

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт
физико-технических и радиотехнических измерений»
(ФГУП «ВНИИФТРИ»)

На правах рукописи



Винге Михаил Александрович

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ВЛАЖНОСТИ
И КОНДЕНСАЦИИ ГАЗОВ**

2.2.10 – Метрология и метрологическое обеспечение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Менделеево
2025

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений», Восточно-Сибирский филиал (Восточно-Сибирский филиал ФГУП «ВНИИФТРИ»)

Научный руководитель:

Швыдун Владимир Владимирович,
доктор технических наук, заместитель генерального директора ФГУП «ВНИИФТРИ» по перспективным исследованиям и инновациям.

Официальные оппоненты:

Компан Татьяна Андреевна, доктор технических наук, главный научный сотрудник лаборатории теплового расширения и термического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 190005 г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 19;
Дикевич Алексей Александрович, кандидат технических наук, главный метролог ООО «НПК «Микрофор», 124498, Москва, Зеленоград, проезд 4922, д. 4, стр. 2;

Ведущая организация:

Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий - Газпром ВНИИГАЗ», 195112, г. Санкт-Петербург, пр-кт. Малоохтинский, д.45, литера А, помещ. 2-Н, оф. 812.

Защита состоится 26 ноября 2025 г. в _____ на заседании диссертационного совета 32.1.004.01 в ФГУП «ВНИИФТРИ», 141570, Московская область, г. Солнечногорск, рабочий посёлок Менделеево (промзона ВНИИФТРИ).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «ВНИИФТРИ» по адресу: 141570, Московская область, г. Солнечногорск, рабочий посёлок Менделеево (промзона ВНИИФТРИ) и на официальном сайте ФГУП «ВНИИФТИ»: <https://www.vniiftri.ru/upload/iblock/fa6/ul9dmtgar2qpdu0brnxqkc36hxiubkdn.pdf>

Отзыв на автореферат, заверенный печатью, просим направлять по адресу: 141570, Московская область, г. Солнечногорск, рабочий посёлок Менделеево (промзона ВНИИФТРИ), ФГУП «ВНИИФТРИ», Ученому секретарю диссертационного совета 32.1.004.01.

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета 32.1.004.01,
кандидат физико-математических наук

М.В. Балаханов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований.

Влажность газов является одной из важнейших характеристик вещества, необходимой практически во всех областях жизнедеятельности человека. Различные технологические процессы требуют определения влажности как воздуха, так и азота, водорода, природного и других газов. Например, в микроэлектронике превышение допустимого содержания влаги в подкорпусном пространстве микросхем значительно снижает срок их службы и отказоустойчивость. В газовой промышленности влага не только влияет на качество природного газа как сырья, но и, конденсируясь в потоке газа, изнашивает трубопроводную арматуру. Замерзая, жидкость в трубопроводах образует ледяные пробки, способные разрушить даже такие крупные объекты, как компрессорные станции. Во время заправки ракетного топлива крайне важно контролировать содержание в нем влаги, которая может кристаллизоваться в верхних слоях атмосферы и привести к серьёзным авариям.

Углублённое изучение физических основ влажности газов началось в середине XX века. Основоположниками таких исследований являются Дж. А. Гофф, Д. Зонтаг, Л.П. Харрисон. В отечественную гигрометрию в те годы большой вклад внес М. Берлинер. Со временем все более значимыми становились измерения температуры точки росы/иней (далее – ТТР). В 2000-х годах стали активно создаваться устройства, воспроизводящие эту единицу. Однако в то время не уделялось достаточного внимания измерениям сверхнизких значений ТТР. Остро не стоял вопрос измерений ТТР при высоких давлениях газов. Так как попутные углеводородные газы не представляли промышленного интереса, точного определения температуры конденсации углеводородов (далее – ТКУ) не требовалось и работы по повышению точности этих измерений не велись.

