

УДК 620

Технические науки

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ

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

Тимофеев Виталий Павлович
студент

Чижов Даниил Сергеевич
студент
*ФГБОУ ВПО Кубанский государственный
аграрный университет, Краснодар, Россия*

Статический метод является наиболее распространённым, т.к. применим при измерении ДНП веществ в широких интервалах температур и давлений. Сущность метода заключается в измерении давления пара, находящегося в равновесии со своей жидкостью при определённой температуре. Динамический метод основан на измерении температуры кипения жидкости при определённом давлении. Метод насыщения движущегося газа применяется в случае, когда ДНП не превышает несколько мм.рт.ст. Суть метода заключается в следующем: через жидкость пропускается инертный газ и насыщается парами жидкостей, после чего поступает в холодильник, где поглощенные пары конденсируются. Зная количество газа и поглощенной жидкости, а также их молекулярные веса, можно подсчитать упругость насыщенных паров жидкости. Метод эффузии Кнудсена применим для измерения очень низких давлений (до 100 Па). Этот способ заключается в исследовании зависимости между давлением и объёмом насыщенного пара при постоянной температуре. В точке насыщения изотерма должна иметь излом, превращаясь в прямую. Хроматографический метод основан на полном хроматографическом анализе жидкости и подсчёте суммы парциальных давлений всех компонентов смеси. Также в статье приводится описание существующих экспериментальных установок для проведения данных исследований, описываются их преимущества и недостатки по сравнению друг с другом

Ключевые слова: МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА, НЕФТЯНЫЕ ФРАКЦИИ, ПРЕИМУЩЕСТВА, НЕДОСТАТКИ, ПОГРЕШНОСТЬ, СТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД

UDC 620

Technical sciences

RESEARCH METHODS OF SATURATED VAPOR PRESSURE AND EXPERIMENTAL INSTALLATIONS

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

Timofeev Vitaliy Pavlovich
student

Chizhov Daniil Sergeevich
student
Kuban State Agrarian University, Krasnodar, Russia

The static method is the most common, because it is applicable for measuring SVP of substances in wide ranges of temperatures and pressures. The essence of the method consists in measuring of vapor pressure in equilibrium with its liquid at a given temperature. Dynamic method is based on measurement of the boiling point of the liquid at a certain pressure. Saturation method of moving gas used in the case when the SVP does not exceed a few mm Hg. The method consists the following: the liquid is passed through the inert gas and saturated with vapor of liquids and then it flows into a cooler where the absorbed vapors are condensed. Knowing the amount of absorbed liquid and gas, as well as their molecular weight, allow us calculate saturated vapor pressure of the liquid. Knudsen effusion method is applicable for the measurement of very low pressures (up to 100 Pa). This method consists in researching of depending between the pressure and volume of saturated steam at a constant temperature. At the point of saturation an isotherm should have a break and turn into a straight line. Chromatographic method is based on complete chromatographic analysis of liquid and calculating the sum of partial pressures of all mixture components. Also, the article has a description of existing experimental installation for these researches and their advantages and disadvantages compared with each other

Keywords: RESEARCH METHODS, SATURATED VAPOR PRESSURE, EXPERIMENTAL INSTALLATION, PETROLEUM FRACTIONS, ADVANTAGES, DISADVANTAGES, ERROR, STATIC METHODS

В настоящее время существует несколько способов определения ДНП веществ, которые можно разделить на следующие группы:

1. Статический метод;
2. Динамический метод;
3. Метод насыщения движущегося газа;
4. Метод изучения изотерм;
5. Метод эффузии Кнудсена;
6. Хроматографический метод.

