

Министерство образования Российской Федерации

**РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И
ГАЗА ИМ. И. М. ГУБКИНА**

КАФЕДРА ФИЗИКИ

И. Н. ЕВДОКИМОВ , Н. Ю. ЕЛИСЕЕВ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 401

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ
ЗАСТЫВАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ**

МОСКВА - 2004

1. Цель и содержание работы.

Целью работы является изучение методов исследования процессов застывания (плавления) нефтей и нефтепродуктов. Работа состоит в измерении зависимости температуры застывающего (расплавляемого) образца от времени. По результатам измерений определяют величину температуры застывания (плавления).

2. Необходимость определения температур застывания в нефтегазовой промышленности.

С практической точки зрения, температура застывания T_3 определяет условия, при которых жидкие нефти и нефтепродукты утрачивают такое важное эксплуатационное свойство, как текучесть. Эта температура представляет собой техническую характеристику, по которой судят о транспортабельных свойствах данного нефтепродукта и ее используют как оценочный параметр при расчетах себестоимости перекачки и технико-экономические показатели трубопроводных сетей. В частности, при остановках перекачки величина T_3 является критерием возможности последующего возобновления работы без проведения специальных восстановительных работ. Величина температуры застывания учитывается также при планировании технологических операций по добыче и переработке нефти.

По современным представлениям, характеристики застывания нефтяных жидкостей определяются, прежде всего, наличием в них парафиновых углеводородов (алканов) с молекулярным составом C_nH_{2n+2} . Поэтому стандартные методы измерения свойств нефтей предусматривают и определение температуры застывания (плавления) парафинов, осаждаемых из данной нефти.

3. Некоторые общие закономерности процессов плавления (застывания).

Процессы плавления и застывания (кристаллизации) твердых тел, обладающих кристаллической структурой, относятся к категории процессов, которые называют фазовыми переходами первого рода.

Фазовые переходы первого рода характеризуются тем, что при их осуществлении поглощается или выделяется теплота. Большинство простых однокомпонентных веществ в твердом состоянии имеют упорядоченную кристаллическую структуру. При плавлении твердых кристаллов некоторое количество энергии, подводимой в форме тепла, расходуется на разрушение кристаллической решетки. Поэтому до полного разрушения решетки температура образца не меняется, несмотря на подводимую от нагревателя тепловую энергию. Энергия, необходимая для расплавления единицы массы вещества (при постоянной температуре плавления $T_{пл}$), называется удельной теплотой плавления λ .

Особенности процесса плавления хорошо регистрируются если вещество, находящееся в кристаллическом состоянии, нагревать, используя нагреватель постоянной мощности и производя нагрев очень медленно – чтобы в любой момент времени температура во всех частях образца была одной и той же. Если затем построить график зависимости температуры образца T от времени, то на этом графике будет виден горизонтальный участок («плато») при температуре, равной температуре плавления $T_{пл}$ (рис. 1).

Длина горизонтального участка на графике равна полному времени расплавления образца Δt . Тепловая энергия, сообщенная образцу за это

время: $\Delta Q = P \Delta t$, где P – мощность нагревателя. Поэтому, определив границы горизонтального участка графика, можно вычислить удельную теплоту плавления изучаемого вещества :

$$\lambda = \frac{\Delta Q}{m} = \frac{P \Delta t}{m} \quad (1)$$

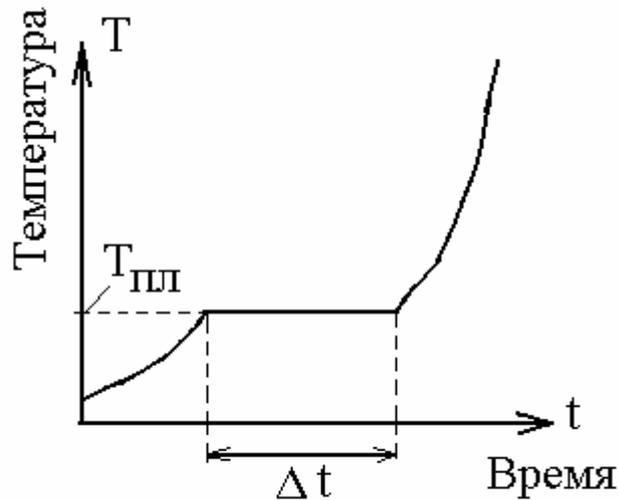


Рисунок 1. Зависимость температуры расплавляемого образца от времени нагрева.