В последние десятилетия с развитием промышленности существенным образом изменился парк средств измерений (СИ) влажности газов, значительно выросло количество СИ ТТР и ТКУ, стали нарастать противоречия между состоянием метрологического обеспечения гигрометрии и реальными потребностями Российской экономики и промышленности. ТТР воспроизводилась аппаратурой государственного первичного эталона ГЭТ 151 (далее – ГПЭ) в диапазоне от минус 79 °С до плюс 90 °С, что не в полной мере обеспечивало потребности таких отраслей, как нефтегазовый комплекс, микроэлектроника, ракетно-космическая отрасль и др. [8, 12]. В этих отраслях измерения ТТР требовались в диапазоне значений от минус 100 °С и наблюдалась тенденция расширения рабочего диапазона в область еще более низких температур [10, 11]. Вместе с тем, возможность расширения диапазона воспроизведения ТТР ГПЭ в область низких температур была ограничена конструктивными особенностями устройств насыщения и термостатирования, входящих в состав аппаратуры первичного эталона. Существовали попытки создания опытных установок с требуемым диапазоном воспроизведения ТТР, но аттестованными в качестве эталонов они не были. Например, в своей диссертации [1Л] Г.М. Мамонтов описывал создание

низкотемпературного генератора ТТР, однако, неопределённость воспроизведения ТТР этим генератором, обусловленная увеличением температурных градиентов и ростом влияния эффектов недонасыщения газа влагой в области низких значений ТТР, не позволила аттестовать его в качестве эталона во всем диапазоне воспроизводимых значений. Таким образом являлось **актуальным** обеспечение единства измерений в расширенном от минус 79 °С до минус 120 °С диапазоне ТТР.

Кроме того, в РФ в обеспечении единства измерений СИ влажности газов всё острее проявлялось несоответствие, вызванное тем, что все СИ поверялись (калибровались, градуировались) на рабочем газе – азоте или воздухе – при давлении, близком к атмосферному, а давление рабочего газа в ГПЭ при воспроизведении ТТР не превышало 2,5 МПа [4, 9]. Повышение давления в пневматической системе генераторов ГПЭ было ограничено конструктивно. При этом эксплуатация СИ производилась не только на воздухе и на азоте при нормальных условиях, но и при давлении, в сотни раз большем. Например, измерение ТТР природного газа выполнялось при давлении до 25 МПа. Сравнительные испытания различных типов СИ ТТР углеводородных газов, которые подвергались поверке с применением азота или воздуха при низком давлении, на реальном газе при высоких давлениях давали результаты измерений, расхождение которых в несколько раз превышало нормированные погрешности этих СИ [2Л, 15]. В 2001 году в Восточно-Сибирском филиале ФГУП «ВНИИФТРИ» была разработана установка высшей точности УВТ-103, воспроизводящая ТТР при высоких давлениях. Предельное рабочее давление 10 МПа было ограничено пределом прочности узлов установки (насытителей) и большой неопределённостью воспроизведения, связанной с эффектами недонасыщения газа влагой. В 2004 году в работах А.М. Деревягина и С.В. Селезнева [3Л] было описано создание установки, воспроизводящей ТТР в диапазоне от минус 30 °С до 30 °С при давлении рабочего газа до 25 МПа. В этих работах не удалось реализовать расширение диапазона воспроизведения в область низких значений ТТР из-за роста градиентов температур в объемах сепараторов и существенным уносом инея из них. Кроме того, в созданных ранее генераторах в качестве рабочего газа использовался только воздух или азот. Таким образом, обеспечение единства измерений ТТР технических и природных газов в широком диапазоне давления, также, является востребованным и **актуальным**.

В Российской Федерации к моменту начала работ, представленных в диссертации, не было утвержденных эталонов и государственной поверочной схемы (далее – ГПС) для СИ ТКУ. Характеристики СИ ТКУ прослеживались только к стандартным справочным данным зависимости температуры конденсации пропана от его давления [16]. СИ ТКУ, поверенные по таким частным методикам, не всегда подтверждали свои характеристики при работе на реальных природных газах (расхождение в показаниях СИ ТКУ разных типов достигали 15 °С) [4Л]. Кроме того, снижение погрешности СИ ТКУ, поверенных по табличной зависимости, ограничено неопределённостью этой методики, достигающей 0,5 °С. Условия и процесс измерений СИ ТКУ при поверке не соответствовали условиям и процессу измерений при реальной эксплуатации СИ. Все это тормозило разработку высокоточных СИ и развитие технологий добычи, транспорта и переработки

природного газа. Описанное выше показывает, что разработка эталонов и ГПС для СИ ТКУ и обеспечение метрологической прослеживаемости результатов их измерений (далее – прослеживаемости) к ГПЭ является востребованной и **актуальной**.