1. Статический метод

Статический метод [3,4,6] является наиболее распространенным, т.к. приемлем при измерении ДНП веществ в широком интервале температур и давлений. Сущность метода заключается в измерении давления пара, находящегося в равновесии со своей жидкостью при определенной температуре. Давление можно измерить либо манометрами (пружинными, ртутными, грузопоршневыми, водяными), либо с помощью специальных датчиков (тензометрических, электрических и т.д.), позволяющих провести пересчёт на давление, либо расчётным путём, когда известно количество вещества в определённом объёме. Наибольшее распространение получил метод с использованием различных манометров, так называемый прямой статический метод. В этом случае исследуемое вещество заливается в пьезометр (или какую-либо ёмкость), помещается в термостат, позволяющий поддерживать определённую температуру, и с помощью манометра производит измерение ДНП. Причём подсоединение манометра может осуществляться как по жидкой фазе, так и по газовой. При подсоединении манометра по жидкой фазе учитывается поправка на гидростатический столб жидкости. Подсоединение измерительного

прибора обычно осуществляется через разделитель, в качестве которого используют ртутные затворы, мембраны, сильфоны и т.д.

На основе прямого статического метода создан ряд экспериментальных установок для исследования ДНП нефтепродуктов.

Установка, использующая способ понижения ртути в стеклянной трубке [7]. Метод заключается в измерении упругости насыщенных паров, соприкасающихся с избытком жидкости при определённой установившейся температуре. Величина давления измеряется по понижению ртутного столба в барометрической трубке путём введения в торичелеву пустоту некоторого количества жидкости с таким расчётом, чтобы пространство над ртутью было частично заполнено парами этой жидкости, а частично самой жидкостью. После отсчёта давления вводят поправку на давление столба оставшейся жидкости, а затем упругость паров от температуры опыта приводят к 0°.

Этот способ применим для определения упругости насыщенных паров только лёгких нефтепродуктов и, вследствие экспериментальных затруднений, применяется редко.

ДНП при 38°С и давлении до 0,1 МПа измеряется по ГОСТ 1756-52 на приборе Рейда. Соотношение объёма паровой и жидкой фаз составляет 4:1. Точность определения упругости паров в приборе сильно зависит от правильности заполнения бензиновой камеры бомбы.

К достоинствам прибора относится простота конструкции и экспериментирования, к недостаткам – постоянное соотношение жидкой и паровой фаз и грубость метода (погрешность определения ДНП бензинов достигает 15-20%).

Более точным вариантом измерения ДНП статическим методом является способ Сорреля-НАТИ [6]. По этому методу можно определять абсолютные значения давления насыщенных паров и при отрицательных температурах. Достоинством способа является возможность измерения

ДНП при различных соотношениях жидкой и паровой фаз, а также в присутствии или отсутствии растворённых в веществе воздуха и газов. К недостаткам следует отнести сложность, применимость лишь в специальных лабораториях и относительно большую погрешность измерения ДНП (до 5%).

Современная технология переработки нефти и использования нефтепродуктов потребовала создания более совершенных установок для исследования ДНП веществ и получения экспериментальных данных с большей точностью.

Для измерения ДНП чистых веществ в МГУ была создана экспериментальная установка [5], позволяющая измерять давления до 0,2 МПа. Эта установка относительно проста, но конструкция обладает некоторыми недостатками при измерении ДНП нефтепродуктов:

а) дегазация вещества внутри тензометра производится путём откачивания части паров вещества, что приведёт к отгону легколетучих компонентов при измерении ДНП нефтепродуктов, а предварительное охлаждение рабочего баллона тензометра в жидком азоте значительно усложнит опыт;

б) стеклянная трубка, подходящая к тензометру после его заполнения перерезается пламенем горелки, что может привести к выгоранию наиболее летучих компонентов;

в) тензометр можно использовать только для одного заполнения, после чего его нужно восстанавливать заново;

Все эти недостатки ликвидированы в разработанной ГрозНИИ конструкции тензометра [6]. Конструкция тензометра позволяет в условиях исследовательских организаций определить истинное значение ДНП при температурах от 0 до 220°C. Этот метод позволяет с достаточной точностью (ошибка 1-3% относительных) осуществлять измерение давления насыщенных паров многокомпонентных смесей. Такая точность

обеспечивается благодаря тому, что в тензомере создаются условия полного равновесия паровой и жидкой фаз, а в измерительной части установки почти отсутствуют источники погрешностей.

