

РОЗРОБКА АНАЛІТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ГУСТИНИ НАФТИ ТА НАФТОПРОДУКТІВ У ШИРОКОМУ ДІАПАЗОНІ ТЕМПЕРАТУР

М. В. Матейко, Ю. І. Дорошенко

*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу;
76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15;
тел. +380 (0342) 72 71 39; e-mail: x-55@list.ru*

Важливою умовою підвищення ефективності виробничих процесів, пов'язаних із використанням технологічних рідин і паливно-мастильних матеріалів, є необхідність безперервного контролю і аналізу їх якості. Основним фізико-хімічним параметром, що характеризує склад та структуру нафтопродуктів, є густина. На її основі розраховуються інші важливі показники якості продукту. Визначення густини є трудомістким вимірювальним процесом. Особливо складно визначати густину в залежності від зміни температури продукту в широкому діапазоні. Впровадження автоматизованих систем визначення якісних показників нафтопродуктів на основі сучасних програмно-технічних засобів є актуальним для багатьох галузей народного господарства. В роботі проводяться дослідження автобензину марки А-80.

Метою роботи є дослідження зміни густини в широкому діапазоні температур аналітичними методами.

Завдання наукової роботи – дослідження закономірностей зміни густини нафтопродукту в умовах експлуатації складів нафти і нафтопродуктів.

Методика дослідження – проведення теоретичних досліджень з використанням рівнянь газодинаміки, застосування методів комп'ютерного моделювання.

***Ключові слова:** густина нафтопродуктів, автобензин, тиск, рівняння стану соаве-редліха-квонга, об'ємна поправка, рівняння стану пенга-робінсона, ареометр, пікнометр.*

Густина є основним фізико-хімічним параметром, який характеризує якість нафти і нафтопродуктів і за допомогою якої можна визначити інші важливі показники якості.

Густина найчастіше залежить від тиску і від температури. Вплив тиску і температури на густину нафти є важливим фактором при визначенні її кількості при транспортуванні до складів нафти і нафтопродуктів. Це пояснюється тим, що густина нафти при зливанні із залізничних цистерн на склади вимірюється в більшості випадках ареометром, а лічильник розташований після насоса, який закачує нафту в резервуар,

вимірює об'єм нафти вже іншої густини. Це пов'язане із зміною густини нафти при проходженні її через насос, де нафта піддається дії певного тиску.

Густина при практичних розрахунках розраховується за класичною формулою, яка враховує залежність густини тільки від зміни температури. Сучасні програмні комплекси дозволяють врахувати ще компонентний склад і вплив тиску.

Тому важливо дослідити адекватність та доцільність використання існуючих та інноваційних методів визначення густини, а також провести порівняльний аналіз отриманих результатів. Саме це і є метою даної роботи.

Густина нафти залежить від температури, що має велике значення при її обліку. Зміну густини внаслідок зміни температури T визначають за формулою [1]

$$\rho_T = \frac{\rho_{293}}{1 + \beta_T \cdot (T - 293)}, \quad (1)$$

де ρ_T , ρ_{293} – густина нафтопродукту при температурах T і 293 К;

β_T – коефіцієнт об'ємного розширення.

В інженерних розрахунках досить часто використовують залежності

$$\rho_T = \rho_{293} - \varepsilon_T (T - 293), \quad (2)$$

або

$$\rho_T = \rho_{20} - \varepsilon_t (t - 20), \quad (3)$$

де ε_t – температурна поправка, яка визначається за формулою

$$\varepsilon_t = 1,825 - 0,001315 \cdot \rho_{20}, \quad (4)$$

де ρ_{20} – густина нафти при 20°C, кг/м³;

t і T – відповідно температура в °C і К.

Користуючись правилом адитивності, можна розрахувати густину суміші нафтопродуктів, знаючи густину кожного компонента [2]

$$\rho_{cp} = \frac{\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2 + \dots + \rho_n \cdot V_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n}, \quad (5)$$

де ρ_1 , ρ_2 , ρ_n – густина кожного компонента при постійних умовах;

V_1 , V_2 , V_n – об'ємна частка кожного компонента.