Еще одной полезной характеристикой вещества является удельная энтропия плавления. Энтропия – мера неупорядоченности в системе. Изменение энтропии определяется в термодинамике выражением

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (2)$$

Где dQ - энергия передаваемая системе в форме тепла при обратимом процессе (квазиравновесном).

Так как в процессе плавления кристаллического вещества его температура остается постоянной и равной $T_{пл}$, то энтропия плавления образца :

$$\Delta S_{12} = \frac{1}{T_{пл}} \int_1^2 dQ = \frac{\Delta Q}{T_{пл}} \quad (3)$$

И удельная энтропия плавления изучаемого вещества :

$$\Delta S_{пл} = \frac{\Delta S_{12}}{m} = \frac{\Delta Q}{mT_{пл}} = \frac{\lambda}{T_{пл}} \quad (4)$$

4. Практические методы определения температуры плавления (застывания).

Определение температуры застывания нефтей и нефтепродуктов обычно рекомендуется проводить по ГОСТ 20287-74. Согласно этому методу, температурой застывания считается температура, при которой испытуемая нефтяная жидкость при охлаждении загустевает настолько, что при наклоне стандартной пробирки с продуктом под углом 45° уровень поверхности образца остается неподвижным в течение одной минуты. Практика показала, что такой метод очень трудоемок (требуется аккуратно производить многократные повороты пробирки при различных температурах). Так как потеря подвижности образца определяется визуально («на глаз»), то хорошую точность определения T_3 могут обеспечить лишь люди с достаточно большим опытом проведения таких исследований. Кроме того, по ряду причин метод ГОСТ 20287-74 не применим для определения температуры застывания нефтей с высокими концентрациями парафинов (и, соответственно, низкими T_3).

Известен метод РД-39-3-812-82, в котором испытуемый образец нефти, помещенный в пробирку, вначале замораживают до полной потери

текучести. Затем пробирку укрепляют в штативе под углом 45° и наблюдают за процессом «размягчения» образца. За T_3 образца принимают температуру, при которой поверхность нефти сдвинется по нижней образующей пробирки на один миллиметр от своего первоначального положения. К недостатком метода относится то, что в нем температура начала застывания считается равной температуре начала текучести нефти, что неприменимо к высокопарафинистым структурированным нефтям. Поэтому в практике промышленных лабораторий расхождение в определении температуры застывания подобных нефтей по методам ГОСТ 20287-74 и РД-39-3-812-82 может достигать 15°C и более.

Известна практика успешного применения нестандартного метода определения T_3 путем дифференциальных термографических исследований. Для его осуществления используют специальную лабораторную установки – дериватограф, оборудованную термостатом, обеспечивающим строго определенную скорость изменения температуры образцов (не более нескольких градусов в минуту). Помимо исследуемого образца, в термостат помещают эталонное вещество, у которого в изучаемом диапазоне температур не происходит застывания (плавления). В процессе нагрева (охлаждения) непрерывно измеряют разность температур образца и эталона ΔT и автоматически записывают термограммы (графики зависимости ΔT от температуры образца нефтепродукта). Температуру застывания (плавления) определяют по положению резких пиков на термограмме. Применение дериватографа может дать хорошую точность определения T_3 , однако подобная установка занимает очень много места и имеет высокую стоимость, что мешает широкому использованию такого метода измерений.

В данной лабораторной работе использован упрощенный вариант термографического метода, в котором не предъявляется жестких требований к величине начальной температуры образца и к скорости его охлаждения. Кроме того, не требуется использование эталона и,

соответственно, второго датчика температуры. Величина температуры остывающего вещества регистрируется 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 маломощным компактным нагревателем, охлаждение происходит при имеющихся «комнатных» условиях.