Для определения ДНП смазочных масел авторами [5] применён метод прямого измерения давления пара вещества дифференциальным тензомером по методике, предложенной ВНИИ НП (). К достоинству этого метода следует отнести надёжность и относительную простоту установки. Кроме того конструкция тензомера позволяет контролировать наличие газов, растворённых в исследуемых образцах.

Установка позволяет проводить исследование давления насыщенных паров смазочных масел при температурах от 20 до 200°C и давлениях до 0,1 МПа.

Для измерения ДНП авиационных топлив до 0,1 МПа была создана установка [5]. Для отделения системы измерения давления от исследуемого вещества в устройстве использован сильфон. Благодаря этому становится возможным промывка измерительной ячейки и быстрая смена исследуемого вещества. Погрешность измерения для индивидуальных углеводородных жидкостей лежит в пределах 1-3%.

Соколовым С.Н. и Тарлановым Ю.В. была предложена установка позволяющая измерять ДНП топлив при определённом соотношении жидкой и паровой фаз. Установка позволяет одновременно определить температуру начала разложения жидкости. К недостаткам установки стоит отнести невозможность изменения соотношения фаз в процессе опыта. Предельное давление, измеряемой установкой 0,25-0,3 МПа, температурный интервал 20-270°C. Точность измерения ДНП 1-2%.

В [5] даётся описание прибора для измерения ДНП топлив и их компонентов в условиях нагрева до 350-400°C. Устройство позволяет измерять ДНП дегазированных и недегазированных образцов топлива при давлениях до нескольких МПа. Однако существенным недостатком

является относительно большая погрешность измерения (до 5%) и невозможность в опыте изменить соотношение фаз.

Установка [5] создана для исследования ДНП углеводородов, однако может измерять давления насыщения лёгких нефтепродуктов. Конструкция установки довольно сложная, но она имеет свои преимущества: возможность дегазации и перемешивания исследуемого вещества, относительно высокую точность экспериментальных данных (до 1%).

В ВолгоградНИПИнефти разработана установка, позволяющая определять давление насыщенных паров нефти. Эта установка имеет ряд достоинств:

- а) наличие перемешивающего устройства внутри рабочей ячейки;
- б) оригинальный способ заправки рабочей ячейки нефтью, который полностью исключает потери лёгких фракций;
- в) позволяет исследовать жидкости, имеющие высокую упругость паров (даже кипящие при нормальных условиях);
- г) применение специального разделителя, исключаящего конденсацию паров нефти в манометре.

К недостаткам следует отнести наличие одного фиксированного соотношения жидкой и паровой фаз. К сожалению, авторы не указывают погрешность измерения ДНП.

Разработанная на кафедре физики КИИГА установка позволяет проводить исследование ДНП реактивных топлив и их компонентов абсолютным методом в широком диапазоне температур и давлений в условиях монотонно изменяющейся температуры. Особенностью установки является использование для измерения абсолютного давления мембранного тензометрического датчика давления, позволяющего автоматизировать процесс измерения давления. Установка позволяет

устанавливать любое соотношение жидкой и паровой фаз в рабочей ячейке и использует малое количество исследуемого вещества (около 10 см³).

К недостаткам следует отнести отсутствие перемешивающего устройства. Установка позволяет измерять давление насыщения до нескольких МПа при температуре от 20 до 300°C. Рассчитанная авторами погрешность экспериментальных данных не превышает в среднем $\pm 2\%$ в исследуемом диапазоне температур.

2. Динамический метод

Динамический метод основан на измерении температуры кипения жидкости при определенном давлении. Существующие экспериментальные установки на основе динамического метода [5] используют в своих конструкциях эбулиометры. Это приборы, основанные на принципе орошения термометра парожидкостной смесью. Динамический метод разрабатывался для исследования ДНП чистых веществ, для которых температура кипения – величина фиксированная, и не использовался для измерения давления насыщенных нефтепродуктов, температура кипения которых меняется по мере выкипания компонентов. Известно, что промежуточное положение между чистыми веществами и смесями занимают узкокипящие нефтяные фракции. Диапазон измерения давления динамическим методом обычно невелик – до 0,15-0,2 МПа. Поэтому в последнее время предпринимаются попытки применить динамический метод для исследования ДНП узких нефтяных фракций.

