

УДК 536

UDC 536

**ИЗУЧЕНИЕ ИЗОБАРНОЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ
ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ С ЦЕЛЬЮ
РАЗРАБОТКИ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ
АППАРАТОВ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ ТЕПЛО**

**STUDYING OF ISOBARIC THERMAL HEAT
CAPACITIES OF GAS CONDENSATES FOR
THE PURPOSE OF DEVELOPMENT AND
IMPROVEMENT OF HEAT-USING DEVICES**

Бухович Евгений Викторович
аспирант

Bukhovich Yevgeny Victorovicy
postgraduate student

Магомадов Алексей Сайпудинович
д.т.н., профессор
*Кубанский государственный технологический
университет, Краснодар, Россия*

Magomadov Alexei Saipudinovich
Dr.Sci.Tech., professor
*KubanState Technological University, Krasnodar,
Russia*

В статье приводятся результаты экспериментального исследования изобарной теплоёмкости газовых конденсатов и их фракций. Исследования проводились при атмосферном давлении в интервале температуры от минус 40 до 200 °С. Полученные данные могут быть использованы для оптимизации тепловых технологических процессов

In the article, the review of experimental research results of isobaric thermal heat capacities of gas condensates and fractions is presented. The research was carried out at atmosphere pressure in the range of temperatures from -40⁰C till 200⁰C. The findings can be used for the improvement of heat technological processes

Ключевые слова: ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ И ИХ ФРАКЦИИ, УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЁМКОСТИ, КАЛОРИМЕТР, УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЁМКОСТЬ

Keywords: GAS CONDENSATES AND THEIR FRACTIONS, DEVICE FOR MEASURING THERMAL HEAT CAPACITY, CALORIMETER, SPECIFIC THERMAL HEAT CAPACITY

Дальнейший прогресс в технологии переработки природных углеводородов требует надежных данных об их теплофизических свойствах в широком интервале параметров состояния. Газовые конденсаты являются ценнейшим сырьём для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Эти природные углеводороды изучены в меньшей, чем нефти степени [1].

Из всех калорических свойств вещества, наибольшую информационную ценность и значимость имеет удельная теплоёмкость теплоемкость. В данной работе исследованию подверглись газовые конденсаты семи месторождений, а также фракции двух из них. Физико-химические свойства изученных углеводородов [2] приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Физико-химические свойства газовых конденсатов.

Наименование месторождения конденсата	Плотн. ρ_4^{20} , кг/м ³	Показат. прелом. n_D^{20}	Ср. молек. темп. кип., °С	Средняя молекул. масса М	Теплота сгорания, ккал/кг
Вуктыльское	716,1	1,4165	111,5	104	10505,8
Шебелинское	768,7	1,4340	135,8	118	10417,5
Перецепинское	751,3	1,4200	135,5	115	10496,3
Юбилейное	801,9	1,4592	137,7	115	10203,9
Некрасовское	793,7	1,4522	133,6	107	10156,9

Таблица 2. Физико-химические свойства конденсата и фракций Опошнянского месторождения.

Конденсат и фракции	Плотн. ρ_4^{20}	Ср. объёмн. темп. кип., К	Ср. мол. масса М	C_p^{20} , Дж/(кг·К)	β , °С ⁻¹
Опошнянский	823,7	487,4	144,0	2024,6	2,538
НК - 95	721,2	344,7	92,7	2100,0	2,815
95 - 122	770,9	385,0	107,3	2104,9	3,136
122 - 150	792,5	415,0	121,5	2093,4	3,069
150 - 175	809,7	434,2	130,0	2121,0	2,469
175 - 200	832,0	459,7	143,0	2066,1	2,451
200 - 225	848,3	486,2	160,0	2032,0	2,325

Для исследования изобарной теплоемкости углеводородов в жидкой фазе была сконструирована и изготовлена установка с калориметром переменной температуры с адиабатной оболочкой (рис. 1).