Актуальным также является расширение диапазона передачи единицы относительной влажности от ГПЭ. Диапазон воспроизведения относительной влажности ГПЭ составлял от 5 % до 98 %, тогда как современные рабочие эталоны и СИ имеют диапазон относительной влажности от 0 % до 100 %.

Целью работы является обеспечение метрологической прослеживаемости для СИ величин влажности газов и температуры конденсации углеводородов.

Основная научная задача: поиск, разработка и реализация научно обоснованных технических и технологических решений для расширения метрологических и функциональных характеристик ГПЭ единиц величин влажности в соответствии с требованиями современного парка СИ величин влажности газов и температуры конденсации углеводородов.

Частные научные задачи:

- исследовать парк эксплуатируемых СИ ТТР и ТКУ и прослеживаемость их к ГПЭ;
- исследовать методы воспроизведения ТТР и ТКУ и способы их технической реализации для достижения заданных современными требованиями промышленности характеристик;
- разработать новые научно-обоснованные решения для создания генератора ТКУ как верхнего звена ГПС для СИ ТКУ с целью установления и обеспечения цепи метрологической прослеживаемости и расширения числа единиц величин, воспроизводимых ГЭТ 151;
- провести исследование и поиск новых научно-обоснованных решений для расширения диапазонов величин, в которых ГПЭ воспроизводит и передаёт единицы: расширение ТТР в область сверхнизких значений (до минус 120 °С); расширение диапазона рабочих давлений (до 30 МПа) при воспроизведении единиц ТТР и ТКУ; расширение до предельных значений диапазона относительной влажности;
- разработать требования к методам и средствам воспроизведения и передачи единиц влажности и ТКУ, обеспечивающим метрологическую прослеживаемость результатов измерений к ГПЭ, разработать ГПС с учетом результатов выполненных работ.

Объектом исследования является система обеспечения единства измерений единиц величин влажности газов и единицы температуры конденсации углеводородов.

Предметом исследований являются методы и аппаратура воспроизведения единиц и метрологическая прослеживаемость СИ величин влажности газов и СИ ТКУ.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработанная моноблочная конструкция тепло-массообменного устройства генератора влажного газа, отличающаяся объединёнными процессами сепарации и насыщения газа влагой, позволяет воспроизводить температуру точки росы/иней в диапазоне от минус 120 °С до 0 °С с суммарной стандартной неопределённостью не более 0,06 °С.

2. Разработанная каскадная комбинированная конструкция тепло-массообменного устройства высокого давления с эффективностью насыщения более 99,95 % и минимизированными градиентами температуры (менее 0,03 °C) позволяет воспроизводить ТТР и ТКУ в диапазоне значений от минус 60 °C до плюс 30 °C при давлении газа от атмосферного до 30 МПа с суммарной стандартной неопределённостью не более 0,09 °C и 0,06 °C соответственно.
3. Реализация комбинированного метода воспроизведения относительной влажности за счет изменения алгоритма приготовления газовой смеси в штатных эталонных генераторах ГПЭ позволяет расширить диапазон относительной влажности, в котором передаётся единица, до предельных значений с расширенной неопределённостью передачи не более 0,3 %.

Научная новизна:

а) впервые предложен способ насыщения и реализована конструкция тепло-массообменного устройства (далее – ТМОУ), отличающиеся объединением процессов сепарации и сатурации влаги в едином устройстве, позволяющие снизить неопределённость воспроизведения ТТР в сверхнизком диапазоне воспроизведения;

б) впервые предложен каскадный способ насыщения газа, отличающийся дроблением пузырьков газа через кристаллическое мелкодисперсное вещество в первом каскаде и многокамерной конструкцией сатуратора во втором, что позволило реализовать эффективное насыщение газа влагой при высоких давлениях и уменьшить составляющую неопределённости, связанную с недонасыщением;

в) впервые предложен алгоритм приготовления газовой смеси с использованием двух генераторов из состава ГПЭ, позволивший реализовать метод двух давлений и двух температур при воспроизведении относительной влажности и обеспечить с оценённой неопределённостью воспроизведение значений, близких к предельным границам диапазона относительной влажности.

