

УДК 620

05.00.00 Технические науки

**ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА И
МЕТОДИЧЕСКИЕ ОПЫТЫ НА
УСТАНОВКЕ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ
ПЛОТНОСТИ И ДАВЛЕНИЯ
НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ (ДНП)
НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Харченко Павел Михайлович
к.т.н., доцент, доцент кафедры
SPIN-код 4075-3151, 1960324@mail.ru

Тимофеев Виталий Павлович
студент

Чижов Даниил Сергеевич
студент

Лазарева Алина Андреевна
студент
*ФГБОУ ВПО Кубанский государственный
аграрный университет, Краснодар, Россия*

В статье приводится описание методики тарировочных и рабочих измерений, планирование эксперимента и обработки экспериментальных данных, охарактеризованы объекты исследования и дается иллюстративный материал результатов исследования P-t зависимости бензиновых нефтяных фракций. Охарактеризованы результаты обобщения плотности (удельного объема) исследованных образцов в жидкости и на линии насыщения и ДНП в двухфазной области. В работе показано, что существующие методы расчета основаны преимущественно на результатах изучения плотности и ДНП индивидуальных углеводородов и весьма ограниченных экспериментальных данных о нефтепродуктах. Выявлена необходимость создания, на основе надежных экспериментальных данных, методов расчета, обеспечивающих более высокую точность, обоснован выбор направлений для исследования плотности и ДНП нефтепродуктов. Современная технология переработки нефти и использования нефтепродуктов требует создания более совершенных установок для исследования ДНП веществ и получения экспериментальных данных с большей точностью. Обобщенная аналитическая зависимость ДНП нефтепродуктов от всех определяющих параметров пока не получена. Поэтому экспериментальное определение этого давления должно быть основой расчета того или иного аппарата, поскольку расчеты нефтепродуктов по формулам и номограммам получают со

UDC 620

Technical sciences

**PLANNING OF AN EXPERIMENT AND
METHODICAL PRACTICE ON INSTALLATION
FOR RESEARCHING OF DENSITY AND
SATURATED VAPOR PRESSURE (SVP) OF
PETROLEUM PRODUCTS**

Harchenko Pavel Mihailovich
Candidate of Engineering sciences, associate professor
SPIN-code 4075-3151, 1960324@mail.ru

Timofeev Vitaliy Pavlovich
student

Chizhov Daniil Sergeevich
student

Lazareva Alina Andreevna
student
Kuban State Agrarian University, Krasnodar, Russia

The article describes the methods of calibration and working measurements, planning of experiment and experimental data processing, characterized objects of study and provides illustrations of research results of P-t depending for petroleum fractions. We have described the results of generalization of density (specific volume) of the examined samples in the liquid and on the saturation line and SVP in the two-phase region. The article shows that existing methods of calculation based primarily on the results of the study of the density and SVP of individual hydrocarbons and extremely limited experimental data of petroleum products. We have detected a necessity of creation calculation methods based on reliable experimental data, providing greater accuracy, substantiated choice of directions for research SVP and density of petroleum products. Modern technology of petroleum processing and using of petroleum products requires the creation of more perfect installation for the study of SVP of substances and obtaining experimental data with greater accuracy. Generalized analytic dependence of SVP of petroleum products from all determining parameters have not yet been received. Therefore, experimental determination of this pressure should be the basis of the calculation of any device, because the calculations of petroleum products by the formulas and nomograms obtained with considerable error

значительной погрешностью

Ключевые слова: КОНСТРУКЦИЯ, УСТАНОВКА, ПЛОТНОСТЬ, ИЗМЕРЕНИЯ, ПОГРЕШНОСТЬ, РЕЗУЛЬТАТЫ, НЕФТЕПРОДУКТЫ, ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ, ПЬЕЗОМЕТР

Keywords: CONSTRUCTION, INSTALLATION, DENSITY, MEASUREMENTS, ERROR, RESULTS, PETROLEUM PRODUCTS, SATURATED VAPOR PRESSURE, PIEZOMETER

1. Определение объёмов пьезометра и капилляров

Рабочие объёмы установки были определены экспериментально по массе воды, заполняющей пьезометр и капилляры при температуре 20°C и атмосферном давлении.