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). 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 . Решение этой задаче имеется в любых справочниках по теплотехнике и теплофизике. В частности, зависимость температуры от времени для точки, расположенной в середине слоя :

$$T = T_1 + \frac{4(T_0 - T_1)}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n + 1} \exp[-(2n + 1)^2 \pi^2 \frac{at}{L^2}] \quad (5)$$

где коэффициент температуропроводности

$$a = \frac{\lambda}{c_p \rho} \quad (6)$$

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 :

$$\tau = \frac{L^2}{a\pi^2} \quad (7)$$

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

$$T = T_1 + \frac{4(T_0 - T_1)}{\pi} \exp\left[-\frac{a\pi^2}{L^2}t\right] \quad (8)$$

Качественно аналогичная зависимость характерна и для образцов, имеющих другую форму (например, в цилиндрической пробирке).

В результате изменения фазового состояния (застывания) образца должны наблюдаться нарушения гладкости зависимости $T(t)$. Так на рисунке 2 показаны результаты измерения $T(t)$ при застывании трикозана ($C_{23}H_{48}$). Особенности кривой вблизи температуры застывания ($44-45^\circ\text{C}$) обусловлены как изменением величины коэффициента температуропроводности a при переходе от жидкой к твердой фазе, так и выделением теплоты кристаллизации.

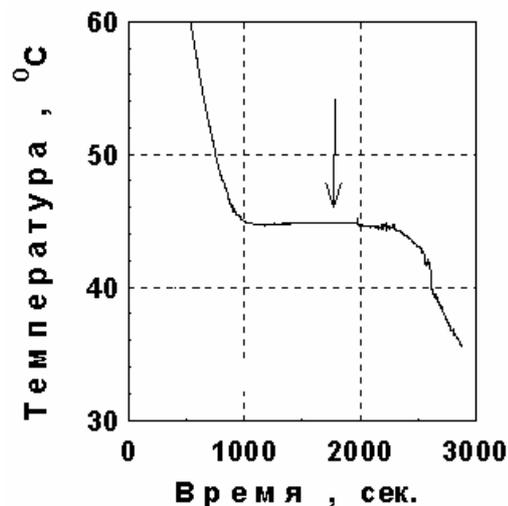


Рисунок 2. Зависимость $T(t)$ при застывании трикозана.

Стрелкой на зависимости температуры от времени остывания образца отмечен характерный горизонтальный участок $T=\text{const}$, наличие которого позволяет с хорошей точностью определить соответствующую температуру застывания уже по подобной первичной зависимости, либо непосредственно на экране компьютера, либо по распечаткам этой зависимости 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. Как отмечено выше, для фазовых переходов первого рода характерен резкий скачок величины теплоемкости $C = dQ/dT$. При постоянной мощности нагревателя P , $dQ = Pdt$, т.е. теплоемкость пропорциональна производной dt/dT (t - время, T - температура) нагревателя. Таким образом, для точного определения температуры застывания целесообразно по измеренному графику $T(t)$ вычислить производную dt/dT (или производную dT/dt) представив любую из этих производных ее как функцию температуры образца. На рисунке 3 показаны результаты подобной обработки кривой $T(t)$ измеренных при остывании трикозана. Стрелкой отмечен резкий экстремум dt/dT (теплоемкости) при достижении температуры застывания $44,7^\circ\text{C}$.

Описанная методика определения T_3 была испытана на образцах различных парафинов и их смесей, а также на образцах некоторых других нефтепродуктов. Результаты испытаний показали хорошую точность и воспроизводимость величин T_3 , определенных с помощью обсуждаемого метода, несмотря на значительные различия в условиях отдельных измерений.

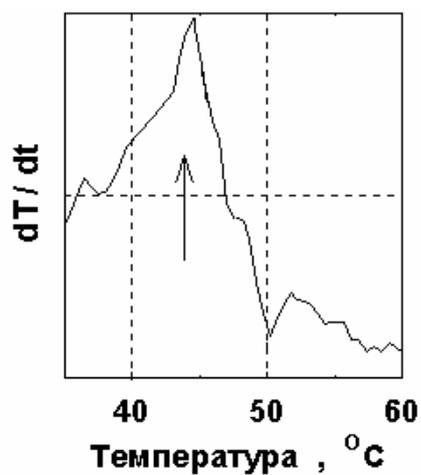


Рисунок 3. Дифференциальная методика определения температуры застывания трикозана