Метод визначення густини в державній системі забезпечення єдності вимірювань має наступні обмеження по температурі і тиску нафти і нафтопродуктів [3]:

- діапазон температури – від мінус 50 °C до плюс 150 °C;
- діапазон надлишкового тиску – від 0 до 10,34 МПа.

Значення густини нафти і нафтопродуктів при температурі t і надлишковому тиску P розраховують за формулою

$$\rho_{tP} = \frac{\rho_{15} \cdot \exp\{-\beta_{15} \cdot (t-15) \cdot [1 + 0,8 \cdot \beta_{15} \cdot (t-15)]\}}{1 - \gamma_t \cdot P}, \quad (6)$$

де ρ_{15} – густина нафти і нафтопродуктів при температурі 15 °С і надлишковому тиску рівному нулю, кг/м³;

P – надлишковий тиск нафти і нафтопродуктів, МПа;

γ_t – коефіцієнт стиснення при температурі t , МПа⁻¹, який визначається за формулою

$$\gamma_t = 10^{-3} \cdot \exp\left(-1,621 + 0,000216 \cdot t + \frac{870960}{\rho_{15}^2} + \frac{4,209 \cdot t \cdot 10^3}{\rho_{15}^2}\right); \quad (7)$$

β_{15} – коефіцієнт об'ємного розширення нафти і нафтопродуктів при температурі 15°С, який визначається за формулою

$$\beta_{15} = \frac{K_0 + K_1 \cdot \rho_{15}}{\rho_{15}^2} + K_2, \quad (8)$$

де K_0 , K_1 , K_2 – коефіцієнти, які для кожного нафтопродукту набувають іншого значення.

Значення коефіцієнти об'ємного розширення при температурі t розраховують за формулою

$$\beta_t = \beta_{15} + 1,6 \cdot \beta_{15}^2 (t - 15). \quad (9)$$

Значення густини нафти і нафтопродуктів при температурі 20°С і надлишковому тиску рівному нулю розраховують через значення густини ρ_{20} за формулою

$$\rho_{20} = \rho_{15} \cdot \exp[-5 \cdot \beta_{15} \cdot (1 + 4 \cdot \beta_{15})]. \quad (10)$$

Для визначення густин існує ряд механічних методів визначення густини: за допомогою ареометрів, пікнометрів, гідростатичний метод [4]. Ці всі методи застосовуються при облікових операціях, а також при контролі за якістю нафтопродукту.

Недоліком усіх даних методів є невисока точність вимірювань, залежність від багатьох факторів. Величезний вплив людського фактору.

В даній роботі була розроблена програма, яка дозволяє дослідити густину нафтопродукту в широкому діапазоні температур із врахуванням тисків та фракційного складу нафтопродуктів.

Для визначення зміни густини нафти і нафтопродуктів у широкому діапазоні температур за допомогою даної програми потрібно спочатку задати компонентний склад потрібного нафтопродукту. Кожний компонент потрібно вводити в масових або у мольних частках і вказувати молярну масу і густину даного компонента.

Також дана програма дозволяє задавати межі тиску і температур в межах яких нам потрібно визначити густину.

Після завдання усіх граничних і початкових умов (температура від 0 до 90⁰С, а тиск від 1 до 10 бар) програма будує графіки залежності густини нафтопродукту від температури при різних тисках.

Розрахунок густини за допомогою даної програма проводиться за наступними рівняннями стану [5]:

- Соаве-Редліха-Квонга (СРК);
- Соаве-Редліха-Квонга з врахуванням об'ємної поправки (Peneloux);
- Пенга-Робінсона (ПР);
- Пенга-Робінсона врахуванням об'ємної поправки (Peneloux).

Рівняння стану Соаве-Редліха-Квонга має вигляд:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{V \cdot (V + B)}, \quad (11)$$

де P – тиск; T – температура; V – молярний об'єм; R – газова стала; a і b – параметри рівняння стану, що для чистих компонентів визначаються шляхом накладання критичних умов

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0. \quad (12)$$

Співвідношення отримане для параметра a і-того компонента, що знаходиться у критичній точці, має вигляд

$$a_{ci} = \omega_a \cdot \frac{R^2 \cdot T_{ci}^2}{P_{ci}}. \quad (13)$$

А для параметра b і-того компонента набуває вигляду

$$b_{ci} = \omega_b \cdot \frac{R \cdot T_{ci}}{P_{ci}}, \quad (14)$$

де T_{ci} – критична температура і-того компонента; P_{ci} – критичний тиск; $\omega_a = 0,42748$; $\omega_b = 0,08664$.