Перед измерением пьезометр вакуумировался и заполнялся под вакуумом через сливную иглу до выхода воды в расширительный сосуд. Вакуумирование продолжалось в течение 2 – 3 часов до полного удаления воздуха из жидкости. Затем пьезометр отключался от системы создания вакуума, термостатировался при 20°C и сообщался с атмосферой (при этом сливная игла была опущена в заполненный пикнометр). После этого пьезометр термостатировался ещё в течение 1 – 2 часов и очень медленно перекрывался вентиль со сливной иглой. При этом в пьезометре и капиллярах отсекалась строго определенная масса воды.

Открывая вентиль 20 (рис. 1) и вентиль со сливной иглой, воду из пьезометра сливали в пикнометры, которые взвешивались на аналитических весах АДВ-200. При определении массы воды, адсорбированной стенками пьезометра и капилляров, установка продувалась горячим воздухом, а на сливную иглу устанавливались патроны-влагоуловители, заполненные цеолитом. Масса патронов контролировалась каждые 30 минут. Общее количество воды, удалённой за счёт продувки, достигало 0,8 – 0,9 г.

Затем осуществлялось измерение объёмов капилляров, для чего заполнялись водой до входа в пьезометр все подводящие коммуникации.

Уровень контролировался с помощью катетометра по водомерной трубке, расположенной рядом с пьезометром.

Объём в зоне переменных температур определялся расчётным путём по внутренним диаметрам капилляров.

Всего было проведено около 20 опытов по определению объёмов пьезометра и капилляров. Рабочие объёмы определялись как среднеквадратическое всех измерений и составили:

$V_0 = 109,858 \pm 0,0110 \text{ см}^3$ – объём пьезометра;

$V_T^K = 2,302 \pm 0,0020 \text{ см}^3$ – объём капилляров в термостатируемой зоне;

$V_n^K = 0,092 \pm 0,0080 \text{ см}^3$ – объём капилляров в зоне переменных температур.

2. Методика измерения удельного объёма и ДНП

Заполнение пьезометра и объёмомера исследуемой жидкостью проводилось под вакуумом через сливную иглу и вентиль распределитель. При этом пьезометр отключался от системы создания вакуума. Исследуемое вещество предварительно деаэрировалось в заправочном баллончике посредством многократного замораживания в жидком азоте и вакуумирования.

Для создания повышенных давлений на изотермах в пьезометр через вентиль распределитель с помощью объёмомера вводилось дополнительно некоторое количество жидкости. Измерения начинались в жидком состоянии и проводились в направлении снижения давления за счёт перезапуска жидкости в объёмомер или слива в пикнометр с переходом в двухфазную область, а затем и в область перегретого пара. Перепуская

вещество из объёмомера в пикнометр, проводился эксперимент в обратном направлении до выхода в жидкую фазу.

Температура и давление измерялись при равновесном состоянии жидкости в пьезометре, электромагнитная мешалка в это время отключалась.

Температура в пьезометре и барометрическое давление измерялись через каждые 30 минут.

Удельный объём исследуемой жидкости рассчитывался по уравнению:

$$G_{t,P} = \frac{V_0 - V_n^K - V_T^K + \Delta V_t + \Delta V_P}{m_0 - m_n^K - m_T^K - \sum_0^n m_i}, \quad (2.1)$$

где V_0 – внутренний объём пьезометра при $P = P_{\text{АТМ}}$, $t = 20^\circ\text{C}$;

V_n^K – объём капилляров в зоне переменных температур;

V_T^K – объём капилляров в термостатирующей зоне;

ΔV_t – поправка на термическое расширение пьезометра;

ΔV_P – поправка на изометрическое расширение пьезометра;

m_0, m_n^K, m_T^K – массы жидкости в соответствующих объёмах;

$\sum_0^n m_i$ – масса выпущенной из пьезометра жидкости.

