

Измерение изобарной теплоёмкости флюидов в критической области методом проточного адиабатического калориметра

Анатолий Алексеевич Герасимов¹, Борис Афанасьевич Григорьев²,
Михаил Александрович Кузнецов^{3✉}, Александр Дмитриевич Козлов⁴

¹ Калининградский государственный технический университет, Россия, Калининград, aager_kstu@mail.ru

² Газпром ВНИИГАЗ, Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, Россия, Москва, gba_41@mail.ru

³ Тамбовский государственный технический университет, Россия, Тамбов, kuznectam@mail.ru✉

⁴ Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы, Россия, Москва, kozlov@vniims.ru

Аннотация. Применительно к задаче уточнения фундаментальных уравнений состояния углеводородов рассмотрены методические и конструктивные особенности экспериментального измерения изобарной теплоёмкости в критической области методом проточного адиабатического калориметра. Усовершенствована система измерения давления введением дифференциального манометра в измерительную схему, что позволило не только повысить точность определения давления, но и реализовать универсальную схему калориметрического опыта. Использование универсальной схемы калориметрического опыта позволяет определить два значения изобарной теплоёмкости при давлениях, отличающихся на значение потерь давления в калориметре. Такой подход в критической области актуален, поскольку позволяет достаточно просто и надёжно определить величину производной теплоёмкости по давлению, по которой оценивается не только погрешность отнесения значения теплоёмкости по давлению, но и условия равновесности эксперимента в проточном калориметре. Рассмотрена методика определения и внесения поправки на неомогенность подводных проводов дифференциальной термопары, на дросселирование потока вещества в калориметре. Получены корректные соотношения для определения средней температуры проведения измерительного опыта при различных способах измерения температуры и разности температур в проточном калориметре. Представлены результаты экспериментального измерения изобарной теплоёмкости и n-пентана в критической области, полученные с использованием универсальной схемы калориметрического опыта, для n-пентана измерения выполнены на изобаре 3,400 МПа (критическое давление 3,355 МПа), что является наиболее близким к критической точке в практике проточной калориметрии.

Ключевые слова: изобарная теплоёмкость, проточный калориметр, термометр сопротивления, дифференциальная термопара, дифференциальный манометр

Для цитирования: Герасимов А.А., Григорьев Б. А., Кузнецов М. А., Козлов А. Д. Измерение изобарной теплоёмкости флюидов в критической области методом проточного адиабатического калориметра // Измерительная техника. 2021. № 2. С. 30–37. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-2-30-37>

Measurement of the isobar heat capacity of fluids in the critical area by the method of flowing adiabatic calorimeter

Anatoly A. Gerasimov¹, Boris A. Grigoriev², Mikhail A. Kuznetsov^{3✉}, Alexander D. Kozlov⁴

¹ Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, Russia, aager_kstu@mail.ru

² Gazprom VNIIGAZ LLC, National University of Oil and Gas "Gubkin University", Moscow, Russia, gba_41@mail.ru

³ Tambov State Technical University, Tambov, Russia, e-mail: kuznectam@mail.ru✉

⁴ Russian Research Institute for Metrological Service, Moscow, Russia, kozlov@vniims.ru

Abstract. With regard to the problem of refining the fundamental equations of state of hydrocarbons, the methodological and design features of the experimental measurement of the isobaric heat capacity in the critical region by the method of a flow adiabatic calorimeter are considered. The pressure measurement system has been improved by introducing a differential manometer into the measuring circuit, which made it possible not only to increase the accuracy of pressure determination, but also to implement a universal scheme of calorimetric experiment. The use of a universal scheme of the calorimetric experiment allows one to determine two values of the isobaric heat capacity at pressures that differ by the value of the pressure loss in the calorimeter. Such an approach in the critical region is relevant, since it makes it possible to quite simply and reliably determine the value of the derivative of the heat capacity with respect to pressure, which is used to estimate not only the error in assigning the value of heat capacity to pressure, but also the equilibrium conditions of the experiment in a flow-through calorimeter. The technique of determining and making a correction for the inhomogeneity of the supply wires of the differential thermocouple, for the throttling of the flow of matter in the calorimeter is considered. Correct relations are obtained for determining the average temperature of the measurement experiment for various methods of measuring the temperature and temperature difference in a flow-through calorimeter. The results of experimental measurements of the isobaric heat capacity of n-pentane in the critical region, obtained using the universal scheme of the calorimetric experiment, for n-pentane were measured on an isobar of 3.400 MPa (critical pressure 3.355 MPa), which is the closest to the critical point at practice of flow calorimetry.

Keywords: isobaric heat capacity, flow calorimeter, resistance thermometer, differential thermocouple, differential pressure gauge