Методы исследования:

Поставленные в диссертации задачи решены методами инженерно-физического эксперимента, теоретической и прикладной метрологии. При выполнении диссертационной работы применены методы воспроизведения величин влажности (метод фазового равновесия и комбинация методов двух давлений и двух температур). Предложена методика расширения диапазона передачи единицы относительной влажности (до предельных значений 0 % и 100 %) от ГПЭ за счёт реализации комбинированного метода воспроизведения единицы.

Достоверность полученных результатов:

Полученные результаты подтверждены сличением в общих диапазонах воспроизведения ТТР разработанных генераторов с ГПЭ, который принимал участие в международных ключевых сличениях ССТ-К6 и ССТ-К8 в рамках Международного Бюро Мер и Весов (BIPM) и в двухсторонних международных сличениях в рамках KOOMET [12Л, 7].

Результаты проведенных автором исследований реализованы в виде вновь созданных средств измерений, испытательного оборудования, методик испытаний и подтверждены актами

внедрения от ФБУ «Нижегородский ЦСМ», Восточно-Сибирского филиала ФГУП «ВНИИФТРИ» и ООО НПК «МИКРОФОР», а также патентом на полезную модель [6].

Практическая значимость работы:

- а) разработанные воздушный низкотемпературный термостат и ТМОУ с высокой теплопроводностью и теплоемкостью, отличающиеся минимизированными градиентами температуры, позволили расширить диапазон воспроизведения ТТР ГЭТ 151 до минус 120 °С;
- б) разработанный многокамерный сатуратор барботажного типа, отличающийся повышенной теплопроводностью и прочностью конструкции, в совокупности с сатураторами повышенной производительности позволили реализовать воспроизведение ТТР при давлениях до 30 МПа;
- в) обеспечена метрологическая прослеживаемость СИ ТКУ к ГЭТ 151;
- г) расширен диапазон относительной влажности (до предельных значений 0 % и 100 %), в котором передаётся единица от ГПЭ с штатным комплектом оборудования ГЭТ 151, за счёт комбинации методов воспроизведения относительной влажности без дополнительных материальных затрат, разработана методика калибровки гигрометров в полном диапазоне относительной влажности.

Личный вклад автора:

Все научные положения, выносимые на защиту, и результаты, приведенные в настоящей диссертационной работе, получены автором лично или при его решающем участии.

Лично автором выполнены следующие работы:

- анализ публикаций по тематике решаемых задач, в том числе по конструкции и принципу действия существующих эталонов единиц ТТР и ТКУ;
- разработка состава, устройства, газовых и электрических схем низкотемпературного эталонного генератора ТТР и эталонных генераторов ТТР и ТКУ высокого давления;
- разработка технических решений, применённых в конструкции блоков генераторов, разработка алгоритма работы автоматизированной системы управления эталонными генераторами;
- разработка программного обеспечения эталонных генераторов и ГПЭ в целом;
- теоретические расчеты неопределённости воспроизведения ТТР и ТКУ и экспериментальные исследования метрологических характеристик разработанных эталонных генераторов;
- разработка Государственной поверочной схемы для СИ влажности газов и ТКУ.

Коллегиальность выполнения других работ, на основе которых написана диссертация, учтена в виде соавторства в совместных публикациях.

Вклад соискателя является первостепенным во всех главах диссертационной работы.

Апробация результатов

Основные положения выполненных исследований докладывались, обсуждались и были одобрены на 7 международных и всероссийских конференциях и семинарах, заседаниях рабочих групп по влажности ССТ ВРМ, заседаниях технического комитета ТК1.10 КОOMET.

Публикации

Основные положения и результаты диссертационной работы отражены в 18 публикациях, из которых 4 статьи опубликованы в журналах, индексируемых в WoS и Scopus, 6 – в изданиях, рекомендуемых перечнем ВАК, получен 1 патент на полезную модель.