Поправка на термическое расширение пьезометра рассчитывалась по термическому коэффициенту объёмного расширения стали X18H10T по формуле [6]:

$$V = V_0 \cdot [1 + 3 \cdot \alpha \cdot (t - 20)], \quad (2.2)$$

где V_0 – объём пьезометра при 20°C ;

α – коэффициент объёмного расширения стали.

Величина этой поправки при 300°C достигала 2,15 см³. Поправка на изометрическое расширение пьезометра определялась по формуле [6]:

$$V_0 = F \cdot \omega, \quad (2.3)$$

где F – площадь цилиндра;

ω – перемещение точки поверхности цилиндра под действием внутреннего давления.

$$\omega = \frac{1}{E} \cdot \frac{P_B \cdot b^2}{a^2 - b^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot [(1 - \mu) \cdot r^2 + (1 + \mu) \cdot a^2] - \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\mu}{E} \cdot \frac{P \cdot r}{a^2 - b^2}, \quad (2.4)$$

где E – модуль упругости;

μ – коэффициент Пуассона;

a и b – внутренний и наружный радиусы;

P_B и P – давление внутри и снаружи пьезометра;

E и μ – приняты по справочнику.

Максимальная величина изотермической поправки при 300°C и 30 МПа составила 0,076 см³.

Проверка расчётного введения ΔV_p и ΔV_t проводилась экспериментально при измерении плотности воды на семи изотермах. Была подтверждена точность введения поправки на изотермическое расширение пьезометра, а расчётная поправка на термическое расширение оказалась систематически заниженной. В таблице 1 представлены оценки среднеквадратических отклонений наших данных на изотермах от литературных [3].

Таблица 1 – Среднеквадратические отклонения плотности воды на изотермах от литературных

Температура, °С	20	60	100	150	200	250	300
Ошибка, %	0,0	0,25	0,30	0,34	0,38	0,41	0,43

Неточность введения термической поправки связана, по-видимому, с несоответствием формы реальной и расчётной модели пьезометра и погрешностью определения коэффициента объёмного расширения. Поэтому поправка была скорректирована в соответствии с полученными экспериментальными данными.

Давление насыщенного пара вещества рассчитывалось по формуле:

$$P_{\text{оп}} = B_P - 0,0417 \cdot \rho_x^P + 0,981 \cdot P_M, \quad (2.5)$$

где $P_{\text{оп}}$ – опытное давление ($\text{МПа} \cdot 10^{-1}$);

B_P – барометрическое давление ($\text{МПа} \cdot 10^{-1}$);

$0,0417 \cdot \rho_x^P$ – поправка на давление, связанная с разностью уровней жидкости в пьезометре и измерительной колонной манометра (бар);

P_M – манометрическое давление (кгс/см^2).

3. Измерения ДНП по изохорам

Перед заполнением пьезометр тщательно вакуумировался, вместо сливной иглы подсоединился заправочный баллончик и часть вещества заполняла пьезометр. Взвешивая баллончик, определяли массу вещества, заполненную в ячейку. Таким образом задавалось определенное соотношение жидкой и паровой фаз в рабочей ячейке. Далее проводился нагрев пьезометра и для каждой температуры фиксировалось своё давление насыщения, которое рассчитывалось по формуле (2.5).

4. Тарировочные измерения

С целью проверки приборов, методики измерения и правильности введения поправок на описанной установке проведены измерения плотности дважды дистиллированной воды и ДНП воды, н-гептана, н-гексана и н-октана. Для измерений использовались углеводороды квалификации ХЧ, дополнительно очищенные на колонке чёткой ректификации, чистота составила у н-гексана и н-гептана 99,95%, у н-октана – 99,94%. Сравнение измеренной на пяти изотермах плотности воды с литературными данными показало, что среднеквадратическое отклонение полученных значений составляет 0,018% при максимальном 0,041%.

В таблице представлены значения ДНП воды и трёх индивидуальных углеводородов в сравнении с [6].

Среднеквадратические отклонения ДНП составляют: для воды 0,09%, н-гексана – 0,52%, н-гептана – 0,41%, н-октана – 0,46%.