Введение. При разработке подробных таблиц численных данных о термодинамических свойствах углеводородов [1] и при построении фундаментальных уравнений состояния [2–4] возникла проблема интерпретации результатов измерений изобарной теплоёмкости C_p в критической области в части определения давления и температуры их отнесения. Для широкодиапазонных исследований изобарной теплоёмкости технически важных веществ наиболее эффективным является метод проточного адиабатического калориметра. В отечественной теплофизической практике он получил наибольшее развитие в 1950–1960-х гг. в связи с интенсивными исследованиями изобарной теплоёмкости воды и водяного пара во Всесоюзном теплотехническом институте им. Ф. Э. Дзержинского (ВТИ). Подробный исторический обзор развития метода протока, решение ряда методических вопросов и наиболее совершенный на то время вариант экспериментальной установки представлен в работе [5]. Разработанная под руководством А. М. Сироты экспериментальная аппаратура легла в основу экспериментальных установок, созданных в различных термодинамических лабораториях СССР. Кроме установки ВТИ были созданы проточные установки ещё в трёх организациях: Азербайджанском институте нефти и химии им. М. Азизбекова (г. Баку); Институте ядерной энергетики (г. Минск); Грозненском нефтяном институте (ГНИ) им. акад. М. Д. Миллионщикова (г. Грозный). В этих организациях проточные установки успешно применялись для исследования изобарной теплоёмкости обычной и тяжёлой воды, этилового спирта, фреонов, шестифтористой серы, четырёхоксида азота, раствора N_2O_4-NO , ароматических углеводородов и их галогензамещённых, а также индивидуальных углеводородов и многокомпонентных углеводородных смесей. Каждая установка была уникальной, вносимые конструктивные изменения были связаны в основном со свойствами исследуемых веществ, диапазоном параметров исследования и повышением эксплуатационных качеств. В отраслевой теплофизической лаборатории ГНИ была создана экспериментальная установка для измерения изобарной теплоёмкости углеводородов (в том числе рассматриваемых в настоящей статье н-гексана и н-пентана) и углеводородных смесей. В установке реализован метод протока с двухслойным калориметром. При создании и в процессе эксплуатации установки в неё были внесены принципиальные конструктивные изменения (полностью изменена конструкция привода к шестерённому насосу, что практически исключило пульсации давления, изменена конструкция тепломера и т. д.). Также усовершенствовано методическое обеспечение. В частности, изменена схема измерения давления и детально проанализирована и уточнена схема калориметрического опыта, что позволило повысить точность измерений изобарной теплоёмкости в критической области. Принципиальная схема установки, конструкция основных элементов, методика проведения эксперимента и оценка погрешностей приведены в [6–8], а также в аттестованной Государственной службой стандартных справочных данных методике МЭ 230-2014 «Методика экспериментального определения изобарной теплоёмкости углеводородов и их смесей, находящихся в жидком, газовом

и сверхкритическом состояниях, при температурах 300–650 К и давлениях до 60 МПа». В этих работах рассмотрены методические вопросы, важные при проведении измерений в критической области, где погрешности методического характера могут существенно исказить результаты опытов даже при соблюдении ряда необходимых условий и при использовании высокоточной и высокочувствительной измерительной аппаратуры.

При измерениях изобарной теплоёмкости в критической области по мере приближения к критической точке резко возрастают погрешности её отнесения по температуре и давлению. Поэтому необходимо повышать точность измерений давления и температуры при проведении опыта. К влияющим на результаты измерений факторам также относятся примеси в исследуемом веществе и градиенты температуры и давления. Для снижения влияния градиентов температуры и уменьшения поправки на кривизну изобары измерения следует производить при малых перепадах температуры в калориметре. При измерении разности температур дифференциальной термпарой существенное влияние на точность результата оказывает не только чувствительность собственно термпары и класс точности применяемого потенциометра, но и неомогенность материала электродов термпары.

Цель работы – усовершенствование схемы измерения давления в проточном калориметре введением дифференциального манометра, что позволяет реализовать универсальную схему калориметрического опыта. Разработка методики определения и внесения поправки на неомогенность подводящих проводов дифференциальной термпары, на дросселирование потока вещества в калориметре. Получение корректных соотношений для определения средней температуры проведения измерительного опыта. Предлагаемая методология отработана на н-гексане и н-пентане, но может быть распространена на любые углеводороды и их смеси [9] при разработке нового поколения фундаментальных уравнений состояния и баз стандартных справочных данных.

Калориметрический опыт. Применявшаяся ранее к калориметру ВТИ схема калориметрического опыта подробно описана в [5]. Калориметрический опыт состоит из двух этапов: опыта с включённым калориметрическим нагревателем и опыта с выключенным калориметрическим нагревателем. Опыт с выключенным калориметрическим нагревателем в отсутствие теплообмена калориметра с окружающей средой позволяет определить изменение температуры вещества в калориметре вследствие дросселирования потока. Значения, полученные в ходе эксперимента с выключенным нагревателем представляются графически и сглаживаются. Необходимое для расчёта значение перепада температур находят по графической зависимости температуры от времени опыта при средней температуре опыта $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$. Расчётное значение перепада ΔT_k температуры калориметра определяется как

$$\Delta T_k = \Delta T - \Delta T',$$

где ΔT , $\Delta T'$ – разность температур соответственно в опытах с включённым и выключенным нагревателем калориметра при средней температуре опыта $\bar{T}$.

Недостатком этой схемы является то, что система измерения и поддержания давления в калориметре подключена к «холодной» части установки, что приводит к некоторой неопределённости определения давления при проведении опыта из-за гидравлических потерь по длине циркуляционного контура. При исследованиях жидкой и газовой фаз вдали от линии насыщения, а также в сверхкритической области вдали от критической точки, такая неопределённость практически не сказывается на общей погрешности определения изобарной теплоёмкости C_p . Однако в критической области и вблизи линии насыщения погрешности отнесения становятся определяющими. Поэтому для проведения эксперимента в указанных областях авторы предлагают измерять давление и поддерживать его постоянным на выходе потока из калориметра, а перепад давлений в калориметре Δp_k измерять с помощью дифференциального манометра, подключённого к входному и выходному патрубкам. Такая система измерения давления позволяет не только повысить точность определения давления в калориметре, но и получить рабочую формулу метода с учётом более строгих предпосылок, а также реализовать универсальную схему калориметрического опыта, представленную на рис. 1. На рис. 1 введены следующие обозначения: 1–2 – процесс изменения параметров вещества в калориметре, T_1 , T_2 – температура вещества, соответственно во входной и выходной гильзах калориметра, $\Delta T = T_2 - T_1$ – перепад температуры в калориметре, p_1 , p_2 – давление соответственно во входной и выходной гильзах калориметра, $\Delta p_k = p_1 - p_2$ – перепад давления в калориметре (основной опыт); 1–2' – процесс изменения параметров вещества в калориметре, T_2' – температура в выходной гильзе калориметра, $\Delta T' = T_2' - T_1$ (опыт с выключенным нагревателем калориметра при p_2 , $T_1 = \text{const}$); 1'–2 – процесс изменения параметров вещества в калориметре, T_1' – температура во входной гильзе калориметра, $\Delta T'' = T_2 - T_1'$ (опыт с выключенным нагревателем калориметра при p_1 , $T_2 = \text{const}$).