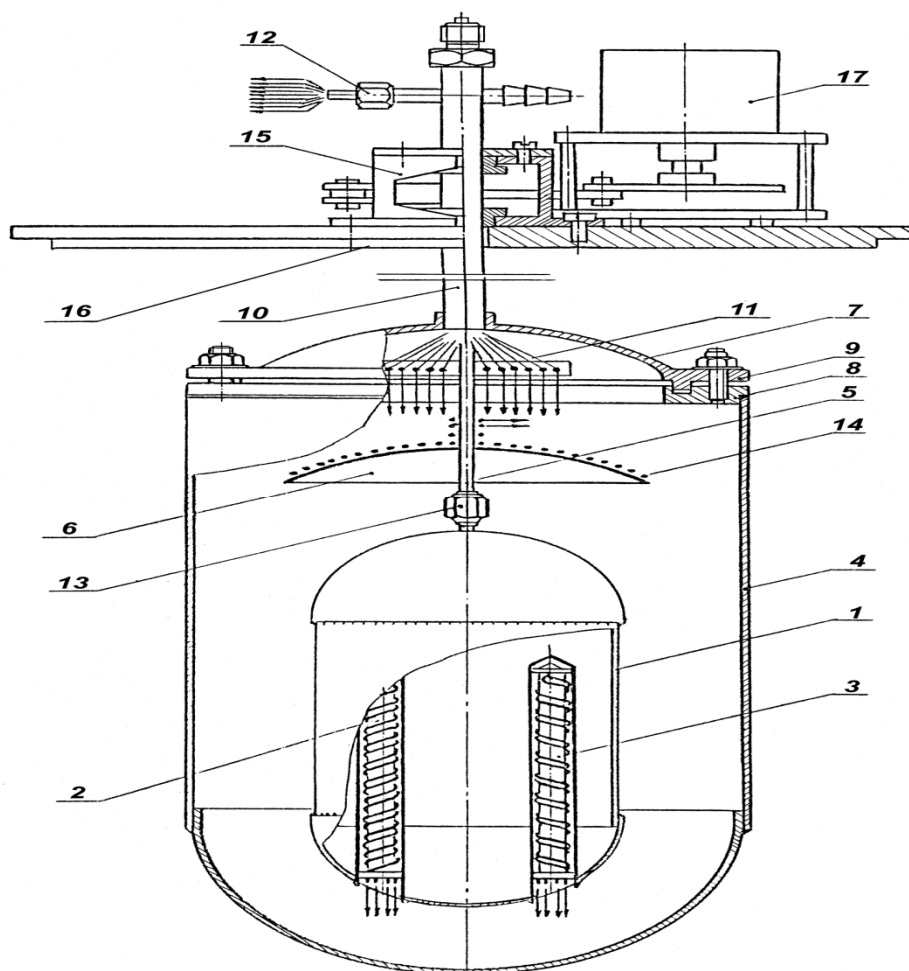


Рисунок 1. Схема адиабатического калориметра.

Калориметрический сосуд 1 вместимостью 300 см³ изготовлен из стали IX18НЮТ с толщиной стенки 0,5 мм. Днища калориметра выполнены сферическими.

В нижнее дно впаяны два кармана из нержавеющей стали, в которые помещены термометр сопротивления 2 и калориметрический нагреватель 3. Калориметрический сосуд подвешивали внутри адиабатной оболочки 4 на капилляре 5 (диаметр его 3 мм, толщина стенки 0,5 мм), который служил также для центровки сосуда внутри оболочки и связи его с внешней средой. Наличие капилляра дает возможность создания в

калориметрическом сосуде над свободной поверхностью жидкости избыточного давления газа (азота) до 5 МПа.

Калориметрический сосуд крепится к капилляру с помощью разъемного соединения 6. Адиабатная оболочка 4 со сферическим дном изготовлена из латуни толщиной 1 мм. Для соединения оболочки с крышкой 7 в верхней части её припаян фланец 8. Герметизацию системы осуществляли с помощью фторопластовой прокладки 9.

Электрическая схема измерения температуры в калориметре включает в себя: медный термометр сопротивления R_t ; образцовую катушку сопротивления R_N типа P321, класса точности 0,01 (номинальное сопротивление 10 Ом); стабилизатор напряжения постоянного тока ПЗ6; потенциометр P348, класса точности 0,002, с переключателем направления тока ПЗ08; магазин сопротивления P33 и миллиамперметр МЗ66.

Температуру рассчитывали по уравнению, полученному при градуировке медного термометра сопротивления.

Электрическая схема измерения температуры в калориметре представлена на рисунке 2.

Схема включает в себя: медный термометр сопротивления R_t ; образцовую катушку сопротивления R_N типа P321, класса точности 0,01 (номинальное сопротивление 10 Ом); стабилизатор напряжения постоянного тока ПЗ6; потенциометр P348, класса точности 0,002, с переключателем направления тока ПЗ08; магазин сопротивления P33 и миллиамперметр МЗ66. Магазин сопротивления P33 служит для установки, а миллиамперметр для контроля силы тока в цепи термометра сопротивления R_t . Силу тока выбирают достаточно малой, чтобы избежать нагревания термометра. Так называемый “негреющий ток” составляет 1 мА.