Максимальные отклонения во всех случаях лежат в пределах доверительной границы общих погрешностей измерений.

Таблица 2 – Давление насыщения исследованных веществ и отклонения от данных [6]

Вода			Гексан			Гептан			Октан		
t, °C	P _{оп} , МПа	0,	t, °C	P _{оп} , МПа	δ, %	t, °C	P _{оп} , МПа	δ, %	t, °C	P _{оп} , МПа	δ, %
125	0,23	0	90	0,189	+0,26	130	0,236	+0,09	150	0,188	-0,89
150	0,475	-0,21	120	0,402	+0,84	150	0,373	+0,27	180	0,370	-0,21
175	0,893	+0,06	150	0,753	+0,82	180	0,683	+0,73	210	0,661	+0,46
200	1,557	+0,12	180	1,301	+0,23	210	1,158	+0,6	240	1,097	+0,46
225	2,551	+0,02	210	2,112	+0,02	240	1,851	+0,24	270	1,731	+0,12
250	3,979	+0,034	234,7	3,043	+0,39	267,01	2,732	-0,16	296,2	2,495	-0,04
275	5,948	-0,01									
300	8,590	-0,02									

5. Планирование эксперимента и методические опыты

Целью проводимого эксперимента ставилось исследование плотности и ДНП в жидкой фазе вблизи линии насыщения, левой и правой пограничных кривых, в двухфазной и критической областях. Такой большой объём исследований потребовал предварительного планирования эксперимента с целью выяснения оптимального числа измерений, выбора интервала между экспериментальными точками и кривыми.

В жидкой фазе проводились измерения плотности и ДНП через 1,5 – 2,0 МПа, а вблизи линии насыщения через 0,015 – 0,02 МПа. Это позволило иметь достаточный набор точек для чёткого графического выделения пограничных кривых.

В двухфазной области на одной изотерме достаточно было провести 10 – 15 замеров, 5 – 6 из которых вблизи левой пограничной кривой, где $\frac{\partial v}{\partial t}$ имеет максимальное значение. Для графического определения правой пограничной кривой нужно иметь 3 – 5 экспериментальных точек в правой области через 0,015 – 0,02 МПа.

При выборе оптимального температурного интервала между изотермами [1] ограничиться шагом между изотермами в 30 – 50°C, уменьшая этот шаг до 1 – 2°C в критической области. Это позволяет с достаточной точностью определить форму бинодали.

Обычно измерения $P - v - t$ смесей с переходом в двухфазную область осуществляется по изохорам [4], что гарантирует неизменность состава исходного образца в целом, но не исключает его расслоения.

Однако измерения по изохорам трудоёмки, главным образом, из-за больших затрат времени при переходе с одной температуры на другую и длительного ожидания нового равновесия состояния. Кроме того, при

такой организации измерения, исследуемое вещество длительное время подвергается воздействию высоких температур, что может привести к его термическому разложению.

Поэтому более удобным представляется исследование по изотермам. Время проведения эксперимента сокращается в 3 – 4 раза, а на линиях фазовых переходов графики изотермы имеют более чёткий излом, чем графики изохор.

Однако, существуют опасения, что при выпуске вещества из пьезометра произойдёт изменение состава образца, находящегося в условиях опыта, что приведёт к погрешностям при определении плотности и ДНП.

Измерения по изотермам можно осуществить посредством последовательного впуска дозированных порций исследуемого вещества в пьезометр. К недостаткам такой методики можно отнести необходимость тщательного вакуумирования пьезометра перед первым впуском, большую погрешность определения массы впускаемой дозы, чем при сливе (массу вещества на всех весах можно определить с точностью $\pm 0,0001$ гр, а с помощью объёмомера – $\pm 0,01$ гр), существенно увеличивается время достижения равновесного состояния, что связано с нарушением температурного режима пьезометра при впуске в него исследуемого вещества.