Универсальной назовём схему опыта, который выполняется при контролируемом давлении как во входной,

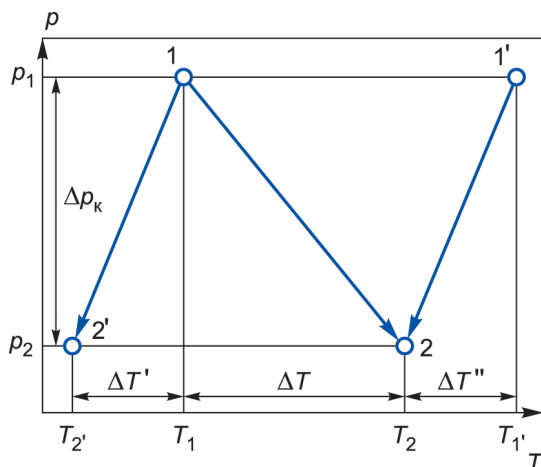


Рис. 1. Схема калориметрического опыта

Fig. 1. To the analysis of the calorimetric experiment scheme

так в выходной гильзе калориметра, при измерении перепада давления в калориметре. В любом из этих случаев определяется второе значение C_p при давлении отличном от измеренного на значение перепада давления в калориметре.

При выводе расчётных соотношений используем следующие соображения. Уравнение первого закона термодинамики для удельного массового стационарного потока при постоянном расходе имеет вид

$$dq = dH + wdw + gdh + dl'_T, \quad (1)$$

где dq – удельное количество подведённой теплоты; dH – изменение энтальпии потока; w – средняя по сечению скорость потока; $w dw$ – изменение кинетической энергии потока; gdh – изменение потенциальной энергии потока; dl'_T – техническая работа потока.

При интегрировании уравнения (1) следует учитывать, что техническая работа потоком в калориметре не совершается, т. е. $dl'_T = 0$, а изменением потенциальной энергии можно пренебречь, так как входная и выходная гильзы калориметра расположены на одном уровне. Интегрируя уравнение (1) для процесса 1–2 (основной опыт с включённым нагревателем калориметра, см. рис. 1), получим

$$H_2 + w_2^2/2 = H_1 + w_1^2/2 + q_{1-2}, \quad (2)$$

где H_1 , H_2 – энтальпия потока в точках 1, 2; q_{1-2} – количество теплоты, воспринятое 1 кг вещества от внутренних и внешних источников.

При отсутствии химических реакций в потоке учитывают теплопоступления только от внешних источников. Теплота трения $q_{тр}$ в параметр q_{1-2} не входит. Однако, если в правой части исходного уравнения (1) учесть работу против сил трения $dl_{тр}$, а в левой – теплоту трения $dq_{тр}$, то после интегрирования эти величины сократятся, так как $q_{тр} = l_{тр}$.

Изменения кинетической энергии потока даже в основных опытах пренебрежимо малы. Тогда для процесса 1–2' (опыт с выключенным нагревателем калориметра, см. рис. 1) при условиях $p_2 = \text{const}$, $T_1 = \text{const}$, $\Delta p_k = \text{const}$ получим

$$q_{1-2'} = H_2 - H_1. \quad (3)$$

Выразим H_1 из уравнения (3) и подставим в (2):

$$q_{1-2} - q_{1-2'} = H_2 - H_2' + w_2^2/2 + w_1^2/2.$$

Так как H_2 , H_2' находятся на одной изобаре $p_2 = \text{const}$, то

$$H_2 - H_2' = \int_{T_2'}^{T_2} (\partial H / \partial T)_{p_2} dT = \bar{C}_p(p_2, \bar{T})(T_2 - T_2'). \quad (4)$$

Тогда выражение для средней теплоёмкости примет вид

$$\bar{C}_p(p_2, \bar{T}) = (Q_{1-2} - Q_{1-2'}) / [G(T_2 - T_2')] - G^2(v_2^2 - v_1^2) / [2F^2(T_2 - T_2')]; \quad (5)$$

Таблица 1

Расчётные соотношения для определения разности температур в калориметре и средней температуры опыта

Условия опыта		$p_1 = \text{const}$	$p_2 = \text{const}$
ΔT_k	2ТС	$T_1 - T_1'$	$T_2 - T_2'$
	ДТ	$\Delta T_3 - \Delta T_3''$	$\Delta T_3 - \Delta T_3'$
$\bar{T}_{1,2}$	2ТС	$\bar{T}_1 = (T_1 + T_1')/2$	$\bar{T}_2 = (T_2 + T_2')/2$
	ДТ и ТС*	$\bar{T}_1 = T_1 + (\Delta T_3 - \Delta T_3'')/2$	$\bar{T}_2 = T_2 + (\Delta T_3 - \Delta T_3')/2 + \Delta T_{\text{нг}}$
	ТС*	$\bar{T}_1 = T_2 + (\Delta T_3 - \Delta T_3'')/2 - \Delta T_{\text{нг}}$	$\bar{T}_2 = T_2 - (\Delta T_3 - \Delta T_3')/2$

Примечание: *Термометр сопротивления расположен во входной гильзе калориметра.

$$Q = qG,$$

где Q_{1-2} – мощность теплового потока, подводимого к веществу в процессе 1–2; $Q_{1-2'}$ – мощность теплового потока, подводимого (отводимого) к веществу в процессе 1–2'; G – массовый расход вещества; v_1, v_2 – удельный объём жидкости в точках 1, 2 соответственно; F – площадь живого сечения потока в калориметре.

Согласно расчётам поправка на изменение кинетической энергии потока в калориметре во всех опытах не превышает 0,01–0,02 %, поэтому ею можно пренебречь.

