**НОВЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ**

***о-м-п*-КСИЛОЛОВ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ ДО 700 К ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 100 МПА,**

**ВКЛЮЧАЯ КРИТИЧЕКУЮ ОБЛАСТЬ**

1Григорьев Б.А., 2Герасимов А.А., 2Александров И.С.

*1ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская область, Ленинский район, пос. Развилка*

*2 Калининградский государственный технический университет, г. Калининград, Советский проспект 1, e-mail:* *alexandrov\_kgrd@mail.ru*

 Для описания теплопроводности использовалась форма уравнения, предложенная Леммоном и Якобсеном [9], которая имеет вид

$ λ\left(ρ,T\right)=λ^{0}\left(T\right)+λ^{r}\left(δ,τ\right)+λ^{c}\left(δ,τ\right), $ (1)

 где *λ*o(*T*) – теплопроводность разреженного газа при нулевой плотности*; λ*r(*δ*,*τ*) – избыточная теплопроводность; $λ^{c}\left(δ,τ\right)$ – флуктуационная добавка к теплопроводности в критической области; *δ* = *ρ*/*ρr*; *t* = *Tr*/*T*; *ρr*, *Tr* – опорные значения плотности и температуры (приняты критические значения).

 Теплопроводность разреженного газа, в свою очередь, определяется как

  (2) где *η*o(*T*) – вязкость разреженного газа при нулевой плотности, мкПа∙с.

 Избыточная теплопроводность аппроксимирована уравнением

  (3)

 Вязкость разреженного газа *η*o(*T*) определяется по уравнениям (4) и (5).

 (4)

 (5)

где вязкость *η*o, мкПа∙с; *М* = 106,165 – масса киломоля, кг/кмоль; *Т* – температура, *К*; σ – линейный масштабный параметр потенциала Леннарда – Джонса, нм; ε/*k*B – энергетический масштабный параметр, *К*; *S*\*η – приведенный эффективный интеграл столкновений, аппроксимированный уравнением (5); *T*\* – приведенная температура *T*\* = *k*B*Т*/ε.

 Определение коэффициентов и показателей степени при температуре и плотности уравнений (2) и (3) осуществлялось методом случайного поиска с возвратом при неудачном шаге [2]. Также вводились ограничения, обеспечивающие «правильный» знак производных. Коэффициенты и показатели степени уравнений (2) и (3) представлены в табл. 1, а уравнений (4) и (5) в табл. 2.

 Для оптимизационной процедуры были отобраны наиболее надежные и широкодиапазонные экспериментальные данные о теплопроводности *о-м-п*-ксилолов. Подробный анализ экспериментальных данных представлен в докладе. Значения плотности, необходимые для расчета, определялись по фундаментальным уравнениям состояния, полученным авторами в [3]. Результаты сравнения отобранных экспериментальных данных с расчетными значениями представлены в табл. 3. Из табл. 3 следует, что разработанные уравнения позволяют производить расчет коэффициента теплопроводности без учета критической аномалии со средней вероятной погрешностью ± 2,0%.

 Теплопроводность *о-м-п-*ксилолов в критической области экспериментально не исследована. Поэтому для оценочных расчетов предлагается использовать методику, разработанную Олхови и Зенгерсом [4]. Расчет флуктуационной добавки теплопроводности в критической области $λ^{c}\left(δ,τ\right)$ производится по формуле (6).

 Таблица 1. Значения коэффициентов уравнений (2) и (3)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *i* | *Ni* | *ti* | *di* | *li* |
| ***о*-ксилол** (*Тс* = 630,26 К; *ρс* = 2,69860 кмоль/м3) |
| 1 | 0, 58643671 | - | - | - |
| 2 | -904,61901750 | -2,3938 | - | - |
| 3 | 948,68407389 | -2,3437 | - | - |
| 4 | -0,28796587∙101 | 0,2516 | 4 | 0 |
| 5 | 0,26527608∙102 | 0,2705 | 3 | 0 |
| 6 | -0,28037206∙102 | 0,5433 | 5 | 1 |
| 7 | 0,26755919∙102 | 4,8071 | 7 | 2 |
| 8 | -0,12833895∙102 | 3,6740 | 8 | 2 |
| 9 | -0,74500359∙102 | 7,6759 | 3 | 2 |
| ***м*-ксилол** (*Тс* = 617,00 К; *ρс* = 2,68348 кмоль/м3) |
| 1 | 367,31479727 | - | - | - |
| 2 | -324,66235457 | -2,4812 | - | - |
| 3 | 0,04782051 | -12,979 | - | - |
| 4 | -0,17838333∙10-2 | 6,7192 | 4 | 0 |
| 5 | 0.22440657∙102 | 1,2731 | 1 | 0 |
| 6 | 0.16179966∙102 | 1,1538 | 3 | 1 |
| 7 | 0.52989322∙103 | 7,8725 | 4 | 2 |
| 8 | -0.20129223∙103 | 7,5817 | 5 | 2 |
| 9 | -0.411581866∙103 | 6,8954 | 3 | 2 |
| ***п*-ксилол** (*Тс* = 616,17 К; *ρс* = 2,69392 кмоль/м3) |
| 1 | 0,08605997 | - | - | - |
| 2 | -479,42749508 | -2,3537 | - | - |
| 3 | 522,64708491 | -2,3063 | - | - |
| 4 | -0,346458887∙101 | 0,6918 | 4 | 0 |
| 5 | 0,284439006∙102 | 0,6573 | 3 | 0 |
| 6 | -0,290084513∙102 | 0,8955 | 5 | 1 |
| 7 | 0,1116071∙102 | 4,9700 | 7 | 2 |
| 8 | -0,574384588∙101 | 3,5601 | 8 | 2 |
| 9 | -0,343804472∙102 | 7,8421 | 3 | 2 |