Таким образом, учитывая большой объём экспериментальных исследований, выполняемых в настоящей работе, было признано целесообразным проводить измерения по изотермам с выпуском продукта. Опыт исследования $P - v - t$ зависимости нефтяных фракций [2] даёт основание этому, если выпуск вещества проводить из нижней части пьезометра. При низких температурах, вдали от $T_{кр}$ следует ожидать наибольших различий состава компонента в паре и жидкости, но при этом плотность пара в несколько десятков раз меньше плотности жидкости,

поэтому состав жидкой фазы можно считать неизменным. По мере приближения к критической температуре плотность пара возрастает, но одновременно сближается концентрационный состав обеих фаз.

На изотерме $t = 180^{\circ}\text{C}$ была измерена плотность и ДНП по изотермам и изохорам. Измерения по изотермам проводились тремя способами:

- 1). С выпуском вещества из нижней части пьезометра;
- 2). С выпуском вещества из верхней части пьезометра;
- 3). С впуском вещества в пьезометр.

На рисунке 1 видно, что в жидкости способ измерения не влияет на получаемые результаты. В двухфазной области наблюдалось совпадение экспериментальных точек в пределах погрешности при измерениях по изохорам и изотермам с впуском вещества из нижней части пьезометра. В правой области наблюдалось систематическое отклонение плотности при выпуске вещества из нижней части пьезометра и при впуске в пьезометр. Наконец, графики изотермы в двухфазной правой областях отличается от остальных графиков. Это связано с изменением состава исследуемого продукта за счёт отгона вначале более легколетучих компонентов.

В точках 1, 2 и 3 отбирались пробы вещества для хроматографического анализа. В таблице 3 представлены значения n_D^{20} .

Таблица 3 – Значения n_D^{20} в точках отбора проб

Точки отбора проб	1	2	3
n_D^{20}	1,4170	1,4171	1,4225

Таким образом, подтверждена правомерность измерения плотности и ДНП нефтепродуктов на установке по методу изучения изотерм с выпуском исследуемого вещества из нижней части пьезометра.