Перепад температуры ΔT_k найдём согласно выражению

$$\Delta T_k = T_2 - T_2' = \Delta T - \Delta T'.$$

Среднюю температуру опыта определим в соответствии с пределами интегрирования уравнения (4):

$$\bar{T} = (T_2 + T_2')/2 = T_1 + (\Delta T + \Delta T')/2.$$

При измерении с помощью дифференциальной термопары перепада температуры в калориметре возникает погрешность $\Delta T_{\text{нг}}$, связанная с термоэлектродвижущей силой из-за неомогенности материала подводящих проводов. Погрешность $\Delta T_{\text{нг}}$ обуславливает разницу измеряемых в опытах перепадов температуры $\Delta T_3, \Delta T_3'$ и истинных значений $\Delta T, \Delta T'$:

$$\Delta T_3 = \Delta T + \Delta T_{\text{нг}};$$

$$\Delta T_3' = \Delta T' + \Delta T_{\text{нг}}.$$

При определении расчётного перепада температуры по результатам двух опытов погрешность $\Delta T_{\text{нг}}$ надёжно исключается:

$$\Delta T_k = \Delta T_3 - \Delta T_3' = \Delta T - \Delta T'.$$

Однако при определении средней температуры опыта эта погрешность возникает опять:

$$\bar{T} = T_1 + (\Delta T + \Delta T')/2 = T_1 + (\Delta T_3 + \Delta T_3')/2 + \Delta T_{\text{нг}}.$$

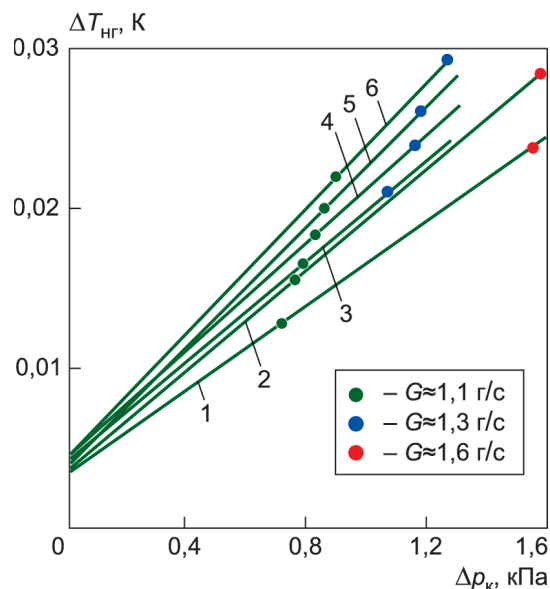


Рис. 2. Схема определения погрешности $\Delta T_{\text{нг}}$ неомогенности при различных температурах: 470,00; 470,18; 471,98; 472,24; 472,39; 475,91 К – 1–6 соответственно

Fig. 2. Scheme for determining the inhomogeneity error at different temperatures $\Delta T_{\text{нг}}$: 1 – 470.00 K; 2 – 470.18 K; 3 – 471.98 K; 4 – 472.24 K; 5 – 472.39 K; 6 – 475.91 K

Приведённые выше расчётные соотношения получены при условии постоянства давления в выходном сечении калориметра $p_2 = \text{const}$. Проведя аналогичные рассуждения, получим расчётные соотношения при условии постоянства давления во входном сечении калориметра $p_1 = \text{const}$. В табл. 1 представлены расчётные соотношения для обоих вариантов при измерениях температуры и разности температур с использованием термометров сопротивления (ТС) и дифференциальной термопары (ДТ).

Следует отметить, что размещение эталонного термометра сопротивления в гильзе калориметра, в которой поддерживается постоянство давления, позволяет исключить $\Delta T_{\text{нг}}$ из расчётной формулы для средней температуры, однако такая конструкция калориметра не всегда возможна и целесообразна.

Поправки на неомогенность и дросселирование потока вещества. При измерении C_p в критической области значения $\Delta T_{\text{нг}}$ могут быть полезны не только для более точного определения температуры отнесения, но и для обобщения полученных в разных сериях результатов опытов с выключенным нагревателем калориметра. Если в разных опытах измеряется перепад давлений в калориметре Δp_k и полностью компенсируются теплопотери, то $\Delta T_{\text{нг}}$ можно определить из выражения для интегрального эффекта дросселирования потока:

$$T_2' - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \mu dp,$$

где μ – дифференциальный эффект дросселирования.

Для определения погрешности $\Delta T_{\text{нг}}$ строят зависимость $\Delta T'_3 = f(\Delta p_k)$ при постоянных средних температурах и давлениях и различных расходах, которую экстраполируют к значению $\Delta p_k = 0$ (рис. 2).

Применяемая схема поддержания температуры в калориметре позволяет компенсировать теплотери по показаниям тепломера с помощью компенсационного нагревателя. В процессе калориметрического опыта показания тепломера отклоняются от нуля, однако эти отклонения настолько незначительны, что поправку можно не вводить. Этот режим назовём опытом с полной компенсацией теплотери. Однако надо иметь в виду, что при температуре в калориметре, примерно равной или меньшей температуры окружающей

среды, такая компенсация невозможна. Поэтому в расчётные соотношения вносили поправку (0,060 Вт/мВ) на теплообмен по показаниям тепломера с учётом его чувствительности, которую определяли экспериментально и считали постоянной во всём температурном интервале. Тепломер представлял собой толстостенный стакан из ультралегковесного шамота (или микроволокнистой базальтовой ваты), «прошитый» 300-спайной хромель-копелевой термопарой, с калориметром.

