solutions, gas condensates and petroleum fractions.

In proposed model for properties prediction of industrially important substances and their solutions - SP-QSPR (Scaling Principles - Quantitative Structure-Property Relationship) the extended scaling principles have been integrated into structure-additive methods of substances properties calculation. Based on the studies, it was shown, for the first time that the calculation of the critical parameters, density, viscosity and surface tension in a wide range parameters of state can be performed with applying such constitutive complexes as orthohor, scaling values of the molar refraction, parachor and critical amplitude for difference of the orthobaric densities. In the proposed model (SP-QSPR) the data on the density at the boiling curve can be used to predict the density of objects of research in the liquid and vapor phases within the framework of Kesselman equation and second virial coefficient prediction. The thesis shows that predicting of the pseudocritical parameters, surface tension and saturation vapor pressure the difference in the composition of the surface layer of the solution from composition of the liquid phase must be taken into account.

Application of the SP-QSPR models in predicting of substances properties requires a minimum amount of empirical information.

**Keywords:** structural additive properties, parachor, orthohor principles scaling prediction, thermal properties, solutions of the refrigerant/oil, gas condensate and oil.