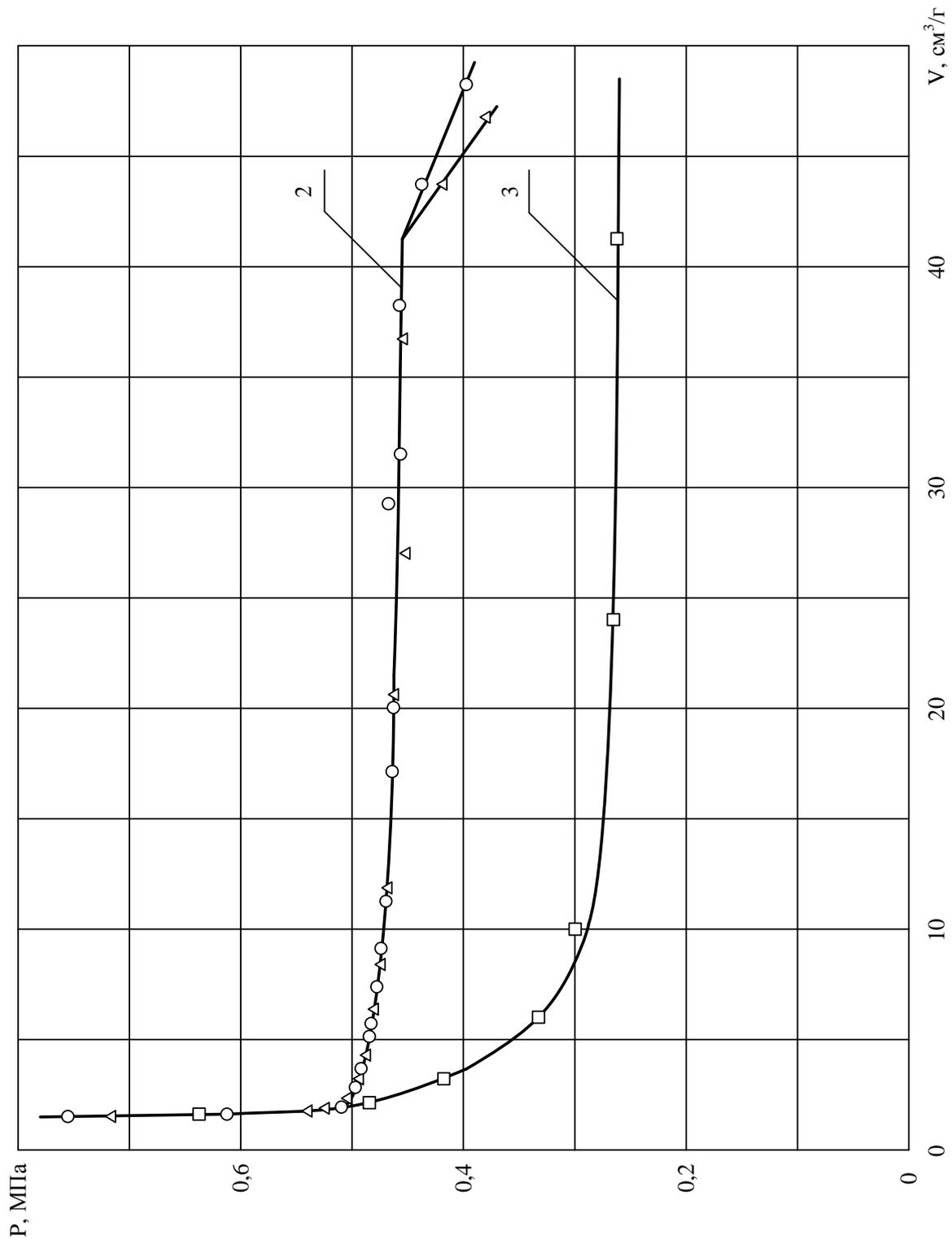


Рис. 1 – График зависимости плотности и ДНП фр. НК-180 С мангышлакской нефти по изотермам и изохорам.

Список литературы

1. Харченко П. М. Методы исследования давления насыщенных паров и экспериментальные установки/ П. М. Харченко, В. П. Тимофеев, Д. С. Чижов//Научный журнал КубГАУ. – Краснодар. – 2014. – №106(02).
2. Харченко П. М. Определение критических параметров нефтяных фракций/ П. М. Харченко, В. П. Тимофеев//Научный журнал КубГАУ. – Краснодар. – 2014. – №103(09).
3. Харченко П. М. Обобщение экспериментальных исследований бензиновых нефтяных фракций/ П. М. Харченко, В. П. Тимофеев//Научный журнал КубГАУ. – Краснодар. – 2014. – №99(05).
4. Харченко П. М. Результаты экспериментальных исследований бензиновых нефтяных фракций/ П. М. Харченко, В. П. Тимофеев//Научный журнал КубГАУ. – Краснодар. – 2014. – №98(04).
5. Харченко П. М. Исследование плотности и давления насыщенных пород нефтяных фракций / П. М. Харченко, В. П. Тимофеев// Труды КубГАУ. – Краснодар. – 2012. – Т1. – №39. – С. 140 – 142.
6. Харченко П. М. Экспериментальное исследование плотности и давления насыщенных паров нефтепродуктов: дис. ... к.т.н. / П.М. Харченко; НИ им.Азизбекова А.Н. – Баку, 1988. – 118 с.
7. Харченко П. М. Экспериментальная установка и методики исследования плотности и ДНП агропромышленных сточных вод/ П. М. Харченко, В. В. Христиненко, Н. А. Блощинский// Труды КубГАУ. – Краснодар. – 2012. – Т1. – №37. – С. 238 – 242.
8. Пат. 2297459 Российская Федерация, МПК С21D6/04. Способ термической обработки деталей машин / И. А. Потапенко, П. М. Харченко. - №2005131682/02; заявл. 12.10.2005; опубл. 20.04.2007, бюл. №11.
9. Пат. 2181103 Российская Федерация, МПК С01В13/11. Термоадаптивный блок озонатор / В. К. Андрейчук, П. М. Харченко. - №99121820/12; заявл. 19.10.1999; опубл. 10.04.2002, бюл. №10.
10. Пат. 2299356 Российская Федерация, МПК F03D7/04. Ветроэнергетическая установка/ С. В. Оськин, Д. П. Харченко, П. М. Харченко. - №2006105560/06; заявл. 22.02.2006; опубл. 20.05.2007, бюл. №14.
11. Харченко П. М. Вентиляция производственных и коммунально-бытовых зданий/ П. М. Харченко, В. В. Христиненко, А. А. Тимофеюк// Труды КубГАУ. – Краснодар. – 2012. – Т1. – №37. – С. 271 – 275.
12. Харченко П. М. Расчёт вентиляции и отопления производственного здания/ П. М. Харченко, В. П. Тимофеев// Труды КубГАУ. – Краснодар. – 2013. – Т1. – №42. – С. 152 – 155.