В схему измерения количества подведенного в калориметр тепла входят следующие элементы: калориметрический нагреватель Н,

стабилизатор постоянного тока У1199 (источник питания), тумблер П, образцовое сопротивление R_{N2} типа P321 ($R_{НОМ}=1 \text{ Ом}$), переключатель ПМТ, цифровой вольтметр Ф30, класса точности 0,05 и электросекундомер П14-2М с ценой деления 0,01с.

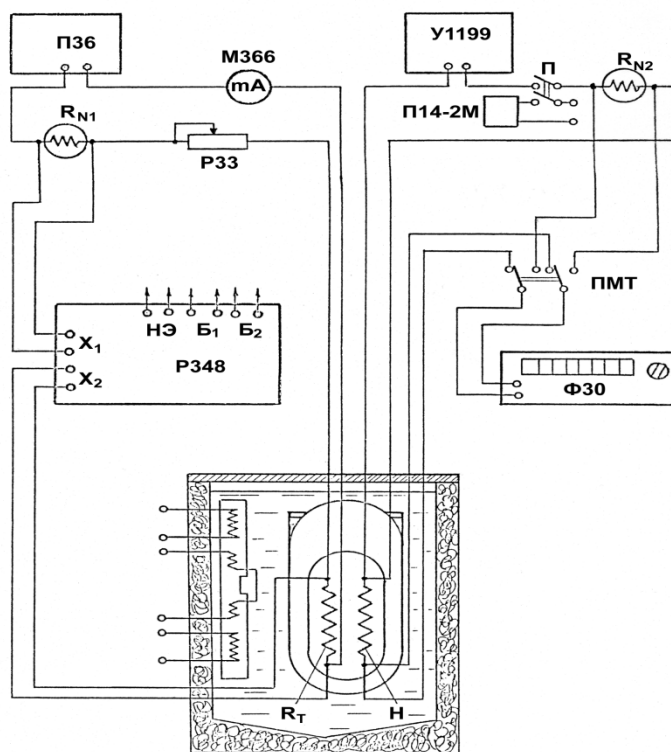


Рисунок 2. Схема электрических измерений в калориметре.

Все электрические провода калориметрической системы для исключения электромагнитных наводок были экранированы, а экраны заземлены. В качестве потенциальных и токовых отводов для медного термометра сопротивления и калориметрического нагревателя использовали провод ПЭЛШО-0,25.

На рисунке 3 представлена схема регулирования адиабатного разогрева калориметра. Равенство температур калориметрического сосуда и адиабатной оболочки поддерживается в соответствии с показаниями трехспайной дифференциальной медь–константановой термопары

1–1'. Три спая этой термопары расположены на стенке калориметрического сосуда, а три других – на стенке адиабатной оболочки в различных точках. Термопарой 2–2' контролируется перепад температур по высоте адиабатной оболочки. С помощью термопары 3–3' контролируется перепад температур по длине соединительного капилляра. Дифференциальная термопара 1–1' подключена к нановольтамперметру Р341, который является основным элементом регулятора адиабатности.

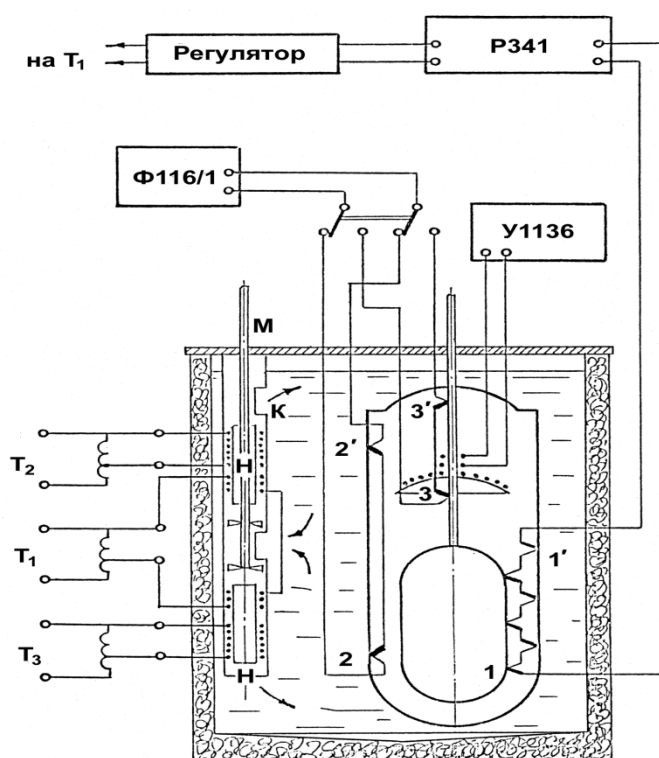


Рисунок 3. Схема контроля и регулирования температуры.

