

УДК 532.1

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМАХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ СВЫШЕ 150 МПа

© 2014 С.Н. Редников, К.В. Найгерт

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Поступила в редакцию 15.05.2014

В статье выделяются характерные особенности смещения термодинамической устойчивости углеводородных систем в зависимости от изменения интенсивности воздействия механических силовых полей. Авторами приводятся результаты исследований, посвященных моделированию физических свойств углеводородных систем посредством статического нагружения их давлениями свыше 150 МПа, проведенных с использованием образцов технических масел. Особое внимание уделяется нестационарности рассматриваемых физико-химических процессов, протекающих в исследуемой среде.

Ключевые слова: *фазовый переход, математическая модель, термодинамическая устойчивость, нестационарная гидродинамика, реология углеводородов*

На сегодняшний день подавляющее большинство исследований в области моделирования условий фазовых переходов в углеводородных системах посвящены изучению термодинамической устойчивости систем посредством термических воздействий, которые сводятся к резким перепадам температуры или продолжительному пребыванию образцов в условиях определенных температур. Закономерности подобных воздействий хорошо известны, что позволяет с достаточной высокой достоверностью описывать изменения физико-химических свойств компонентов углеводородных системы в зависимости от температур. Но систематических исследований, посвященных фазовым переходам в жидкостях углеводородного состава под действием высоких давлений, не проводились. При составлении математической модели фазовых переходов под действием давлений свыше 150 МПа приходится сталкиваться с рядом проблем, прежде всего обусловленных отсутствием адекватной общей теории, описывающей подобные процессы в углеводородных системах при высоких и сверхвысоких давлениях. Исследования по определению влияния давления на различные свойства термодинамических систем проводятся уже достаточно давно, к примеру, одни из первых исследований по определению температурного отклика системы при адиабатическом изменении давления принадлежат еще Джоулю. Во многом это является следствием того, что при натурном моделировании подобных условиях для многих

углеводородных систем в определенных диапазонах давлений не соблюдаются расчетные сценарии даже под действием только статических нагрузок, а при воздействии гидродинамических нагрузок применение для прогнозирования свойств углеводородов универсальной модели становится еще более сложным. Для этих целей необходимо разработать методы, позволяющие свести к минимуму применение эмпирических данных и использовать математический аппарат, расширяющий области определения достоверных значений искомых параметров. Все это требует проведение масштабных исследований, результаты которых будут иметь огромное прикладное значение [4].

Цель работы: изучение процессов протекающих в системах углеводородов при давлениях свыше 150 МПа.

Реализация цели. Учитывая широкое применение углеводородов в промышленности, к настоящему времени накоплен достаточно большой объем информации по структуре и свойствам углеводородных систем при атмосферном давлении, но информация, посвященная поведению углеводородных систем под давлением свыше 150 МПа, приведена только для малого количества смесей технических углеводородов. Так как многокомпонентный состав технических масел значительно усложняет математическое моделирование их реологических свойств и качественного состава в зависимости от условий, необходимо экспериментальное подтверждение расчетных данных. Именно установление закономерностей влияния высоких давлений на подобные системы является основной задачей данной исследовательской работы [3].

Редников Сергей Николаевич, кандидат технических наук, доцент. E-mail: srednikov@mail.ru

Найгерт Катарина Валерьевна, инженер. E-mail: kathy_naigert@mail.ru

В рамках проведенных исследований по моделированию реологических свойств технических углеводов нами были получены образцы фазового перехода первого рода в механическом силовом поле для гидравлического масла И-20. Оба образца идентичные по составу и структуре (рис. 1) были подвергнуты статическому нагружению и выдержаны под давлением до достижения перехода образца из жидкого агрегатного состояния в твердое агрегатное состояние. В результате перехода в твердую фазу при давлении 100 МПа (рис. 2) был получен структурированный образец с более крупным размером структурных единиц по сравнению со структурой, полученной при давлении 300 МПа. В результате перехода масла в твердую фазу при давлении 300 МПа (рис. 3) была получена более однородная высокодисперсная структура. Подобные различия в структуре обусловлены разницей в интенсивности воздействия механических силовых полей, следовательно, и скорости образования твердой структуры. В условиях более высоких давлений скорость зарождения центров новой фазы выше, а переход в твердую фазу системы более однородный, так как рост размеров частиц прекращается еще до достижения частицей своего критического размера вследствие недостатка исходных веществ для дальнейшего увеличения геометрических размеров. Это означает, что существует корреляция размера структурных единиц от скорости перехода в твердую фазу, следовательно, от значений повышения энергии систем. Очевидно, что роста скорости можно добиться, как посредством охлаждения раствора, так и путем воздействием высоких давлений на систему. Аналогичные явления наблюдаются и при охлаждении расплавов полимеров, когда в зависимости от скорости охлаждения возможно получение образцов с различной степенью структурированности.



Рис. 1. Структура образца масла И-20 – жидкость

Подобная зависимость наблюдается при рассмотрении процесса выпадения растворенного вещества из пересыщенного раствора. Учитывая, что сложные углеводородные системы являются своего рода растворами органических веществ, которые с понижением температуры и ростом давления стремятся к состоянию пресыщенности раствора, что подтверждает процесс выпадения парафиновых фракций в углеводородных системах при выводе их из термодинамического равновесия.

