

Наука и технология углеводородов. 2001. No.2. С.44-47.

Простой метод определения температуры застывания высокозастывающих нефтепродуктов

Аллахвердиева Д.Т., Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю.
РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина

Стандартный метод определения температуры застывания (T_3) нефтепродуктов зафиксирован в ГОСТ 20287-74* [1] и основан на наблюдениях сдвига мениска жидкости в наклоняемой пробирке. На практике используют также некоторые модификации стандартного метода, например, описанные в стандарте РД-39-3-812-82 [2] и в работе [3]. Подобные методы трудоемки и обеспечивают хорошую точность и воспроизводимость лишь при проведении измерений специально обученным и достаточно опытным персоналом.

Известна практика успешного применения нестандартного метода определения T_3 путем дифференциальных термографических исследований (см., например [4]). Однако этот метод также является достаточно сложным. Для его осуществления необходимо наличие специализированной лабораторной установки – дериватографа с двумя датчиками температуры, соответствующими регистрирующими устройствами и управляемым термостатом с нормированными скоростями охлаждения. Кроме того, подобный метод требует использования эталона, гарантировано не имеющего фазовых превращений в исследуемом диапазоне температур.

Нами отработан простой вариант термографического метода, в котором отсутствуют жесткие ограничения на величину начальной температуры исследуемого образца и на скорость последующего охлаждения. Кроме того, предполагается измерение температуры остывающего образца лишь одним датчиком и регистрация показаний

недорогим портативным прибором (стандартным карманным мультиметром). В настоящее время большинство приборов даже такого простого класса имеют выход на персональный компьютер, что позволяет производить автоматическую запись зависимости температуры от времени $T(t)$ со строго фиксированными интервалами до 0,5 с. Дополнительное упрощение метода достигается за счет отказа от использования термостата, оборудованного холодильником. Первоначальный нагрев образца осуществляется любым имеющимся нагревателем, охлаждение происходит при обычных «комнатных» температурах (на воздухе, в водопроводной воде). Подобное ограничение области применения упрощенного метода можно считать допустимым, так как имеется достаточно большое разнообразие нефтепродуктов, температуры застывания которых лежат выше диапазона «комнатных» температур (битумы, парафины и т.д.).

Если пренебречь влиянием конвективных течений, то общие закономерности остывания однородного образца могут быть рассмотрены в рамках первой краевой задачи одномерного уравнения теплопроводности для ограниченного твердого тела (плоского слоя толщиной L) [5]. Предполагается, что в начальный момент времени температура во всех точках тела одинакова и равна T_0 , а на границах тела в течение всего последующего времени поддерживается постоянная температура T_1 . Тогда зависимость температуры от времени для точки, расположенной в середине слоя [6]:

$$T = T_1 + \frac{4(T_0 - T_1)}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp[-(2n+1)^2 \pi^2 \frac{at}{L^2}]$$

где коэффициент температуропроводности

$$a = \frac{\lambda}{c_p \rho}$$

определяется такими параметрами исследуемого вещества как теплопроводность λ , удельная теплоемкость c_p и плотность ρ .

Характерная постоянная времени остывания τ зависит как от температуропроводности, так и от размеров образца:

$$\tau = \frac{L^2}{a\pi^2}$$

При достаточно больших временах остывания ($t > \tau$) зависимость $T(t)$ для однородного образца с постоянными свойствами можно аппроксимировать более простым выражением :

$$T = T_1 + \frac{4(T_0 - T_1)}{\pi} \exp\left[-\frac{a\pi^2}{L^2}t\right]$$

Качественно аналогичная зависимость характерна и для образцов, имеющих другую форму (например, помещенных в цилиндрическую пробирку).

В результате изменения фазового состояния (застывания) образца должны наблюдаться нарушения гладкости модельной зависимости $T(t)$. Особенности вблизи температуры застывания обусловлены [7] как изменением величины a при переходе от жидкой к твердой фазе, так и выделением теплоты кристаллизации.