При наиболее близких к критической точке изобарах проведено по две или три серии измерений с различным расходом вещества в циркуляционном контуре. В каждой экспериментальной точке выполняли опыты с выключенным нагревателем калориметра для корректного и точного введения поправки на дросселирование потока вещества в калориметре и поправки на неомогенность подводящих проводов дифференциальной термопары. В области «острых» максимумов C_p н-пентана в диапазоне температур 470–476 К определяли погрешность $\Delta T_{\text{нг}}$ на неомогенность подводящих проводов дифференциальной термопары медь–константан. В указанном диапазоне получена поправка $\Delta T_{\text{нг}} = 0,004$ К (рис. 3). Значение $\Delta T_{\text{нг}}$ учитывалось при определении температуры отнесения. Аналогично определяли поправку $\Delta T_{\text{нг}}$ при исследовании критической области н-гексана. В диапазоне температур 510–520 К измеренное значение поправки для дифференциальной термопары золото–платина варьировалось в пределах 0,006–0,007 К [7].

В реальном эксперименте возможно некоторое различие расхода вещества через калориметр в основном опыте и в опыте с выключенным нагревателем калориметра. Различие расходов в этих опытах проявляется в различии перепадов давления в калориметре. Кроме этого могут различаться и температуры входной гильзы в основном опыте и в опыте с выключенным нагревателем. Согласовать эти параметры можно построением одной из двух зависимостей при $p_2 = \text{const}$:

$$(\Delta T'_3 - \Delta T_{\text{нг}}) / \Delta p_k = f(T_1); \quad (6)$$

$$(\Delta T'_3 - \Delta T_{\text{нг}}) / G^2 = \varphi(T_1). \quad (7)$$

По формулам (6), (7) определяется перепад температуры $\Delta T'$, согласованный по расходу вещества и перепаду давления с основным опытом. Вид этих зависимостей в критической области н-пентана показан на рис. 4. Учёт погрешности $\Delta T_{\text{нг}}$ позволяет согласовывать результаты разных серий опытов, проведённых при различных расходах вещества через калориметр. На практике использовалась одна из зависимостей.

Результаты эксперимента в критической области.

В области резкого изменения теплоёмкости возможно существенное различие между измеряемой в опыте средней величиной $C_p(p_2, \bar{T})$ и истинной $C_p(p_2, \bar{T})$. В этом случае необходима поправка на кривизну изобары, методика введения которой подробно описана в [7]. Поправку рассчитывали графоаналитически по соотношению

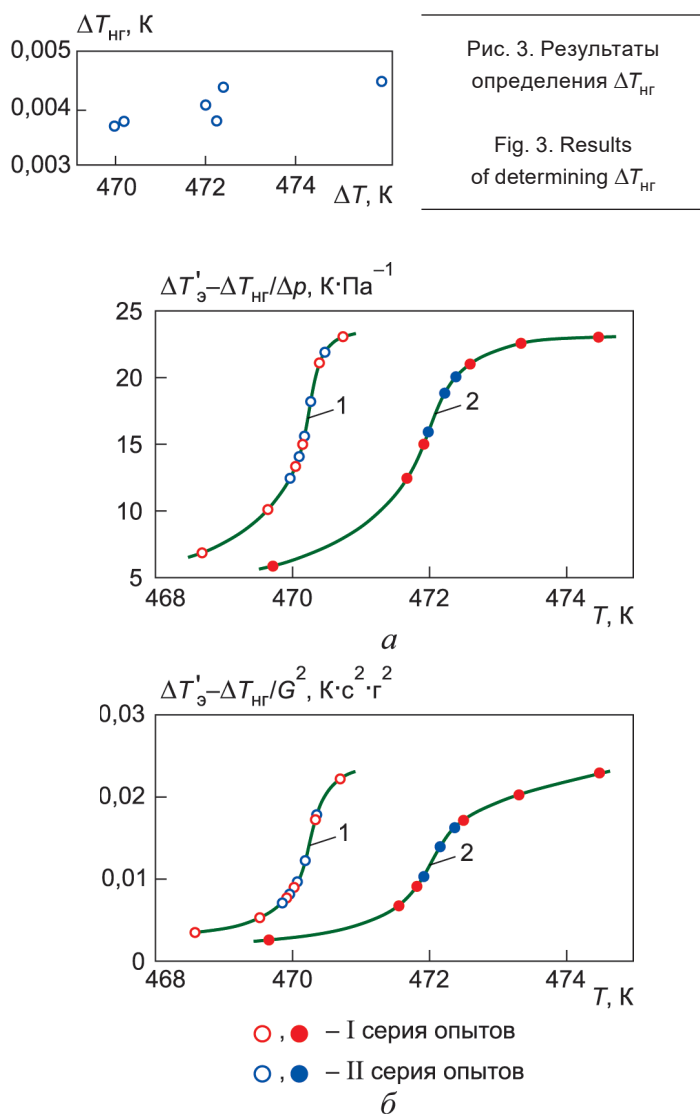


Рис. 4. Согласование опытов с выключенным нагревателем калориметра в критической области н-пентана для изобар 3,4 (1) и 3,5 (2) Мпа по перепаду давления (а) и расходу вещества (б)

Fig. 4. Adjustment of experiments with the calorimeter heater turned off in the critical region of n-pentane on isobars: 1 – 3.4 MPa; 2 – 3.5 MPa; а – by pressure drop; б – by substance flow rate

$$\Delta C_p = \bar{C}_p(p_2, \bar{T}) - 1/\Delta T_k \int_{T_2}^{T_1} C_p dT \quad (8)$$

и вводили во всех случаях, когда она превышала 0,1 % измеряемого значения C_p . При необходимости вычисление интеграла в выражении (8) повторяли несколько раз до соблюдения для всех экспериментальных точек изобары условия

$$\bar{C}_p(p_2, \bar{T}) = C_p(p_2, \bar{T}) - \Delta C_p.$$

Для оценки влияния градиента температуры и давления и выполнения условий равновесности в критической области проводили две или три серии опытов с различными расходами вещества и перепадами температуры в калориметре. Так для наиболее близкой к критической точке н-пентана изобары 3,4 МПа ($T_c = 469,50$ К, $p_c = 3,355$ МПа) выполнено две серии опытов при расходах вещества $G_1 \approx 1,1$ г/с и $G_1 \approx 1,6$ г/с, что соответствовало перепадам давления $\Delta p_{k1} = 0,6 \dots 0,8$ КПа, $\Delta p_{k2} = 1,5 \dots 2,0$ КПа. После внесения всех поправок по описанной выше методике экспериментальные данные разных серий согласуются между собой в пределах разброса. Для данной изобары максимум C_p достиг 190 кДж/(кг·К) [10]. В настоящее время это наиболее близкие к критической точке измерения C_p в отечественной и зарубежной практике проточной калориметрии. Экспериментальные изобары C_p н-пентана в критической области представлены на рис. 5.