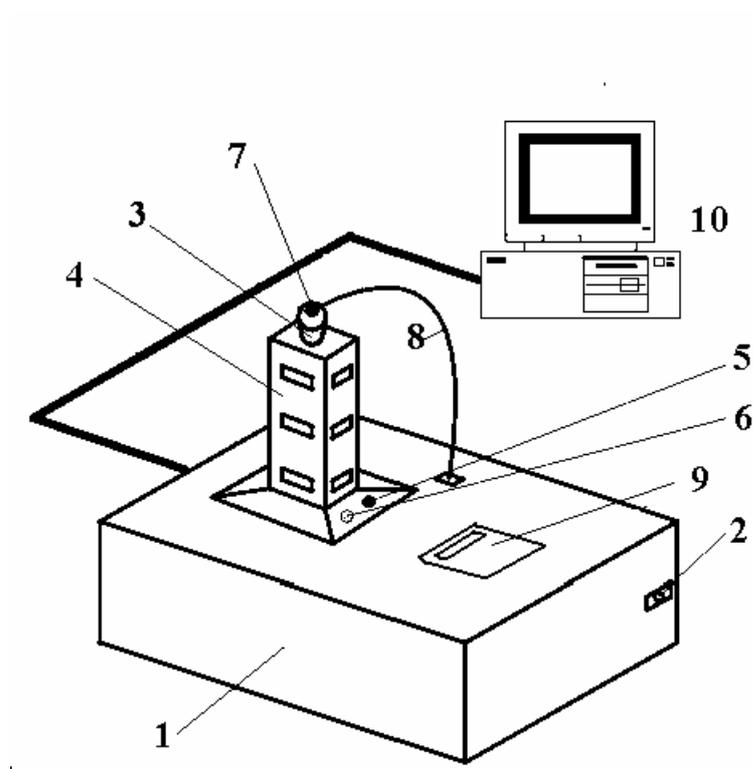


Рисунок 4. Лабораторная установка.

5. Приборы и принадлежности, необходимые для выполнения лабораторной работы.

Схема лабораторной установки показана на рисунке 4.

Основные компоненты измерительного оборудования размещены в корпусе (1), подключение этих компонентов к электросети осуществляется выключателем (2) на передней панели. Образец исследуемого вещества находится в стеклянной пробирке (3), помещенной в цилиндрическую нагревательную печь (4). Включение/выключение печи осуществляется нажатием на кнопку (5), при включенном нагревателе загорается сигнальная лампа (6). Измерение температуры образца осуществляется термопарным датчиком (7), расположенным на оси пробирки. При помощи соединительного кабеля (8) термопара подключена к мультиметру, расположенному внутри основного корпуса. Текущее значение температуры образца высвечивается на шкале мультиметра (9). Сигнал с мультиметра подается также на вход компьютера (10).

6. Программное обеспечение автоматической записи результатов эксперимента на ЭВМ.

Программа **РЕСМЕТЕР** предназначена для наблюдения за процессом измерения и записи результатов измерений в файл. Перед запуском программы убедитесь в том, что мультиметр включен.

Для начала работы с программой включите компьютер и дождитесь окончания загрузки системы «**Windows**». На экране монитора появляется рабочий стол.

На рабочем столе найдите значок (пиктограмму) лабораторной работы № 401 и два раз щелкнуть мышкой по значку, после чего должна

загрузиться программа **Recording Meter (RECMETER)**, отображающая состояние мультиметра, и на экране монитора появится главное окно программы (рисунок 5).

Для просмотра текущих показаний мультиметра необходимо обратиться к меню “**Display**” и выбрать там желаемый способ отображения данных (рисунок 6) :

- Digital** – цифровое табло
- Analog** – аналоговое табло (шкала со стрелкой)
- List** – список измеренных значений
- Graphic** – график зависимости температуры от времени.