Предлагаемая методика определения T_3 была испытана на образцах различных парафинов и их смесей, а также на образцах некоторых других нефтепродуктов. Специально выявлялись возможные погрешности определения T_3 из-за изменения условий измерений. Начальный нагрев проводили до различных температур (50-120°C), как с помощью портативного электронагревателя или пламенем газовой горелки, так и в сосуде с горячей водой. Остывание проходило на воздухе и в холодной воде при температурах 9-18°C, как в исходной пробирке, так и при покрытии ее теплоизоляцией. При подготовке образца его объем и способ размещения датчика температуры в пробирке не нормировались и эта процедура специально осуществлялась лицами, не знакомыми с принципами методики измерений.

Результаты испытаний показали хорошую точность и воспроизводимость величин T_3 , определенных с помощью обсуждаемого метода, несмотря на значительные вариации условий отдельных измерений.

Наиболее воспроизводимые результаты были получены для индивидуальных парафинов, в частности для трикозана ($C_{23}H_{48}$), процесс застывания которого легко контролировался визуально. При остывании образца во всем объеме пробирки наблюдалось почти одновременное и достаточно однородное образование крупных хлопьев кристаллической фазы, после чего температура, измеряемая в любых точках образца, оставалась практически постоянной вплоть до момента полного застывания. На рисунке 1 показаны результаты термографических исследований трикозана проведенных при одной и той же температуре окружающей среды $T_1 \approx 15^\circ\text{C}$, но при значительно различающихся начальных температурах и средних скоростях остывания в жидкой фазе : $T_0 = 110^\circ\text{C}$, $(dT/dt)_{cp} = 3$ град/мин (опыт 1) и $T_0 = 70^\circ\text{C}$, $(dT/dt)_{cp} = 11$ град/мин (опыт 2). Стрелками на зависимостях температуры от времени остывания образца отмечены характерные горизонтальные участки $T=\text{const}$, наличие которых позволяет с хорошей точностью определить соответствующие температуры застывания уже по подобным первичным зависимостям, либо непосредственно на экране компьютера, либо по распечаткам этих зависимостей в увеличенном масштабе.

При желании, возможные ошибки в визуальном (графическом) определении T_3 по кривым $T(t)$ могут быть еще более снижены путем последующей математической обработки результатов измерений с помощью простых программ для используемого персонального компьютера. Учитывая предполагаемый экспоненциальный характер зависимостей $T(t)$ вдали от точки застывания, для выявления особенностей вблизи T_3 целесообразно дифференцировать не сами первичные зависимости, а вычислять производную по времени от логарифма температуры, представляя ее как функцию температуры образца. На рисунке 2 показаны результаты подобной обработки первичных данных рисунка 1. Стрелкой отмечен резкий экстремум при достижении температуры застывания. Различие между соответствующими значениями $T_3=44,7^\circ\text{C}$ (опыт 1) и $44,6^\circ\text{C}$ (опыт 2) лежат в пределах точности измерительного прибора ($0,1^\circ\text{C}$), несмотря на значительные отличия в характеристиках условий этих опытов.

Расхождение со справочными характеристиками трикозана ($T_3=47,5^\circ\text{C}$ [7,8]) можно связать с значительным превышением срока хранения использованного реактива.

В измерениях подтверждена применимость обсуждаемой методики не только для однокомпонентных нефтепродуктов, но и для ряда смесей сложного состава, в частности для образцов технических смесей неочищенных парафинов. Процесс застывания в подобных образцах характеризовался значительной неоднородностью. Зарождение областей твердой фазы наблюдалось на поверхности пробирки и, по мере остывания, четкий фронт раздела твердая - жидкая фаза продвигался к центральным областям образца. Независимо от места расположения датчика температуры, в момент прохождения фронта (локального застывания) наблюдались заметные изменения характера зависимости температуры от времени. Соответствующие термографические кривые приведены на рисунке 3. Опыт 1 проводили, помещая датчика температуры вблизи оси пробирки, при условиях измерений: $T_1 \approx 15^\circ\text{C}$, $T_0 = 81^\circ\text{C}$, $(dT/dt)_{cp} = 4,5$ град/мин. В опыте 2 датчик температуры помещали в 3-5 мм от края пробирки, а измерения проводили при условиях: $T_1 \approx 15^\circ\text{C}$, $T_0 = 104^\circ\text{C}$, $(dT/dt)_{cp} = 29,5$ град/мин. Несмотря на существенно неоднородный характер затвердевания образца, на зависимостях $T(t)$ присутствуют хорошо заметные характерные «изгибы» $T(t)$ вблизи точки застывания, обусловленные значительным увеличением постоянной времени τ при переходе вещества в твердую фазу. Как показано на рисунке 4, и в этом случае математическая обработка результатов позволяет выявить наличие достаточно резких экстремумов соответствующих производных по времени вблизи температуры застывания. Несмотря на значительные различия в условиях опытов, использованный метод дает близкие значения температуры застывания смеси парафинов: $T_3=54,1$ (опыт 1) и $54,8$ (опыт 2).