Влияние примесей и градиентов температуры на результаты измерений C_p н-пентана в критической области рассмотрено также в работе [10]. Расчёты показали, что для исследуемых образцов на критической изохоре при $|1 - T/T_c| > 1 \cdot 10^{-3}$ измерения можно считать равновесными по отношению к этим возмущениям.

Принятая схема калориметрического опыта и измерение перепада давления в калориметре позволяют при исследовании C_p по любому из вариантов ($p_2 = \text{const}$ или $p_1 = \text{const}$) получить дополнительное значение C_p при давлении отличном от принятого на значение перепада Δp_k . Так например при $p_2 = \text{const}$ по результатам опытов с выключенным нагревателем строятся зависимости (6), (7), а также

$$(\Delta T'_3 - \Delta T_{\text{нг}})/\Delta p_k = f(T'_2); \quad (9)$$

$$(\Delta T'_3 - \Delta T_{\text{нг}})/G^2 = \varphi(T'_2). \quad (10)$$

В основном опыте при температуре T_1 по формулам (6), (7) определяется значение $\Delta T'$, а при температуре T_2 по формулам (9), (10) – значение $\Delta T''$. Затем по соотношениям табл. 1 и рабочей формуле (5) вычисляют значения теплоёмкости $C_p(p_2, \bar{T}_2)$, $C_p(p_1, \bar{T}_1)$. Это позволяет получить надёжную оценку производной $(\partial C_p / \partial p)_T$, что особенно важно при измерении C_p в критической области, где применение традиционного графоаналитического метода затруднено. Это затруднение связано со сложностью C_p – p – T –поверхности, ограниченностью экспериментального материала, трудоёмкостью графических построений и трудностями, связанными с аналитическим описанием линий большой кривизны.

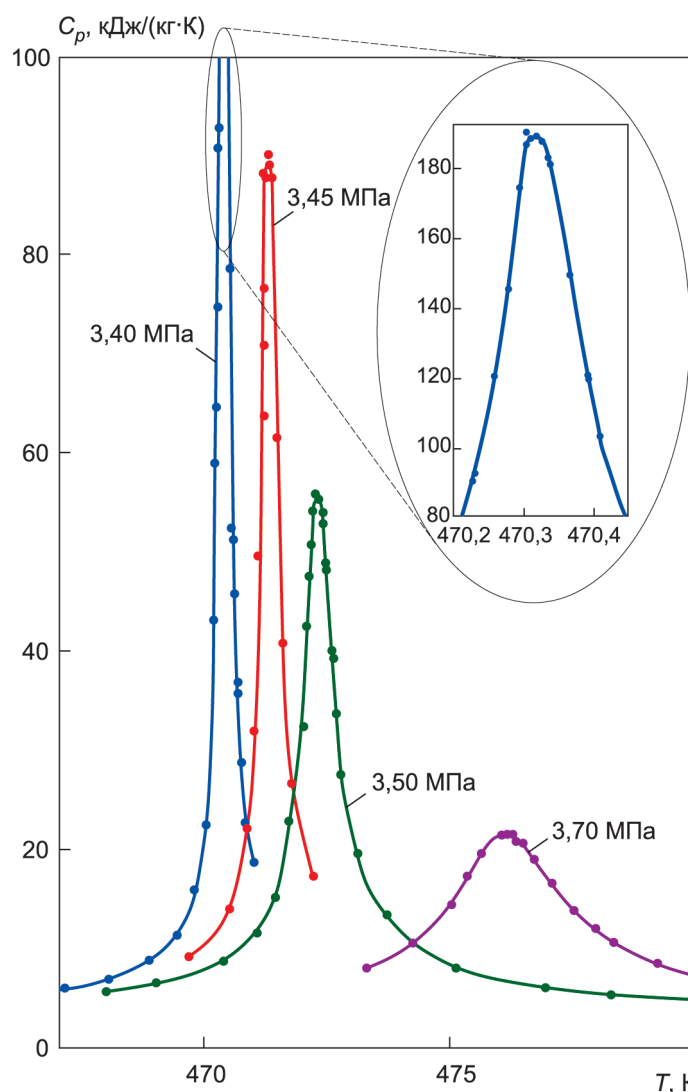


Рис. 5. Экспериментальные изобары C_p н-пентана в области «острых» максимумов при 3,40; 3,45; 3,50; 3,70 МПа

Fig. 5. Experimental isobars of n-pentane C_p in the region of "sharp" maxima 3.40; 3.45; 3.5; 3.70 MPa

Для изобарной теплоёмкости, как полного дифференциала, можно записать

$$dC_p = (\partial C_p / \partial T)_p dT + (\partial C_p / \partial p)_T dp.$$

После интегрирования по изобаре $p_2 = \text{const}$ и изотерме $T_1 = \text{const}$ получаем

$$C_p(p_2, \bar{T}_2) - C_p(p_1, \bar{T}_1) = (\partial C_p / \partial T)_{p_2} (\bar{T}_1 - \bar{T}_2) + (\partial C_p / \partial p)_{T_1} (p_2 - p_1). \quad (11)$$

Тогда из выражения (11) следует равенство

$$(\partial C_p / \partial p)_{T_1} = [C_p(p_2, \bar{T}_2) - C_p(p_1, \bar{T}_1) - (\partial C_p / \partial T)_{p_2} (\bar{T}_1 - \bar{T}_2)] / (p_2 - p_1). \quad (12)$$

В выражении (12) производная $(\partial C_p / \partial T)_{p_2}$ определяется по опытной изобаре $p_2 = \text{const}$ при $\bar{T} = (\bar{T}_1 + \bar{T}_2) / 2$, остальные величины известны. Можно выполнить графическое построение изобар $p_2 = \text{const}$ и $p_1 = \text{const}$, и при условии, что значение Δp_k мало, определить производную C_p по давлению как $(\Delta C_p / \Delta p_k)_T$ при среднем давлении $\bar{p} = (\bar{p}_1 + \bar{p}_2) / 2$.