Значення критичного тиску і температури можна дізнатися з бази даних чистого компонента даної програми.

Температурна залежність параметра a виражається у вигляді члена на $a_i(T)$, який множиться на a_{ci} дає остаточний вираз для визначення параметра a

$$a_i(T) = a_{ci} \cdot a_i(T). \quad (15)$$

Параметр $a_i(T)$ отримують з виразу

$$a_i(T) = \left(1 + m \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right) \right)^2, \quad (16)$$

де

$$m_i = 0,480 + 1,574 \cdot \theta_i - 0,176 \cdot \theta_i^2, \quad (17)$$

де θ – периферичний фактор, який визначається за формулою

$$\theta_i = -\log P_{ri} \Big|_{T_i=0,7} - 1, \quad (18)$$

де P_{ri} – знижений тиск парів i -того компонента.

Рівняння стану Соаве-Редліха-Квонга з врахуванням об'ємної поправки має вигляд

$$P = \frac{R \cdot T}{V_1 - b} - \frac{a}{(V_1 + c) \cdot (V + b + 2c_1)}. \quad (19)$$

У СРК молярний об'єм V і молярний об'єм СРК з врахуванням об'ємної поправки V_1 зв'язані наступним чином

$$V_1 = V - c, \quad (20)$$

а параметр b відповідно

$$b_1 = b - c. \quad (21)$$

Параметр c можна розглядати як параметр положення, який визначається

$$c = c' + c'' \cdot (T - 288,15), \quad (22)$$

де c' – параметр, який не залежить від об'ємної поправки;

c'' – параметр, який залежить від об'ємної поправки.

За замовчуванням значення c'' рівне 0, а значення c' визначається за формулою

$$c' = 0,40768 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \cdot (0,29441 - Z_{RA}), \quad (23)$$

де Z_{RA} – фактор стисливості, який визначається за формулою

$$Z_{RA} = 0,29056 - 0,08775 \cdot \theta. \quad (24)$$

Рівняння стану Пенга-Робінсона має вигляд

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{V \cdot (V + b) + b \cdot (V - b)}. \quad (25)$$

де

$$a(T) = a_c \cdot a(T), \quad (26)$$

де

$$a_c = \omega_a \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad (27)$$

$$a(T) = \left(1 + m \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right) \right)^2, \quad (28)$$

$$b = \omega_b \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c}, \quad (29)$$

де $\omega_a = 0,45724$; $\omega_b = 0,07780$.

В даному рівнянні параметр m визначається за формулою

$$m = 0,37464 + 1,54226 \cdot \theta - 0,26992 \cdot \theta^2. \quad (30)$$

Рівняння стану Пенга-Робінсона з врахуванням об'ємної поправки має вигляд

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{(V + c) \cdot (V + 2c + b) + (b + c) \cdot (V - b)}, \quad (31)$$

де c – залежить від температури об'ємної поправки і визначається за формулою

$$c = 0,50033 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \cdot (0,25969 - Z_{RA}), \quad (32)$$

де Z_{RA} – визначається як для рівняння СРК.

В даній роботі проведено аналітичний розрахунок густини для автобензину марки А-80 за допомогою програми і отримано графічні залежності густини від температури і від тиску.

Числові значення густин розрахованих за різними рівняннями стану і за формулою (3) за атмосферного тиску наведені у табл. 1.

Таблиця 1. Значення густин розрахованих за різними рівняння стану і за формулою

Температура, °С	Густина, кг/м ³				
	SRK Peneloux	SRK	PR	PR Peneloux	За формулою (3)
0	779,5487	691,7250	745,9164	776,2877	776,512
22,5	762,3101	678,1179	731,9716	761,1956	757,936
45	743,4698	663,1686	716,6055	744,5920	739,360
67,5	725,8179	646,6874	699,6037	726,2532	720,784
90	699,5747	627,9512	680,1383	705,3826	702,208

Знаходимо середньоквадратичне відхилення густини, прийнявши за базову густину визначену за допомогою формули (3), за формулою

$$\delta = \frac{\rho_i \cdot \rho_\phi}{\rho_\phi} \cdot 100, \quad (33)$$

де ρ_i – густина, для якої шукаємо середньоквадратичне відхилення;

ρ_ϕ – базова густина, відносно якої шукаємо середньоквадратичне відхилення.