В работе [5] предоставлены результаты измерения ДНП 5-градусных фракций различных нефтей при давлениях до 0,15 МПа и температуре 20-400°C. Точность измерения давления составляет, по мнению авторов, 1 МПа.

3. Метод насыщения движущегося газа

Метод насыщения движущегося газа применяется в случае, когда ДНП вещества не превышает нескольких мм.рт.ст. Недостатком метода является относительно большая погрешность экспериментальных данных и необходимость знания молекулярного веса исследуемого вещества. Суть метода заключается в следующем: через жидкость пропускается инертный газ и насыщается парами последней, после чего поступает в холодильник, где поглощенные пары конденсируются. Зная количество газа и поглощенной жидкости, а также их молекулярные веса, можно подсчитать упругость насыщенных паров жидкости.

В работе [5] приводятся данные по исследованию ДНП узких высококипящих фракций самотлорской нефти в интервале температур от коснатно до 220°C и давлений от 10⁻⁴ до 5 мм.рт.ст. К сожалению, в работе не даётся подробного описания установки, только указывается, что для аттестации установки было проведено исследование ДНП н-октадекана и расхождения со справочными данными не превышали 5%.

Для исследования ДНП технических масел, авторами [5] была создана установка, в основу которой также положен метод насыщения газа-носителя парами исследуемого вещества. Измерения проводились по изотермам в интервале температур 20-100°C при соотношении паровой и жидкой фаз 4:1.

Давление насыщенных паров масла определяли по формуле

$$P = \frac{v}{MV} \cdot RT \cdot 760 \text{ мм. рт. ст.}, \quad (1)$$

где v – количество испарившегося масла, г;

M – молекулярный вес испытуемого масла;

$R=0,0821$ – газовая постоянная л·атм/град·моль;

T – абсолютная температура нагрева масла, °К;

V – количество пропущенного через прибор воздуха, л.

По мнению авторов, относительная погрешность установки в зависимости от интервала температур лежит в пределах 1-2,5%.

4. Метод изучения изотерм

Метод изучения изотерм [6] даёт наиболее точные, по сравнению с другими способами, результаты, особенно при высоких температурах. Этот способ заключается в исследовании зависимости между давлением и объёмом насыщенного пара при постоянной температуре. В точке насыщения изотерма должна иметь излом, превращаясь в прямую. Считается, что этот метод пригоден для измерения ДНП чистых веществ и непригоден для многокомпонентных, у которых температура кипения – величина неопределённая. Поэтому он не получил распространения при измерении ДНП нефтепродуктов.

5. Метод эффузии Кнудсена

Метод эффузии Кнудсена [4] применим в основном для измерения очень низких давлений (до 100 Па). Этот метод даёт возможность находить скорость эффузии пара по количеству конденсата при условии полной конденсации эффундирующего вещества. Установки, основанные на этом методе, имеют следующие недостатки: они являются установками однократного измерения и требуют разгерметизации после каждого измерения, что при наличии легкоокисляющихся и нестойких веществ нередко приводит к химическому превращению исследуемого вещества и

искажению результатов измерений. Авторами [4] была создана экспериментальная установка, лишенная указанных недостатков, но сложность конструкции позволяет применить её только в специально оснащенных лабораториях. Этот метод применяется в основном для измерения ДНП твёрдых веществ.

6. Хроматографический метод

Хроматографический метод определения ДНП веществ начал разрабатываться сравнительно недавно. В этом методе определение ДНП нефтепродуктов основано на полном хроматографическом анализе жидкости и подсчёте суммы парциальных давлений всех компонентов смеси. Метод определения ДНП индивидуальных углеводородов и фракций нефтепродуктов, основан на развитых авторами представлениях о физико-химическом индексе удерживания и понятия специфичности фаз. Для этой цели надо иметь или капиллярную хроматографическую колонку с большой разделяющей способностью, либо литературные данные об индексах удерживания изучаемых соединений.

Однако, при анализе таких сложных смесей углеводородов, как нефтепродукты, возникают трудности не только при разделении углеводородов, относящихся к различным классам, но и при идентификации отдельных компонентов этих смесей.