Соответствие диссертации научной специальности

Диссертация соответствует специальности «02.2.10 – Метрология и метрологическое обеспечение».

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Содержание работы изложено на 125 страницах, включает 65 рисунков и 16 таблиц. Список литературы состоит из 82 наименований на 7 листах.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели и задачи исследований, изложены научная новизна и практическая значимость диссертации, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, приведена общая характеристика работы, данные о ее апробации и реализации результатов.

В первой главе рассмотрены задачи, при решении которых актуально измерение ТТР и ТКУ, требуемые диапазоны измерений величин и соответствующие им погрешности измерений. Проведен анализ существующего парка СИ и эталонов ТТР и ТКУ и приведены данные об отечественных и зарубежных производителях. Рассмотрены методы воспроизведения единиц ТТР и ТКУ, конструкция и принцип действия эталонов, в том числе ГПЭ ГЭТ 151-2010.

Анализ методов, лежащих в основе работы эталонов ТТР и ТКУ

Влажный газ рассматривается как газовая двухкомпонентная смесь. Измерительные задачи и методы их решения определяются свойствами влажного газа как бинарной системы.

Для создания такой системы с известными свойствами существует несколько методов.

Гравиметрический метод – заключается в раздельном измерении массы влажного вещества и его сухой части (либо выделенной влаги) с последующим расчётом ТТР с применением основных законов термодинамики и справочных данных исследуемого влажного газа. Гравиметрические установки требуют продолжительных по времени измерений и измеряют среднее значение содержания влаги в газе в продолжении всего опыта. Нижний диапазон ТТР ограничен значением минус 75 °С при расширенной неопределенности ТТР 0,1 °С, что не удовлетворяет поставленной задаче. При применении метода для воспроизведения ТКУ используются эмпирические формулы пересчёта значений измеренных концентрационных величин в значения ТКУ, стандартная неопределенность которых, указанная в нормативных документах ISO, достигает 0,5 °С, что не удовлетворяет поставленной задаче.

Метод смешивания влажного и сухого *газов* по объему при расчёте воспроизводимых

значений ТТР имеет ограничение диапазона ТТР (в области низких значений) из-за чувствительности измерителей объемного расхода газа. Воспроизводимость ТТР этим методом при значении минус 70 °С не может быть лучше $\pm 0,5$ °С [13]. Распространены генераторы ТТР, реализующие метод двухступенчатого смешивания в диапазоне от минус 100 °С до плюс 20 °С в комплекте с контрольным высокоточным гигрометром. Неопределённость таких генераторов определяется погрешностью контрольного гигрометра ($\pm 0,2$ °С и более), что препятствует применению генераторов в качестве первичного эталона. Для воспроизведения ТКУ данный метод не применяется.

Методы двух давлений и двух температур являются абсолютными при воспроизведении относительной влажности и расширяют функциональные возможности генераторов ТТР, реализующих метод фазового равновесия. Составляющие неопределенности генераторов, реализующих указанные методы, имеют одну и ту же природу, однако, с увеличением перепада давления в методе двух давлений и с увеличением градиента температуры в методе двух температур неопределенность воспроизводимой этими методами ТТР увеличивается по сравнению с неопределенностью воспроизведения ТТР методом фазового равновесия. Это связано с отличием свойств реального газа от свойств идеального газа, для которого справедливы фундаментальные законы термодинамики. При воспроизведении ТТР метод двух температур используется в области высоких (до +100 °С) значений ТТР и для низких значений ТТР (ниже минус 75 °С) не применяется. Суммарная стандартная неопределенность эталонов при воспроизведении ТТР в широком диапазоне значений составляет более 0,2 °С. Для повышения точности воспроизводимой ТТР перепад давления или температуры (для соответствующего метода) уменьшают до возможного минимального значения, т. е. реализуют метод квазифазового равновесия, неопределённость которого всё же остаётся больше метода фазового равновесия [14]. Реализация метода двух давлений для воспроизведения ТКУ сталкивается с методической сложностью, связанной с большим влиянием компонентов углеводородов с большой молекулярной массой при незначительной концентрации, что приводит к неопределённости ТКУ до 0,3 °С [5Л].