Резюмируя, можно отметить, что испытанный метод определения температуры застывания может быть успешно использован для ряда высокозастывающих нефтепродуктов. Метод является простым,

быстрым, малозатратным, безэталонным, не требует специальной подготовки персонала и может осуществляться как в лабораторных, так и в производственных условиях.

Литература

1. Нефтепродукты. Методы испытаний. Ч. 1. – М.: Изд. Стандартов, 1987. – С. 318-325.
2. Методика определения температуры застывания парафиновых нефтей. Реологические свойства. РД-39-3-812-82. Миннефтепром СССР, Гипровостокнефть, 1982.
3. Туманян Б.П., Седова Н.В // Наука и технология углеводородов. - 1999. - №1. – С. 64-67.
4. Берг Л.Г. Практическое руководство по термографии. – Казань: Изд-во КГУ, 1976. – 222 с.
5. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. – М.: Наука, 1964. – 488 с.
6. Полянин А.Д., Вязьмин А.В., Журов А.И., Казенин Д.А. Справочник по точным решениям уравнений тепло- и массопереноса. – М.: Факториал, 1998. – 368 с.
7. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1969. – 420 с.
8. Справочник химика. Том 1. / Ред. Зонис.С.А., Симонов Г.А. - Л-д.: Химия, 1965. – с.672.

Рис. 1. Результаты измерений зависимости температуры образца трикозана от времени при различных режимах остывания. (Условия опытов 1 и 2 – в тексте).

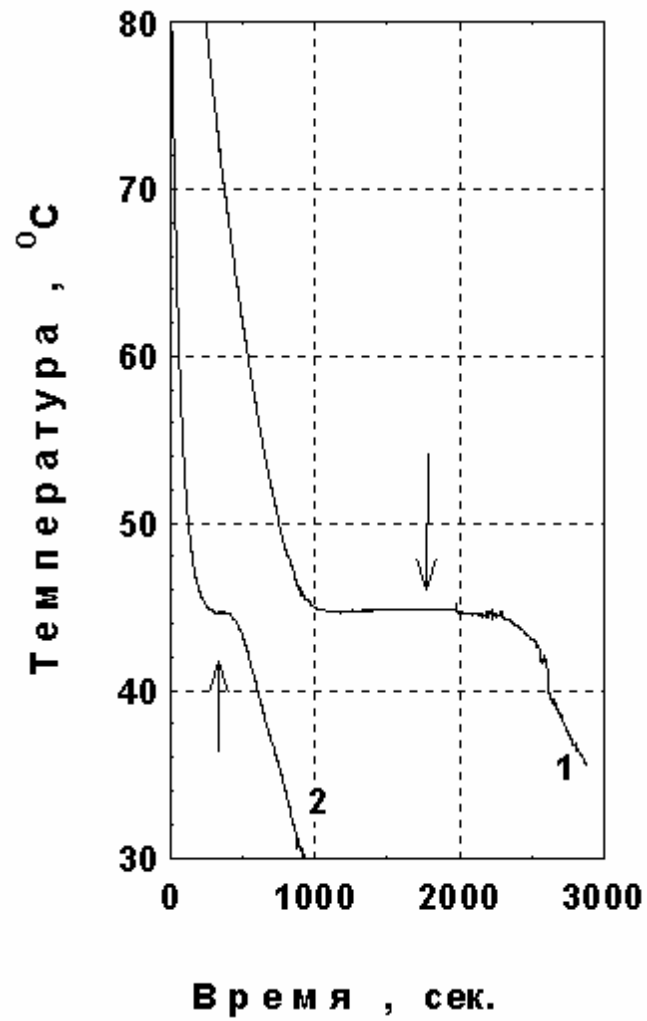


Рис. 2. Определение температуры застывания трикозана по результатам измерений рис. 1.