В работе [5] предлагается более простой и достаточно точный метод определения ДНП нефтепродуктов. В его основе лежит хроматографический анализ пробы продукта, находящегося в равновесии со своей жидкостью, позволяющий определять концентрацию углеводородов в газо-воздушной среде, но в отличие от других методов предлагается не развернутый хроматографический анализ углеводородной смеси в жидкой фазе, а суммарное определение концентрации

углеводородов в газо-воздушной среде с помощью обратной продувки. На хроматографе появляются только два пика – пик воздуха и суммарный пик углеводородов. Для такого анализа используется детектор по теплопроводности.

Расчёт парциального давления насыщенных паров углеводородов проводится по уравнению Дальтона

$$P_i = Y_i \cdot P, \quad (2)$$

где P_i – парциальное давление насыщенных паров нефтепродукта;

Y_i – молекулярная концентрация суммы углеводородов, входящих в состав паровой фазы продукта;

P – общее давление газовой смеси.

Предложенный метод позволяет определять давления насыщенных паров нефтепродуктов от 10^{-4} до 10^{-1} МПа. Недостатком метода является большая сложность эксперимента и высокая погрешность экспериментальных данных (до 15%).

При исследовании ДНП нефтепродуктов необходимо обеспечить следующие условия:

- 1) высокую точность экспериментальных данных;
- 2) широкий интервал измерения параметров состояния вплоть до критической области;
- 3) возможность создания экспериментальной установки с наименьшими затратами в лабораторных условиях.

Этим условиям удовлетворяют установки, использующие прямой статический метод.

Список литературы

1. Харченко П. М. Определение критических параметров нефтяных фракций/ П. М. Харченко, В. П. Тимофеев//Научный журнал КубГАУ [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ – 2014. – №103(09). – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2014/09/pdf/62.pdf>
2. Харченко П. М. Обобщение экспериментальных исследований бензиновых нефтяных фракций/ П. М. Харченко, В. П. Тимофеев// Научный журнал КубГАУ [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ – 2014. – №99(05). – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2014/05/pdf/62.pdf>
3. Харченко П. М. Результаты экспериментальных исследований бензиновых нефтяных фракций/ П. М. Харченко, В. П. Тимофеев// Научный журнал КубГАУ [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ – 2014. – №98(04). – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2014/04/pdf/32.pdf>
4. 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.
5. 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.
6. Харченко П. М. Экспериментальная установка и методики исследования плотности и ДНП агропромышленных сточных вод/ П. М. Харченко, В. В. Христинченко, Н. А. Блощинский// Труды КубГАУ. – Краснодар. – 2012. – Т1. – №37. – С. 238 – 242.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Харченко П. М. Вентиляция производственных и коммунально-бытовых зданий/ П. М. Харченко, В. В. Христинченко, А. А. Тимофеюк// Труды КубГАУ. – Краснодар. – 2012. – Т1. – №37. – С. 271 – 275.
11. 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. Opredelenie kriticheskikh parametrov neftyanih fraktsiy/ P. M. Harchenko, V. P. Timofeev//Nauchniy zhurnal KubGAU. – Krasnodar. – 2014. – №103(09).
2. Harchenko P. M. Obobshchenie eksperimentalnih issledovaniy benzinovih i neftyanih fraktsiy/ P. M. Harchenko, V. P. Timofeev//Nauchniy zhurnal KubGAU. – Krasnodar. – 2014. – №99(05).
3. Harchenko P. M. Rezultati eksperimentalnih issledovaniy benzinovih i neftyanih fraktsiy/ P. M. Harchenko, V. P. Timofeev//Nauchniy zhurnal KubGAU. – Krasnodar. – 2014. – №98(04).

4. 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.

5. 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.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. 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.

11. Harchenko P. M. Raschet ventilyacii i otopleniya proizvodstvennogo zdaniya/ P. M. Harchenko, V. P. Timofeev// Trudi KubGAU. – Krasnodar. – 2013. – T1. – №42. – S. 152 – 155.