References

1. Harchenko P. M. Metodi issledovaniya davleniya nasischennih parov I eksperimentalnie ustanovki/ P. M. Harchenko, V. P. Timofeev, D. S. Chizhov//Nauchny zhurnal KubGAU. – Krasnodar. – 2014. – №106(02).
2. Harchenko P. M. Opredelenie kriticheskikh parametrov neftyanikh frakciy/ P. M. Harchenko, V. P. Timofeev//Nauchny zhurnal KubGAU. – Krasnodar. – 2014. – №103(09).
3. Harchenko P. M. Obobschenie eksperimentalnih issledovaniy benzinovih i neftyanikh frakciy/ P. M. Harchenko, V. P. Timofeev//Nauchny zhurnal KubGAU. – Krasnodar. – 2014. – №99(05).

4. Harchenko P. M. Rezultati eksperimentalnih issledovaniy benzinovih i neftyanih frakciy/ P. M. Harchenko, V. P. Timofeev//Nauchniy zhurnal KubGAU. – Krasnodar. – 2014. – №98(04).
5. Harchenko P. M. Issledovanie plotnosti i davleniya nasischennih porod neftyanih frakciy/ P. M. Harchenko, V. P. Timofeev// Trudi KubGAU. – Krasnodar. – 2012. – T1. – №39. – S. 140 – 142.
6. Harchenko P. M. Eksperimentalnoe issledovanie plotnosti i davleniya nasischennih parov nefteproduktov: dis. ... k.t.n. / P.M.Harchenko; NI im.Azizbekova A.N. – Baku, 1988. – 188 s.
7. Harchenko P. M. Eksperimentalnaya ustanovka i metodiki issledovaniya plotnosti i DNP agropromishlennih stochnih vod/ P. M. Harchenko, N. A. Bloschinskiy// Trudi KubGAU. – Krasnodar. – 2012. – T1. – №37. – S. 238 – 242.
8. Pat. 2297459 Rossiiskaya Federaciya, MPK C21D6/04. Sposob termicheskoy obrabotki detaley mashin/ I. A. Potapenko, P. M. Harchenko. - №2005131682/02; zayavl. 12.10.2005; opubl. 20.04.2007, bul. №11.
9. Pat. 2181103 Rossiiskaya Federaciya, MPK C01B13/11. Termoadaptivniy blok ozonatora/ V. K. Andreychuk, P. M. Harchenko. - №99121820/12; zayavl. 19.10.1999; opubl. 10.04.2002, bul. №10.
10. Pat. 2299356 Rossiiskaya Federaciya, MPK F03D7/04. Vetroenergeticheskaya ustanovka/ S. V. Oskin, D. P. Harchenko, P. M. Harchenko. - №2006105560/06; zayavl. 22.02.2006; opubl. 20.05.2007, bul. №14.
11. Harchenko P. M. Ventilyaciya proizvodstvennih i kommunalno-bitovih zdaniy/ P. M. Harchenko, V. V. Hristichenko, A. A. Timofeyuk// Trudi KubGAU. – Krasnodar. – 2012. – T1. – №37. – S. 271 – 275.
12. Harchenko P. M. Raschet ventilyacii i otopleniya proizvodstvennogo zdaniya/ P. M. Harchenko, V. P. Timofeev// Trudi KubGAU. – Krasnodar. – 2013. – T1. – №42. – S. 152 – 155.