Адиабатность системы “калориметр–термостат” поддерживалась трехсекционным нагревателем Н термостата, питаемого автотрансформаторами T_1 , T_2 и T_3 . Конструкция мешалки и нагревателя выполнена так, что позволяет выравнивать температуру во всем объеме термостата. Нагревательные секции расположены на одной оси с двухлопастной мешалкой М и помещены в направляющий кожух

Кскольцевыми отверстиями. При работе мешалки термостатирующая жидкость засасывается через центральное отверстие, проходит через секции нагревателя и выбрасывается через верхнее и нижнее отверстия кожуха. Таким образом, термостатирующая жидкость с одинаковой температурой омывает адиабатную оболочку одновременно с двух сторон.

В качестве термостатирующего устройства использован жидкостный термостат типа ТЗ–24 с видоизмененной схемой регулирования. Термостатирующая жидкость–трансформаторное масло. Среднее отклонение температуры адиабатной оболочки от температуры калориметрического сосуда за время опыта не превышало $\pm 0,005$ К.

Равенство температур калориметрического сосуда и адиабатной оболочки поддерживается в соответствии с показаниями трехспайной дифференциальной медь–константановой термопары. Три спая этой термопары расположены на стенке калориметрического сосуда, а три других – на стенке адиабатной оболочки в различных точках. Надежность тарировки калориметра, а также воспроизводимость экспериментальных данных многократно проверялись на опытах с дистиллированной водой и толуолом.

Расчёт изобарной теплоемкости выполнялся по формуле:

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta \tau} - A_{\text{кал}} \right), \quad (1)$$

где m – масса исследуемой жидкости; ΔQ – количество теплоты, подведённое в калориметр; $\Delta \tau$ – время подвода количества теплоты; $A_{\text{кал}}$ – постоянная калориметра.

Экспериментальное значение $A_{\text{кал}}$ с погрешностью $\pm 3 \div 5$ % совпадает с расчетным, вычисленным по известным удельным теплоемкостям и массам элементов калориметрической системы. Надежность тарировки калориметра, а также воспроизводимость экспериментальных данных

множественно проверялись на опытах с дистиллированной водой и толуолом.

Измерения теплоёмкости проводились при атмосферном давлении в температурном интервале от минус 40 °С до начала кипения жидкости. Относительная погрешность экспериментального определения изобарной теплоёмкости изучаемых жидкостей оценивается в среднем $\pm 1,5$ % при надёжности 0,95.

Экспериментальные данные об изобарной теплоемкости исследуемых газовых конденсатов и их фракций представлены в таблицах 3 – 5.

Таблица 3. Значения удельной изобарной теплоемкости газовых конденсатов, Дж/(кг·К).

Наименование месторождения	Температура, К					
	253,15	263,15	273,15	283,15	293,15	303,15
Солоховское	1945,0	1969,5	1994,3	2019,0	2044,0	2068,7
Опошнянское	1923,8	1948,0	1973,8	1999,0	2024,6	2050,0
Рыбальское	1976,0	1995,8	2015,5	2035,1	2056,0	2047,8
Вуктыльское	1948,0	1970,3	1992,6	2014,7	2036,9	2059,0
Щебелинское	1970,1	1989,0	2007,7	2026,0	2044,6	2063,0

Полученные опытные значения удельной теплоемкости, как газовых конденсатов, так и их фракций монотонно возрастают с увеличением температуры. При этом политермы первых носят слегка выпуклый по отношению к оси температуры характер, а политермы вторых – линейный характер, и описываются в пределах погрешности опытов уравнением вида:

$$C_p = C_p^{20} + \beta(t - 20), \quad (2)$$

где C_p^{20} – изобарная теплоёмкость при температуре $t = 20^\circ\text{C}$, Дж/(кг·К); β – температурный коэффициент теплоёмкости, $^\circ\text{C}^{-1}$.

Значения C_p^{20} и β для конденсата и фракций Опошнянского месторождения приведены в таблице 2.