Метод двух давлений используется в генераторах влажного газа Государственного первичного эталона, однако его применение при высоких давлениях рабочей среды и сверхнизких значениях воспроизводимой ТТР ограничено значительным ростом неопределенности воспроизведения.

Метод фазового равновесия – метод физической реализации единицы ТТР в соответствии с ее определением по РМГ 75-2014, основанный на получении насыщенного или равновесного пара при определенных условиях. Метод имеет наименьшую неопределенность воспроизведения ТТР в широком диапазоне значений, определяемом диапазоном температуры ТМОУ генератора влажного газа, обеспечивающего равновесное состояние системы «газ – водяной пар». На основе анализа существующих реализаций сделан вывод, что минимальная суммарная стандартная неопределенность эталонов ТТР, реализующих этот метод, в диапазоне воспроизведения низких значений (до минус 80 °С) составляет 0,05 °С. Метод фазового равновесия также является

абсолютным при воспроизведении единицы ТКУ. Метод фазового равновесия при воспроизведении ТТР и ТКУ обладает наименьшей неопределенностью в рамках рассматриваемых диапазонов воспроизведения [5].

Таким образом, анализ существующих методов и эталонных средств воспроизведения ТТР и ТКУ показал, что при воспроизведении единиц ТТР и ТКУ в широких диапазонах температуры и давления, наиболее точным методом является первичный метод – метод фазового равновесия. Этот метод положен в основу разрабатываемого эталонного генератора ТТР в области низких значений ТТР и выбран за основу при создании эталонного генератора ТТР и ТКУ при высоком давлении.

Математическая модель фазового равновесия

Фазовое равновесие в замкнутой динамической системе «газ-водяной пар» характеризуется постоянством отношения концентраций компонентов фаз при изотермическом изобарическом процессе протекания газовой смеси по объему ТМОУ. На практике это означает, что фазовое равновесие наступает, когда процессы сорбции и десорбции влаги в газе приходят в равновесное состояние. Это достигается при полностью насыщенном состоянии парогазовой смеси. Модель фазового равновесия смеси реальных влажных газов связывает основные характеристики термодинамической системы – температуру, давление и компонентный состав фаз.

Математическая модель фазового равновесия смеси реальных газов «азот–водяной пар» описывается уравнением [1], полученным в ходе выполнения настоящей работы на основе вириального разложения Харрисона с учетом особенностей описываемой задачи:

$$\ln \left\{ \frac{x_{wm} p}{e(T) [1 - k_G p (1 - x_{wm})]} \right\} = \frac{g(T, p)}{RT} + \sum_{i=1}^{i=2} A_i(x_{wm}) \frac{1}{i} \left[\frac{p}{RT} \right]^i + \sum_{i=1}^{i=2} D_i(x_{wm}) \frac{1}{i} \left[\frac{e(T)}{RT} \right]^i + \dots, \quad (1)$$

где p - давление газа; x_{wm} - молярная доля воды; $e(T)$ - парциальное давление насыщенного водяного пара при температуре T ; k_G – коэффициент растворимости азота в воде (коэффициент Генри); $g(T, p)$ – функция, учитывающая изменение химического потенциала фаз; $A_i(x_{wm})$, $D_i(x_{wm})$ – коэффициенты вириального разложения, зависящие от x_{wm} .

В общем случае $A_i = A_i(B, C, x_{wm})$, $D_i = D_i(B, C, x_{wm})$, где $B = \{B_{NN}, B_{ww}, B_{Nw}\}$ – вторые вириальные коэффициенты азота, водяного пара и смешанный вириальный коэффициент; $C = \{C_{NNN}, C_{www}, C_{NNw}, C_{Nww}\}$ – третьи вириальные коэффициенты. В частности, $D_1 = B_{ww}$, где B_{ww} – второй вириальный коэффициент паров воды, учитывающий столкновения двух молекул воды. Вириальные коэффициенты B , C зависят только от температуры и представлены степенными рядами по T и её другими функциями. Парциальное давление насыщенного водяного пара $e(T)$ также является известной функцией температуры. Динамические генераторы влажного газа создают поток газа с молярной долей влаги x_w , определяемой условиями насыщения