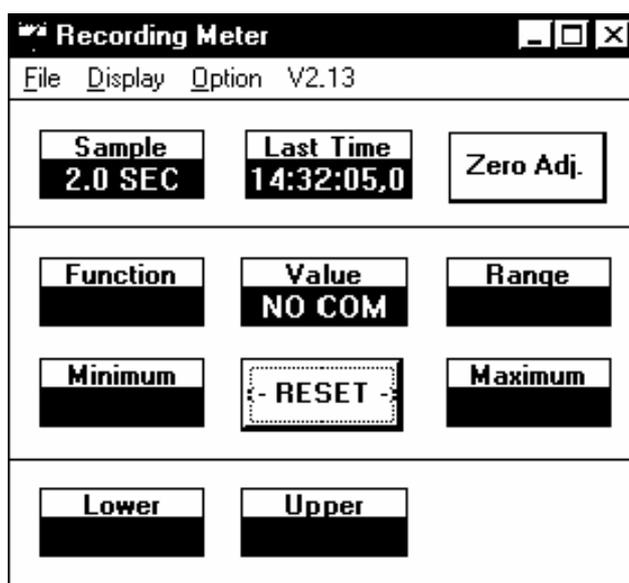


Рисунок 5. Главное окно программы RECMETER

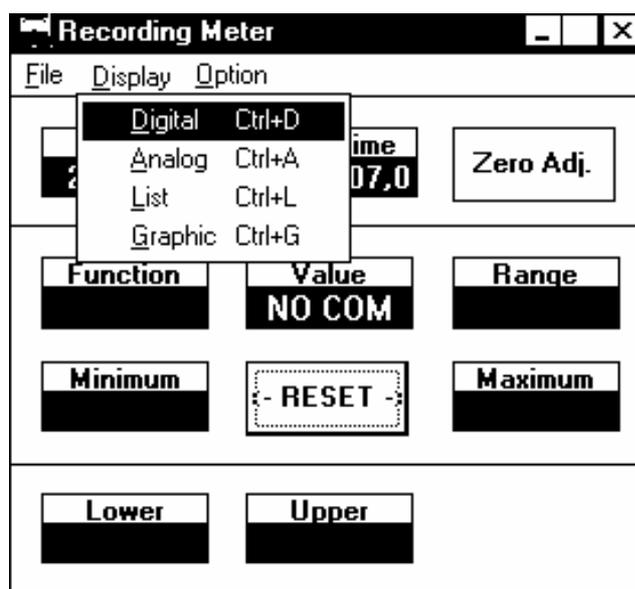


Рисунок 6. Выбор способа отображения данных

После ознакомления с различными способами отображения данных, для записи результатов измерений необходимо выбрать режим **Graphic**. На экране должно появиться окно **Recording Meter - Graphic Display** (см. рисунок 7), которое необходимо развернуть на весь экран, а панель **Recording Meter** (рисунок 5,6) перенести в правую часть экрана монитора.

Перед началом измерений надо установить максимальное и минимальное значения температуры, отображаемые на графике. Сделать это можно с помощью меню **Scale** (рисунок 7). Рекомендуемые величины: **Ymin = 20, Ymax = 100**.

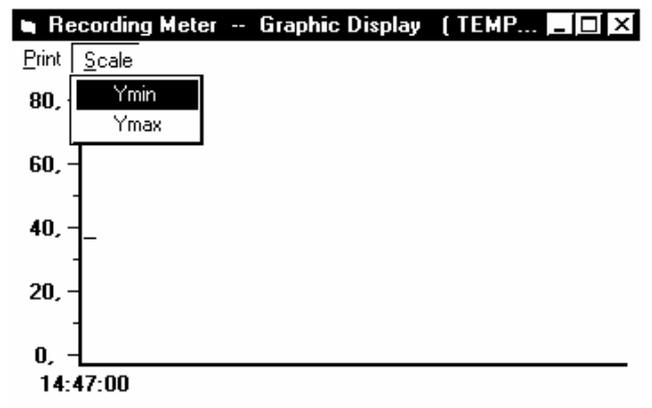


Рисунок 7. Выбор масштаба графика.

Внимание! При работе в режиме построения графиков (пункт меню **Graphic**), любое новое обращение к программе (увеличение или уменьшение размера, изменение параметров осей) приводит к потере данных на рисунке и график начинает рисоваться заново!