Таблица 2. Параметры уравнений (4) и (5) для расчета вязкости

разреженного газа

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | *a0* | *a1* | *a2* | σ (нм) | ε/*k*B (K) |
| ***о*-ксилол** | 0,242270 | -0,515514 | 0,088238 | 0,6028 | 487,8 |
| ***м*-ксилол** | 0,232896 | -0,507041 | 0,179761 | 0,5951 | 514,9 |
| ***п*-ксилол** | 0,242442 | -0,495081 | 0,036886 | 0,6153 | 457,8 |

Таблица 3. Результаты сравнения экспериментальных данных о теплопроводности *о-м-п-*ксилолов с рассчитанными по уравнениям (2) и (3) значениями

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Год | Первый автор, | Число | Диапазон параметров | Отклонения, % |
|  | Источник | Точек | *Т*, К | *Р*, МПа | *ρ*, моль/л | СОО | СКО |
| ***о*-ксилол** |
| 1971 | Пугач [5] | 54 | 300-450 | 40-150 | 7,7-8,35 | 1,256 | 1,441 |
| 1974 | Ахундов [6] | 117 | 304-680 | 0,1-30 | 0,02-8,2 | 0,786 | 1,188 |
| 1978 | Варгафтик [7] | 166 | 180-680 | 0,1-30 | 0,02-8,2 | 0,586 | 0,799 |
| 1980 | Мустафаев [8] | 139 | 306-672 | 0,1-100 | 6,7-8,0 | 3,019 | 4,28 |
| 1982 | Кашиваги [9] | 6 | 298-358 | насыщ. | насыщ. | 0,720 | 0,900 |
| 1987 | Назиев [15] | 6 | 273-398 | насыщ. | насыщ. | 0,626 | 0,756 |
| 1988 | Ассаэл [10] | 12 | 295-356 | насыщ. | насыщ. | 0,260 | 0,296 |
| 1992 | Богатов [11] | 122 | 315-477 | 0,1-59 |  | 0,609 | 0,726 |
| 2002 | Тарзиманов [12] | 5 | 293-593 | насыщ. | насыщ. | 1,850 | 2,238 |
| 2004 | Ватанабе [13] | 15 | 295-330 | 0,1 | 7,8-8,3 | 0,839 | 0,857 |
| ***м*-ксилол** |
| 1971 | Пугач [5] | 54 | 300-450 | 40-150 | 7,7-8,35 | 1,383 | 1,889 |
| 1974 | Ахундов [6] | 107 | 304-680 | 0,1-30 | 0,02-8,2 | 0,966 | 1,241 |
| 1978 | Варгафтик [7] | 161 | 180-680 | 0,1-30 | 0,02-8,2 | 0,809 | 1,032 |
| 1980 | Мустафаев [8] | 139 | 306-672 | 0,1-100 | 6,7-8,0 | 2,698 | 3,077 |
| 1982 | Кашиваги [9] | 6 | 298-358 | насыщ. | насыщ. | 0,331 | 0,356 |
| 1988 | Ассаэл [10] | 11 | 294-359 | насыщ. | насыщ. | 0,360 | 0,425 |
| 1992 | Богатов [11] | 34 | 337-476 | 0,1-59 | 6,7-7,8 | 0,648 | 0,749 |
| 2002 | Тарзиманов [12] | 5 | 293-593 | насыщ. | насыщ. | 3,775 | 4,091 |
| 2004 | Ватанабе [13] | 18 | 295-330 | 0,1 | 7,8-8,3 | 0,850 | 0,947 |
| ***п*-ксилол** |
| 1971 | Пугач [5] | 49 | 300-450 | 40-150 | 7,7-8,35 | 1,301 | 1,496 |
| 1974 | Ахундов [6] | 144 | 304-680 | 0,1-30 | 0,02-8,2 | 1,199 | 2,207 |
| 1978 | Варгафтик [7] | 166 | 180-680 | 0,1-30 | 0,02-8,2 | 0,616 | 0,869 |
| 1980 | Огивара [14] | 6 | 293-343 | насыщ. | насыщ. | 3,026 | 3,112 |
| 1980 | Мустафаев [8] | 133 | 306-672 | 0,1-100 | 6,7-8,0 | 2,087 | 2,657 |
| 1982 | Кашиваги [9] | 6 | 298-358 | насыщ. | насыщ. | 0,776 | 0,989 |
| 1988 | Ассаэл [10] | 11 | 295-357 | насыщ. | насыщ. | 0,529 | 0,642 |
| 1992 | Богатов [11] | 57 | 313-476 | 0,1-59 | 6,6-7,9 | 0,609 | 0,723 |
| 2002 | Тарзиманов [12] | 5 | 293-593 | насыщ. | насыщ. | 2,063 | 2,935 |
| 2004 | Ватанабе [13] | 12 | 295-330 | 0,1 | 7,8-8,3 | 0,603 | 0,713 |