p_n, T_n . В дальнейшем при изменении параметров потока до p, T без разбавления, молярная доля влаги в нём не изменяется, если изменения p, T не приводят к конденсации и поток стационарен. Требуемые значения ТТР T_d в потоке газа создаются изменением в допустимых пределах его параметров p, T и/или изменением условий насыщения p_n, T_n . В общем случае ТТР T_d на выходе генератора (в камере калибруемого гигрометра) рассчитывается согласно уравнению (1), решаемому относительно $T_c = T_d$ при давлении в камере калибруемого гигрометра p_c и известной молярной доле влаги:

$$x_{wm}(p_c, T_d) = x_{wm}(p_n, T_n), \quad (2)$$

Для генератора, реализующего метод фазового равновесия, ТТР принимается равной температуре насыщения. Это верно для статических генераторов, для динамических генераторов необходимо учитывать имеющийся перепад давления между устройством насыщения и местом установки калибруемого (поверяемого) гигрометра. Учитывая, что $x_w(p, T) = \frac{e_w(T) f(p, T)}{p}$,

из (2) ТТР можно определить через парциальное давление насыщенного водяного пара:

$$e(t_d) = \frac{e(t_n) f_n(p_n, t_n) p_c}{p_n f_c(p_c, t_d)} \quad (3)$$

где: $e(t_d)$ - парциальное давление насыщенного газа в камере калибруемого гигрометра, $e(t_n)$ - парциальное давление влажного газа в устройстве насыщения, $f(p, t)$ - коэффициент, учитывающий неидеальность газа, t - температура газа, выраженная в градусах Цельсия, индексы n и c относятся к параметрам смеси в насытителе и камере калибруемого гигрометра соответственно.

Для реализации фазового равновесия был выполнен расчет тепло-массообменных устройств разрабатываемых генераторов.

При прохождении рабочего газа через ТМОУ сепараторного или сатураторного типов, в которых процессы фазового перехода осуществляются на охлаждаемой стенке или на плоской поверхности раздела фаз, происходит конвективный теплообмен (переход водяного пара, содержащегося во влажном газе в жидкость или лед и обратно). Изменение агрегатного состояния водяного пара происходит при постоянной температуре и характеризуется выделением (при конденсации) или поглощением (при испарении) теплоты фазового перехода. Процесс теплообмена можно описать из известного уравнения теплового баланса при фазовых превращениях вещества:

$$Q = G \cdot r = \alpha \cdot \Delta T \cdot S \quad (4)$$

где Q - тепловой поток от пара к стенке, Вт; G - массовый расход влаги, кг/с; r - удельная теплота фазового перехода, Дж/кг; α - коэффициент теплоотдачи при конденсации или испарении, Вт/(м²·К); S - площадь поверхности теплообмена, м²; ΔT - температурный перепад на границе раздела фаз, (К).

Расчет теплоотдачи сведён к определению коэффициента теплоотдачи (α), т.к., входящие в уравнение теплового баланса скрытая удельная теплота парообразования (r) и температура насыщения при данном давлении (T_n) – величины, принимаемые по справочным данным.

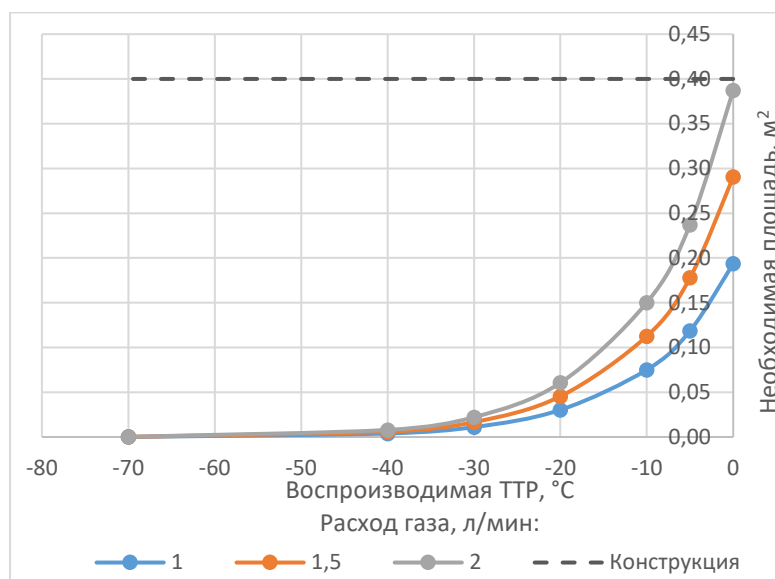


Рисунок 1 – Зависимость необходимой площади тепло-массообмена от воспроизводимой ТТР при разном расходе рабочего газа