В области максимумов C_p по зависимости $(\partial C_p / \partial p)_T = f(T)$ для изобары $\bar{p} = \text{const}$ можно определить температуру, при которой линия максимумов изотерм C_p пересекает эту изобару, т. е. соблюдается условие $(\partial C_p / \partial p)_{T_{\max}, \bar{p}} = 0$. Максимум находят по изобаре теплоёмкости $\bar{p} = \text{const}$. Кроме того, координаты точек линии максимумов C_p на изотермах $(\partial C_p / \partial p)_T = 0$ можно определить с учётом, что эта линия является огибающей максимумов C_p на изобарах. Близкое расположение максимумов C_p на изобарах позволяет построить огибающую достаточно надёжно.

При анализе погрешностей получен и подтверждён контрольными опытами на хорошо изученных веществах доверительный интервал 0,33–0,35 % общей погрешности (неопределённости) отдельного измерения C_p , включающий систематическую и случайную составляющие. Этот доверительный интервал определён вдали от критической точки в

областях, где ошибки отнесения незначительны, при перепаде температуры в калориметре 1,5–3 К. Количество значащих цифр при численном представлении экспериментальных данных определено с учётом того, что неопределённость должна быть как минимум на порядок меньше доверительного интервала общей погрешности результата измерения.

В критической области вследствие резкого возрастания ошибок отнесения и уменьшения перепада температуры в калориметре значение доверительного интервала существенно больше указанного выше диапазона. Согласно табл. 2 расчётный (для каждой экспериментальной точки) доверительный интервал с учётом ошибок отнесения составил 5–75 %. Однако при исследовании критической области, когда важно не только значение измеряемой величины, но и её температурная зависимость, измерения производят по собственной шкале термометра или термодатчика, т. е. не учитывают погрешности градуировки датчика и систематические погрешности измерительных устройств, так как они постоянны в узком диапазоне температур и давлений. В этом случае решающее значение имеет чувствительность измерительных приборов и воспроизводимость результатов. Обработка экспериментальных данных, представленных в табл. 2, показала, что разброс не превышает 1–2 %.

Поэтому количество значащих цифр выбрано таким, чтобы неопределённость результата не превышала 0,1–0,2 %. Кроме того, для определения фазового состояния исследуемого вещества при заданных значениях T, P опыта существенной является не столько абсолютная величина четвёртой значащей цифры значения перепада температуры в проточном калориметре, сколько характер её изменения. Если наблюдается её уменьшение, то исследуемое вещество представляет собой жидкость, а если увеличение – сверхкритический флюид. Это чрезвычайно важно при исследовании ближайшей окрестности критической точки.

Закключение. Предложенные конструктивные и методические усовершенствования измерения C_p в критической области с помощью проточного адиабатического калориметра позволили не только повысить точность измерения давления и температуры проведения опыта, но и добиться согласования результатов измерений C_p , полученных при различных расходах потока вещества в калориметре, что весьма важно при проведении исследований в критической области.

Основное конструктивное и методическое усовершенствование заключается в переносе точки отбора давления на выход калориметра и одновременном измерении перепада давления дифференциальным манометром. Такое изменение позволило не только повысить точность измерения давления опыта, но и реализовать разработанную универсальную измерительную

Таблица 2

Ближайшие к критической точке результаты измерений для изобары $p_2 = 3,4$ МПа и расчётов согласно универсальной схеме калориметрического опыта

$\bar{T}_2$, К	$C_p(p_2, \bar{T}_2)$, кДж/(кг·К)	Δp_k , кПа	$\bar{T}_1$, К	$C_p(p_1, \bar{T}_1)$, кДж/(кг·К)	$\bar{T}_1 - \bar{T}_2$, К	ΔC_p , кДж/(кг·К)
470,131	43,33	1,49	470,155	41,74	0,024	1,59
470,173	59,10	1,49	470,199	56,07	0,026	3,03
470,184	64,82	1,47	470,211	61,24	0,027	3,58
470,204	74,58	0,57	470,218	71,50	0,014	3,08
470,226	90,73	0,58	470,241	86,45	0,015	4,28
470,230	92,76	1,51	470,263	85,00	0,029	7,76
470,258	120,4	0,60	470,274	114,0	0,016	6,40
470,279	145,6	0,61	470,294	137,5	0,016	8,10
470,295	174,2	0,62	470,311	165,0	0,016	9,20
470,304	190,9	0,63	470,321	181,0	0,017	9,90
470,305	187,1	1,67	470,341	174,0	0,036	13,10
470,308	188,7	0,63	470,325	179,5	0,017	9,20
470,318	189,2	1,62	470,355	175,9	0,037	13,30
470,325	187,9	0,64	470,343	179,5	0,018	8,40
470,334	182,7	0,67	470,352	175,1	0,018	7,60
470,335	181,0	0,67	470,352	173,7	0,017	7,30
470,366	149,4	0,70	470,389	144,8	0,019	4,60
470,392	120,1	0,72	470,411	117,3	0,019	2,80
470,394	119,8	0,71	470,413	116,5	0,019	3,30
470,409	103,5	0,71	470,429	100,8	0,020	2,70
470,448	78,42	1,80	470,492	74,52	0,044	3,90
470,500	52,85	0,78	470,522	51,66	0,022	1,19
470,514	51,39	1,89	470,559	49,26	0,045	2,13
470,538	46,24	0,79	470,561	45,26	0,023	0,98

Примечание: $p_1 = p_2 + \Delta p_k$; $\Delta C_p = C_p(p_2, \bar{T}_2) - C_p(p_1, \bar{T}_1)$.