Значення середньоквадратичних відхилень для різних густин зводимо у табл. 2.

Таблиця 2. Значення середньоквадратичних відхилень для різних густин

Температура, °C	Середньоквадратичне відхилення, %			
	SRK	PR	PR Peneloux	SRK Peneloux
0	10,919	3,9401	0,0289	0,3911
22,5	10,531	3,4257	0,4300	0,5771
45	10,305	3,0776	0,7076	0,5559
67,5	10,28	2,9385	0,7588	0,6984
90	10,575	3,1429	0,4521	0,375

Будуємо графіки залежностей густини від температури розрахованих за різними рівняннями стану і за формулою в одних системах координат.

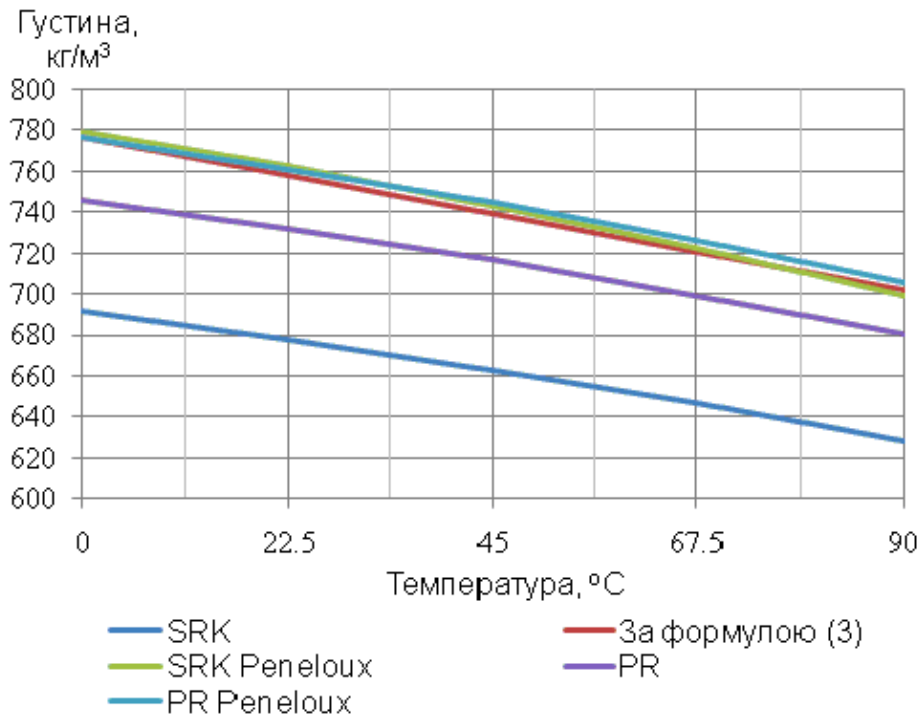


Рис. 1. Графічна залежність густини від температури розрахованих за різними рівняннями стану і за вище наведеною формулою

В даній науковій роботі проведено дослідження аналітичних моделей для визначення густини нафти і нафтопродуктів в широкому діапазоні температур, а також перевірено коректність формули (3) при обчисленні густини в певному діапазоні температур.

За допомогою розробленої програми побудовано графічні залежності густини від тиску і температури автобензину марки А-80. Компонентний склад даного нафтопродукту складається з 119 компонентів згідно хроматографічного аналізу. Також розраховано густину за формулою (3) і за отриманими результатами побудовано графічну залежність густини від температури.

В даній роботі були використані складні двохпараметричні рівняння стану рідин з метою подальшого точного гідравлічного розрахунку стаціонарних і нестаціонарних режимів роботи продуктопроводів.

Порівнявши густини розраховані за рівняннями стану із густинами, які розраховували за формулою (3), можна зробити висновок що дана формула є коректна для розрахунку густини в заданому діапазоні температур, оскільки похибки, які ми отримали при порівнянні густини розрахованої за даною формулою із густинами розрахованих за рівняннями стану, не перевищує допустимі значення.