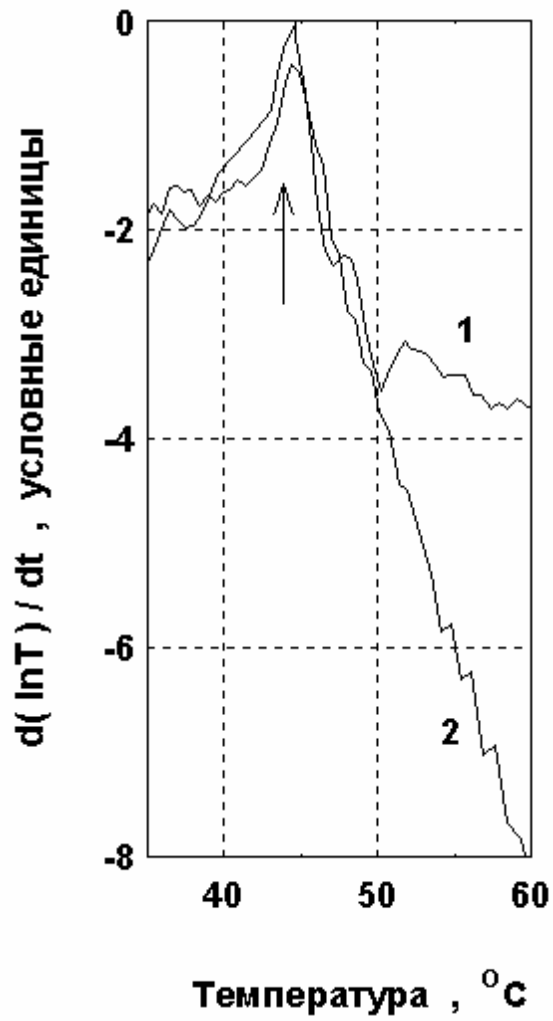


Рис. 3. Результаты измерений зависимости температуры образца технической смеси парафинов от времени при различных режимах остывания. (Условия опытов 1 и 2 – в тексте).

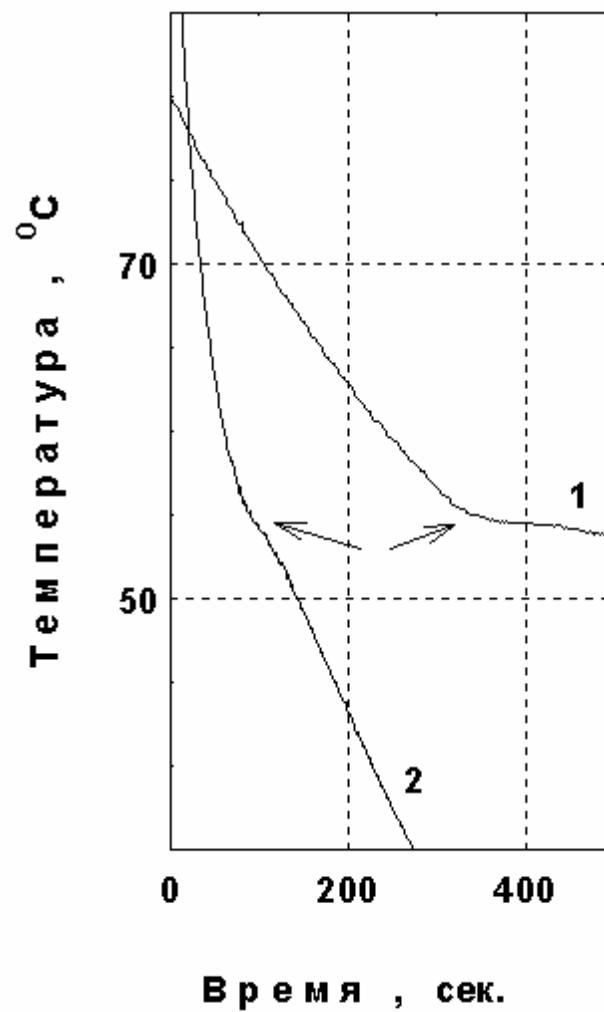


Рис. 4. Определение температуры застывания смеси парафинов по результатам измерений рис. 3.