$$λ^{c}\left(ρ,T\right)= \frac{ρC\_{p}R\_{0}k\_{B}T}{6πη\left(ρ,T\right)ξ}\left(Ω-Ω\_{0}\right), (6)$$

где $C\_{p}$(*ρ*,*Т*) – изобарная теплоемкость; $R\_{0}$=1,03 – универсальная константа; $k\_{B}$ - постоянная Больцмана; $η\left(ρ,T\right)$ - коэффициент динамической вязкости; $ξ$ - корреляционная длина; $Ω, Ω\_{0} $- кроссоверные функции.

 Более подробно методика и результаты расчета изложены в докладе.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. E.W. Lemmon, R.T. Jacobsen. *Int. J. Thermophys.* **25** (2004) 21

2. И.С. Александров, Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов. *Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов в 2-х ч. Ч.1.* Газпром ВНИИГАЗ, Москва, 2011

3. И.С. Александров, А.А. Герасимов, Б.А. Григорьев. *Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России*. **№2** (2012) 48

4. G.A. Olchowy, J.V. Sengers. *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 15

5. В.В. Пугач. *Исследование теплопроводности воды и некоторых органических жидкостей при высоких давлениях: дис. … канд. техн. наук.* Грозный, 1971

6. Т. С.-А. Ахундов. *Исследование теплофизических свойств углеводородов ароматического ряда : дис. … д-ра тех. наук*. Баку, 1974

7. Н.Б.Варгафтик, Л.П. Филиппов, А.А. Тарзиманов, Е.Е. Тоцкий. *Теплопроводность жидкостей и газов*. Изд-во стандартов, Москва, 1978

8. Р.А. Мустафаев. *Теплофизические свойства углеводородов при высоких параметрах состояния*. Изд-во «Энергия», Москва, 1980

9. H. Kashiwagi, M. Oishi, Y. Tanaka, H. Kubota, T. Makita. *Int. J. Thermophys*. **3** (1982) 101

10. M.J. Assael, E. Charitidou, S. Avgoustiniatos. *Int. J. Thermophys*. **9** (1988) 501

11. Г.Ф. Богатов. *Теплопроводность индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов в жидком состоянии: дис. ... докт. техн. наук*. Грозный, 1992

12. А.А. Тарзиманов, Ф.Д. Юзмухаметов, Ф.Р. Габитов, Р.А. Шарафутдинов, Н.З. Шапиров. *ТВТ*. **40** (2002) 568

13. H. [Watanabe](http://pubs.acs.org/action/doSearch?action=search&author=Watanabe%2C+H&qsSearchArea=author), H. [Kato](http://pubs.acs.org/action/doSearch?action=search&author=Kato%2C+H&qsSearchArea=author). *J. Chem. Eng. Data*. **49** (2004) 809

14. K. Ogiwara, Y. Arai, S. Saito. *Ind. Eng. Chem. Fundam*. **19** (1980) 295

15. Я.М. Назиев, А.М. Гумбатов, А.С. Гасанов, А.А. Абасов. *Журнал физической химии*. **61** (1987) 36