схему (см. табл. 1) и получить два экспериментальных значения C_p в одном опыте (см. табл. 2). У специалистов в области прецизионной проточной калориметрии существуют сомнения – удастся ли обеспечить устойчивый стационарный режим, когда грузопоршневый манометр подключается не в «холодную часть» установки, а в «горячую» на выходе из калориметра. Действительно, практика показала, что время выхода на стационарный режим существенно возрастает. Поэтому предложенная схема измерения давления рекомендуется только при измерениях в критической области. В то же время эта схема совместно с разработанной универсальной схемой калориметрического опыта и реализованной методикой определения поправки на термоэлектродвижущую силу неомогенности проводов дифференциальной термопары и поправки на дросселирование потока в калориметре, позволила получить согласованные в пределах разброса экспериментальные значения C_p н-пентана на ближайшей к критической точке изобаре в трех сериях опытов при различных значениях расхода вещества в циркуляционном контуре установки. Аналогов такому эксперименту, насколько известно авторам настоящей статьи, нет. Учёт рассмотренных выше моментов позволяет разрешить некоторые сомнения, возникающие при оценке работы фундаментальных уравнений состояния в критической области углеводородов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты 20-08-00167, 20-08-00066.

Список литературы

1. Кузнецов М. А., Григорьев Е. Б., Лазарев С. И. Калорические свойства углеводородов в жидком, газовом и сверхкритическом состояниях. Н-гептан // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56. № 4. С. 514–526. <https://doi.org/10.1134/S0018151X18040119>
2. Grigoriev B. A., Alexandrov I. S., Gerasimov A. A., *Fluid Phase Equilibria*, 2016, vol. 418, pp. 15–36. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.07.046>
3. Александров И. С., Герасимов А. А., Григорьев Б. А. Новое фундаментальное уравнение состояния нормального пентана // Вести газовой науки. Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов. 2016. № 4(28). С. 87–95.
4. Герасимов А. А., Александров И. С., Григорьев Б. А. Новое фундаментальное уравнение состояния нормального гексана // Вести газовой науки. Актуальные проблемы добычи газа. 2018. № 1 (33). С. 117–128.
5. Сирота А. М. Исследование калорических свойств воды в широкой области параметров состояния (25–100 кгс/см², 0–700 °С): автореф. дис. докт. техн. наук (Всесоюзный теплотехнический научно-исследовательский институт, Москва, 1970).
6. Герасимов А. А. Калорические свойства нормальных алканов и много-компонентных углеводородных смесей в жидкой и газовой фазах, включая критическую область: дис. докт. техн. наук (МЭИ, Москва, 2000).
7. Кузнецов М. А. Научные основы прогнозирования и расчета термодинамических свойств углеводородов: дис. докт. техн. наук (Воронежский государственный технический университет, Воронеж, 2008).
8. Кузнецов М. А. Модернизированный калориметр для измерения изобарной теплоемкости углеводородов проточным способом в критической области // Измерительная техника. 2005. № 8. С. 43–48.
9. Григорьев Б. А., Герасимов А. А., Александров И. С. Теплофизические свойства углеводородов нефти, газовых конденсатов, природного и сопутствующих газов: в 2-х т. / Под ред. Б. А. Григорьева. М.: Издательский дом МЭИ, 2019. Т. 1. 735 с.
10. Харин В. Е. Калорические свойства н-пентана в жидкой и паровой фазах, включая критическую область: дис. канд. физ.-мат. наук (Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик, 1988).

References

1. Kuznetsov M. A., Grigoriev E. B., Lazarev S. I., *High Temperature*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 502–513. <https://doi.org/10.1134/S0018151X18040119>
2. Grigoriev B. A., Alexandrov I. S., Gerasimov A. A., *Fluid Phase Equilibria*, 2016, vol. 418, pp. 15–36. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.07.046>
3. Aleksandrov I. S., Gerasimov A. A., Grigoriev B. A., *Vesti gazovoy nauki. Topical issues in the study of reservoir systems of hydrocarbon deposits*, 2016, no. 4(28), pp. 87–95 (in Russian).
4. Gerasimov A. A., Alexandrov I. S., Grigoriev B. A., *Vesti gazovoy nauki. Actual problems of gas production*, 2018, no. 1(33), pp. 117–128 (in Russian).
5. M. Sirota, Extended abstract of doctoral dissertation in Technical Sciences (Vsesoyuznyj Teploekhnicheskij Nauchno-Issledovatel'skij Institut, Moscow, 1970).
6. A. A. Gerasimov, Doctoral dissertation Technical Sciences (Moscow Power Engineering Institute MPEI, 2000).
7. M. A. Kuznetsov, Doctoral dissertation Technical Sciences (Voronezh State Technical University, Voronezh, 2008).
8. Kuznetsov M. A., *Measurement Techniques*, 2005, vol. 48, pp. 798–804. <https://doi.org/10.1007/S11018-005-0223-9>
9. Grigoriev B. A., Gerasimov A. A., Alexandrov I. S. *Thermophysical properties of oil hydrocarbons, gas condensates, natural and associated gases: in 2 volumes*, Moscow, Publishing house MPEI, 2019, vol. 1, 735 p. (in Russian).
10. V. E. Kharin, Candidate's dissertation Mathematics and Physics (Kabardino-Balkarskij Gosudarstvennyj Universitet, Nalchik, 1987).

Статья поступила в редакцию 07.07.2020; принята к публикации 21.09.2020.