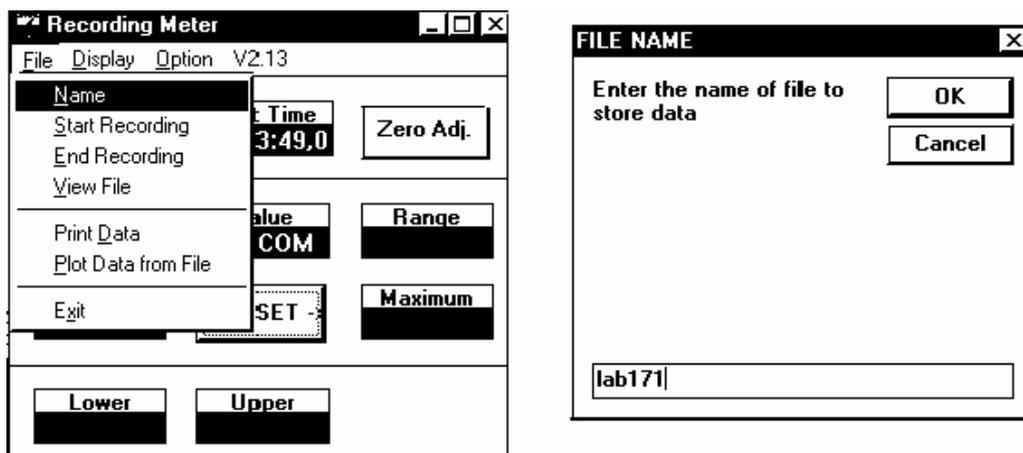


Рисунок 8. Задание имени файла для записи результатов измерений.

Для того, чтобы программа **RECMETER** записывала результаты измерений в файл, необходимо на панели **Recording Meter**, в пункте меню **File** выбрать пункт **Name** и в появившемся диалоговом окне задать имя файла, в который будут записываться данные (рисунок 8).

В тот момент, когда необходимо начать процесс записи в файл (в момент выключения печи и начала процесса охлаждения образца), выберете в меню **File** пункт **Start Recording**. (рисунок 9).

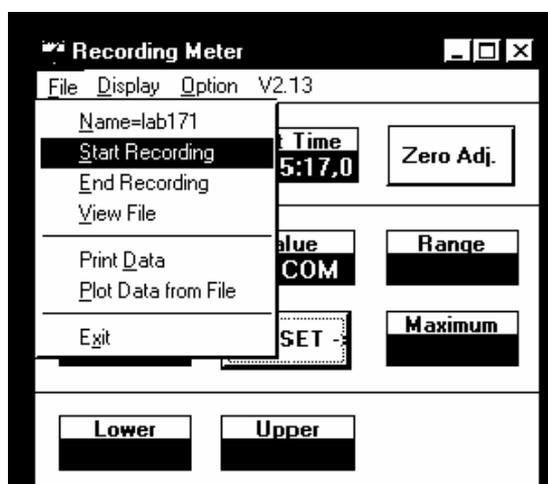


Рисунок. 9 Запуск процесса записи результатов в файл.

В тот момент, когда будет нужно остановить процесс записи результатов, выберете в меню **File** пункт **Stop Recording**.

По окончании измерений полезно посмотреть на новом графике все результаты, записанные в файл. Для этого в меню **File** (Рис. 9) выберете пункт **Plot Data from File**. На экране появится окно построения графиков (**Recording Meter – Plot Data**). В меню **File** этого окна выберете пункт открытия файла (**Open**). В появившемся окне Открытие файла найдите заданное Вами имя файла и откройте этот файл. На экране должен

появится график, построенный по результатам всех проведенных Вами измерений. Обычно на этом графике хорошо виден горизонтальный отрезок при температуре застывания (см. Рисунок 2). Изменяя масштаб графика по вертикальной оси (меню **Scale**) можно определить положение горизонтального участка (величину температуры застывания) с точностью не хуже чем $0,1^{\circ}\text{C}$, а при малом разбросе результатов – с точностью до $0,01^{\circ}\text{C}$.

Если горизонтальный участок графика виден плохо, то определение температуры застывания необходимо провести путем дифференцирования измеренных зависимостей (см. Рисунок 3). Для этого файл необходимо скопировать и осуществить дифференцирование вне лаборатории с использованием любых доступных Вам пакетов математических программ. Ваш файл с результатами измерений сохранен в каталоге **C:\RECMETER**. Программа **RECMETER** записывает данные в формате CSV (Comma Separated Values), который может быть просмотрен как с помощью любого текстового редактора, так и с помощью редакторов электронных таблиц, например **MS Excel**.