Аналізуючи середньоквадратичні відхилення можна зробити висновок, що при порівнянні густин розрахованих за рівняннями стану з врахування об'ємної поправки із густинами розрахованих за формулою (3), спостерігається зростання відхилень на проміжку від 0°C до 70°C , з подальшим спаданням до 90°C . Аналізуючи ж відхилення отримані при порівнянні густин розрахованих за рівняннями стану без врахування об'ємної поправки і за формулою (3), можна зробити висновок, що в діапазоні температур від 0°C до 70°C відхилення спадають, а на проміжку від 70°C до 90°C – зростають.

Теоретичне дослідження закономірностей зміни густини в широкому діапазоні зміни температур продукту а також тисків дозволило зробити висновок:

- точний фракційний склад дозволяє врахувати вплив різних компонентів речовини на властивості нафтопродуктів в умовах експлуатації складів нафти і нафтопродуктів;
- при розрахунку густини обов'язково необхідно враховувати об'ємне розширення нафтопродукту.

Використання складних рівнянь стану дозволить прогнозувати не тільки густину, але і ряд інших термодинамічних параметрів.

Отримані результати дають можливість надати рекомендації щодо використання комплексу методів розрахунку, які дадуть можливість охарактеризувати товарні властивості нафтопродуктів в умовах експлуатації, пов'язати їх зі складом нафтопродуктів, що аналізуються та надати рекомендації щодо найбільш раціонального їх використання та обліку.

Як показали розрахунки, що використання рівняння СРК і ПР для нафтопродуктів потребують подальших досліджень і порівняння із дослідними значеннями.

Література

1. Лісафін В.П. Типові розрахунки процесів приймання, зберігання та розподілу нафти і нафтопродуктів: навч. посіб. / В.П. Лісафін, Н.В. Люта. – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2003. – 248 с.
2. Брот Р.А. Определение геофизических параметров газонасыщенных нефтей / Р.А. Брот, С.Е. Кутуков. – У.: Уфимський державний нефтяний технічний університет, 2005.
3. Плотность нефти и нефтепродуктов. Методы расчета. Программа и таблицы приведения: Р 50.2.076-2010. – [Действующий от 2011-07-01]. – М.: Государственная система обеспечения единства измерений, 2011.
4. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности: ГОСТ 3900-85:1987. – [Действующий от 1987-01-01]. – М.: Межгосударственный стандарт, 1987. – 41 с.
5. De-hua Han. Improvement of Density Model for Oils / De-hua Han, Jiajin Liu, Min Sun // SEG Denver 2010 Annual Meeting.

*Стаття надійшла до редакційної колегії 26.05.2015 р.
Рекомендовано до друку д.т.н., професором Грудзом Я.В.,
д.т.н., професором Тимківим Д.Ф.*

**DEVELOPMENT OF ANALYTICAL MODELS TO DETERMINE
THE DENSITY OF OIL AND OIL PRODUCTS IN A WIDE
TEMPERATURE RANGE****M. V. Mateiko, J. I. Doroshenko**

*Ivano-Frankivs'k National Technical University of Oil and Gas;
76019, Ivano-Frankivs'k, Ukraine, Carpatska st., 15;
ph. +380 (0342) 72-71-39; e-mail: x-55@list.ru*

An important condition for increasing the efficiency of production processes associated with the usage of process liquids and lubricants is the necessity of continuous monitoring and analysis of their quality. The main physical and chemical parameter characterizing the composition and structure of oil is density. Other important indicators of quality of products are calculated taking into account that factor. Computation of the density is time consuming process. Especially difficult to determine density depending on temperature variations in a wide range. Implementation of automatic systems with the aim of determining the generalized set up of oil quality indicators based on modern software and hardware is of immediate interest for many industries.

In this paper all experiments were conducted for gasoline A-80.

The aim of this research is investigation of changes in petroleum density over a wide temperature range by dint of analytical methods.

Objectives of research - investigation of consistent pattern of changes of petroleum density under service conditions of oil and oil products.

Research Methodology – fundamental research using gasdynamic equations, usage of computer modeling.

Key word: *oil viscosity, gasoline, pressure, equation of soave-redlich-kwong, volume amendment, equation of peng-robinson, aerometer, pycnometer.*