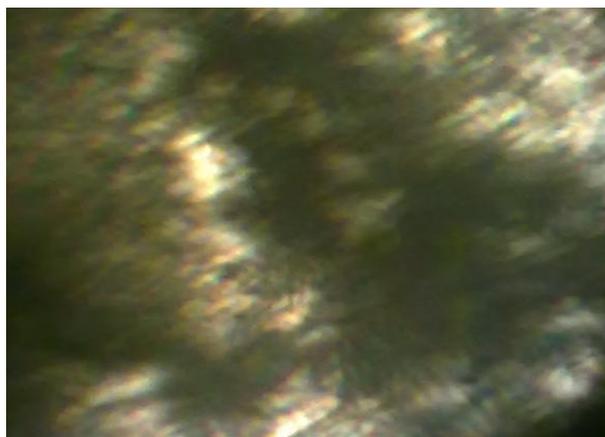


Рис. 2. Структура, полученная в результате перехода образца масла И-20 в твердую фазу при давлении 100 МПа

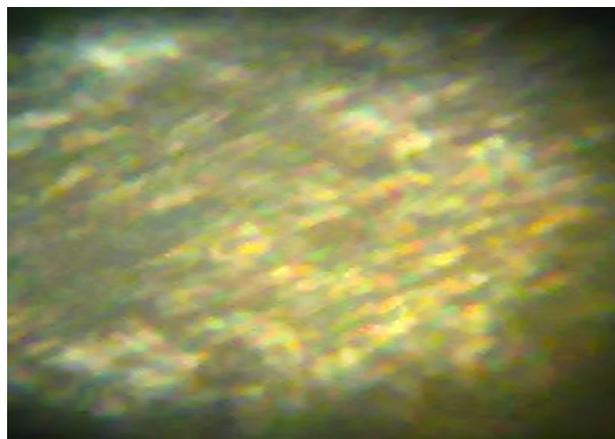


Рис. 3. Структура, полученная в результате перехода образца масла И-20 в твердую фазу при давлении 300 МПа

Становится целесообразным рассмотрение углеводородных систем в метастабильных состояниях как пересыщенных растворов. Кинетика роста новой фазы для подобных систем была описана теорией Лифшица-Слезова, одним из основных выводов из данной теории является то, что средний размер частиц возрастает со временем по асимптотическому закону и описывается зависимостью:

$$\langle r \rangle \approx t^{1/3}$$

Известно, что в полимерных растворах при ухудшении качества растворителя (обычно это происходит при понижении температуры или росте давления в определенных значениях) полимерная цепь начинает испытывать переход клубок-глобула. Причина этого процесса заключается в том, что плохой растворитель не препятствует взаимному притягиванию и объемному взаимодействию полимерных звеньев. В следствие этого могут образовываться полимерные глобулы – особый набор конформаций полимерной цепи. Флуктуации концентрации звеньев в подобном состоянии малы: их радиус корреляции значительно меньше размера макромолекулы. В глобулярном состоянии концентрация полимерных звеньев значительно выше, чем в полимерном клубке, и она постоянна во всем объеме глобулы, кроме тонкого слоя на поверхности. Данное явление – переход клубок-глобула – было описано П.Дж. Флори, И.М. Лифшицем, А.Р. Хохловым и др. В жидкой среде полимерная глобула и полимерный клубок обладают свойством непротекаемости, при описании данного явления принимают коэффициент диффузии клубка равным коэффициенту диффузии сплошного шара с тем же радиусом инерции, а типичным механизмом подвижности полимерных цепей в концентрированных системах по причине существенных топологических ограничений считается рептация, которая была описана де Дженом в рамках теории молекулярного взаимодействия растворов полимеров с длинными цепями [2].

Принимая во внимание многовариантность возможных причин образования данных структур и даже вероятное сочетание ряда процессов, протекавших в системе одновременно или последовательно, установление сочетаний и последовательностей требует проведения более развернутых дополнительных исследований.

Очевидными являются различия в полученных структурах и их отличие от исходной структуры, что указывает на возможность появления схожих эффектов в рабочих процессах различных технических углеводородов. Также при визуальном анализе структур становится очевиден различный спектр поглощения света полученными образцами в видимом спектре, следовательно, можно утверждать, что образцы имеют отличия в химическом составе. Данный эффект можно объяснить определенными численными значениями энергий молекулярной и межмолекулярной связей, поэтому при повышении энергии системы следует ожидать разрыва только тех существующих связей, чья энергия не превышает значения энергии переданной системе посредством воздействия механического силового поля. Подобное наблюдается и в процессе образования новых связей.

Выводы: индивидуальность физико-химических свойств технических углеводородов при давлениях свыше 150 МПа зависит не только от качественного и количественного состава образца, но и от интенсивности механического силового поля. При подборе рабочей среды гидравлического оборудования необходимо учитывать не только рабочие давления гидросистемы, но также специфику динамических нагрузок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Елесин, В.Ф.* Физика фазовых переходов. – М.: МИФИ, 1997. 180 с.
2. *Фитцер, Э.* Углеродные волокна и углекомпозиаты. – М.: Мир, 1988. 331с.
3. *Фукс, Г.И.* Вязкость и пластичность нефтепродуктов. – М.: Мир, 2003. 328 с.
4. *Циклис, Д.С.* Техника физико-химических исследований при высоких и сверх высоких давлениях. 4 изд. – М.: Наука, 1976. 432 с.

PHASE TRANSITIONS IN HYDROCARBONS SYSTEMS

WITH PRESSURE OVER 150 MPA

© 2014 S N. Rednikov, K.V. Naygert

South Ural State University, Chelyabinsk

This article highlighted the characteristic features of the displacement of the thermodynamic stability of hydrocarbon systems, depending on the impact of changes in the intensity of mechanical force fields. The authors present the results of research on the modeling of the physical properties of hydrocarbon systems by means of static loading pressures above 150 MPa conducted using samples of technical oils. Particular attention is paid to non-stationarity considered physical and chemical processes occurring in the test medium.

Key words: *phase transition, mathematical model, thermodynamic stability, non-stationary hydrodynamics, hydrocarbons rheology*