7. Порядок выполнения работы

1. Включите компьютер, дождитесь загрузки системы **WINDOWS**.
2. Включите мультиметр, установив тумблер (2) в положение «Вкл». На дисплее (9) должно появиться значение температуры. ПЕЧЬ ДОЛЖНА БЫТЬ ВЫКЛЮЧЕНА - СИГНАЛЬНАЯ ЛАМПА (6) НЕ ДОЛЖНА ГОРЕТЬ !
3. Запишите в тетрадь величину начальной температуры образца (комнатной температуры).
4. Запустите на компьютере программу **РЕСМЕТЕР** и выполните необходимые настройки.
5. Включите печь, нажав на кнопку (5). Лампочка (6) отражает состояние печи. Если она горит, то печь включена.
6. С помощью программы **РЕСМЕТЕР** и по показаниям на дисплее мультиметра наблюдайте за процессом нагревания образца. Нагрейте вещество до 75-80°C (**не выше !**). Выключите печь, нажав на кнопку (5). Сигнальная лампа (6) должна погаснуть.
7. В силу инерционности печки образец начнет остывать не сразу. Дождитесь окончания процесса инерционного нагревания. Как только вещество остынет до 80°C, начните запись результатов измерения в файл отчета с помощью программы **РЕСМЕТЕР**.
8. Продолжайте осуществлять запись результаты измерений до тех пор, пока вещество не остынет до комнатной температуры. (По разрешению преподавателя, измерения могут быть закончены при более высокой температуре).
9. Остановите процесс записи результатов в программе **РЕСМЕТЕР**
10. Постройте на экране компьютера график всех результатов, записанных в файл.

11. Если на графике хорошо виден горизонтальный участок, то по положению этого участка определите величину температуры застывания образца с точностью $0,1^{\circ}\text{C}$.

12. Если горизонтальный участок на графике не виден, то скопируйте файл на дискету для последующего определения температуры застывания дифференциальным методом.

13. Выключите мультиметр.

14. Выключите компьютер.

8. Контрольные вопросы

1. Что в термодинамике называют *фазой* ? Приведите примеры различных фаз вещества.

2. Каковы условия равновесия различных фаз вещества ? Каким состояниям равновесия соответствуют линии на (p, T) диаграмме. Каким – отдельные точки на этой диаграмме ? Что называют критической точкой ?

3. Опишите основные закономерности фазовых переходов первого рода. Приведите примеры подобных фазовых переходов.

4. Опишите основные закономерности фазовых переходов второго рода. Приведите примеры подобных фазовых переходов.

5. Дайте определения удельной теплоты плавления и удельной энтропии плавления. Как можно измерить величины этих характеристик фазового перехода ?

6. Как можно вычислить величину изменения энтропии образца массы m с удельной теплоемкостью C при нагреве его от температуры T_1 до температуры T_2 ? (Обе температуры меньше температуры плавления.)

7. Какое минимальное количество энергии необходимо сообщить куску льда массы m чтобы полностью превратить его в воду ? Начальная температура льда T_1 ниже температуры плавления $T_{пл}$. Удельная

теплоемкость C и удельная теплота плавления λ известны. Как рассчитать изменение энтропии куска льда в этом процессе ?

8. Опишите различия закономерностей плавления (затвердевания) кристаллических и аморфных твердых тел ? С чем связаны эти различия ?

9. При нагреве (остывании) некоторых веществ на кривой зависимости температуры от времени наблюдается горизонтальный участок. Какие это вещества ? Почему температура продолжительное время остается постоянной ?

10. Чем обусловлена необходимость точного определения температур застывания в нефтегазовой промышленности ? Каковы стандартные методы измерения температуры застывания ?

11. Опишите особенности метода определения температуры застывания, используемого в данной лабораторной работе. Какие характеристики вещества определяют скорость изменения температуры в процессе его застывания ?

12. В чем состоит дифференциальный способ определения температуры застывания по результатам измерений ? В каких случаях необходимо использовать этот метод анализа результатов эксперимента ?