Таблица 4. Значения удельной изобарной теплоемкости фракций газового конденсата Опошнянского месторождения, Дж/(кг·К).

Температура, °С	Фракции					
	Н.К.-95	95-122	122-150	150-175	175-200	200-225
-40	1935,0	1918,9	1913,4	1976,0	1922,3	-
-30	1957,7	1944,6	1938,0	1996,0	1942,0	-
-20	1986,1	1956,5	1969,0	2021,0	1967,0	1938,6
-10	2014,6	2008,4	2000,2	2046,0	1991,8	1962,0
0	2043,1	2041,0	2031,4	2071,0	2016,5	1985,8
10	2071,5	2072,8	2062,5	2096,0	2041,2	2008,1
20	2100,0	2104,9	2093,4	2121,0	2066,1	2032,0
30	2127,4	2136,8	2124,5	2146,0	2091,0	2055,0
40	-	2168,8	2150,5	2171,0	2116,0	2078,0
50	-	2201,0	2181,3	2195,7	2140,8	2101,4
60	-	2233,0	2217,2	2221,0	2165,7	2124,8
70	-	2264,3	2248,0	2245,6	2190,0	2147,9
80	-	2291,5	2279,5	2270,6	2215,0	2171,0
90	-	2328,0	2310,9	2295,2	2239,0	2194,0
100	-	-	2341,6	2320,2	2264,5	2217,5
110	-	-	2372,5	2345,2	2289,3	2241,0
120	-	-	2403,8	2370,6	2314,0	2264,0
130	-	-	-	2395,6	2338,4	2287,0
140	-	-	-	2421,0	2363,2	2310,4
150	-	-	-	2446,0	2388,0	2335,5
160	-	-	-	-	2412,8	2356,3
170	-	-	-	-	2437,5	2380,0
180	-	-	-	-	-	2403,0
190	-	-	-	-	-	2426,0
200	-	-	-	-	-	2450,0

Таблица 5. Значения удельной изобарной теплоемкости фракций газового конденсата Солоховского месторождения, Дж/(кг·К).

Температура, °С	Фракции						
	НК-95	95-122	122-150	175-200	225-250	275-300	300-325
-40	1115,9	1165,6	-	-	-	-	-
-30	1214,8	1220,8	-	-	-	-	-
-20	1313,7	1276,1	1350,4	1300,8	-	-	-
-10	1412,6	1331,2	1398,0	1350,6	1458,3	-	-
0	1511,6	1386,4	1445,6	1400,4	1500,5	1356,4	1518,0
10	1610,5	1441,7	1493,3	1450,1	1543,1	1396,3	1567,4
20	1709,4	1496,9	1540,9	1499,9	1585,7	1436,3	1616,7
30	1808,3	1552,1	1588,5	1549,7	1628,2	1476,3	1666,0
40	-	1607,4	1636,2	1599,4	1670,8	1516,3	1715,3
50	-	1662,6	1683,8	1649,2	1713,4	1556,2	1764,6
60	-	1717,8	1731,4	1698,9	1755,9	1596,2	1813,9
70	-	1773,0	1779,0	1748,7	1798,5	1636,2	1863,3
80	-	1828,2	1826,7	1798,4	1841,1	1676,2	1912,6
90	-	1883,5	1874,3	1848,2	1883,6	1716,2	1961,9
100	-	-	1921,9	1898,0	1926,2	1756,2	2011,3
110	-	-	1969,5	1947,7	1968,7	1796,2	2060,6
120	-	-	2017,2	1997,6	2011,4	1836,1	2109,9
130	-	-	-	2047,3	2053,9	1876,1	2159,2
140	-	-	-	2146,8	2139,1	1956,1	2257,9
150	-	-	-	2146,8	2139,1	1956,1	2257,9
160	-	-	-	2196,6	2181,6	1996,1	2307,2
170	-	-	-	2246,4	2224,2	2036,1	2356,5
180	-	-	-	-	2266,8	2076,1	2405,9

Литература

1. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства и фазовые равновесия газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, Г.А. Ланчаков; под.общ. ред. Б.А. Григорьева. – М.: Издательский дом МЭИ, 2007. - 372 с.
2. Экспериментальное исследование теплофизических свойств стабильных газовых конденсатов и их фракций в жидкой фазе: Отчёт о НИР / Кубанский гос. технол. ун-т; Руководитель А.С. Магомадов. Тема № 112.04.14. Краснодар: КГТУ, 1994.