На основе уравнения теплового баланса была обоснована необходимая площадь поверхности теплообмена (S), обеспечившая достижение фазового равновесия при расходе влажного газа ($G_{об.}$) в рабочем диапазоне воспроизводимых ТТР (рисунок 1).

Площадь теплообмена должна быть достаточна для обеспечения предполагаемого минимального градиента температуры «ТМОУ - слой конденсата» (ΔT). С другой

стороны, площадь теплообмена ограничена ростом градиентов температуры внутри самого устройства.

На основе уравнения теплового баланса были выведены математические выражения, для расчёта необходимой площади поверхности тепло-массообмена ТМОУ, обеспечивающей достижение фазового равновесия, и расчёта необходимой толщины слоя льда (h) на поверхности тепло-массообмена сатуратора достаточное для работы генератора в течение времени между регламентными работами (t):

$$S = \frac{G_{об.} Cr}{\alpha \Delta T}; \quad (5)$$

$$h = \frac{\Delta C G_{об.} t}{\rho S}, \quad (6)$$

где ρ - плотность льда, кг/м³.

Для насыщения газа жидкой фазой воды или углеводородов автором использованы сатураторы барботажного типа (сатураторы-барботеры). В таких ТМОУ насыщение происходит путём пропускания газа через слой жидкости в виде отдельных пузырьков, образующихся при прохождении газа через отверстия малого радиуса, и насыщением газа жидкостью, испаряющейся внутрь пузыря. Процесс истечения пузырей в жидкую среду зависит от поверхностного натяжения жидкости (σ), плотности жидкости и газа ($\rho_{ж}$) и ($\rho_{г}$), которые, в свою очередь зависят от температуры. Отрыв пузырька происходит в момент, когда уравняются подъёмная сила и сила поверхностного натяжения у отверстия. Достигнув отрывного радиуса, пузырёк всплывает под

действием подъёмной силы. Скорость всплытия пузырька определялась через гидродинамические характеристики системы газ-жидкость:

$$(\rho_z + \xi \rho_{жс}) V \frac{dU}{dt} + U \frac{dm}{dt} - g(\rho_{жс} - \rho_z) V + \zeta \rho_{жс} \frac{\Phi}{2} U^2 = 0, \quad (7)$$

где m – масса пузырька, кг; U – скорость движения пузырька в жидкости, м/с; ξ – коэффициент присоединённой массы; ζ – коэффициент сопротивления: $\zeta \sim \frac{g(\rho_{жс} - \rho_z) V^{1/3}}{\rho_{жс} U^2}$;

Φ – миделево сечение - сечение, перпендикулярное направлению движения (для малых пузырей, имеющих шарообразную форму: $\Phi = \frac{3V}{4b}$; $V = \frac{4}{3} \pi b^2 c$); V – объём пузырька, м³; b – радиус сечения пузырька, перпендикулярного направлению движения, м; c – радиус сечения пузырька, параллельного направлению движения, м.

Время, необходимое для насыщения пузырька газа t_n , оценивалось по изменению массы пузырька (параметр $\frac{dm}{dt}$ в (7)). С учетом того, что масса пузырька в процессе всплытия может изменяться лишь за счет испарившихся паров воды, из закона изменения концентрации паров воды в пузырьке [6Л], решая относительно t , время насыщения пузырька влагой было определено из соотношения:

$$t_n = \ln \left[\frac{m(t) - m_m}{A_1 B_1} \right] \left(-\frac{R^2}{16 \beta_1 D_{12}} \right) \quad (8)$$

где $m(t)$ – концентрация влаги в пузырьке в данный момент времени; m_m – концентрация насыщения; D_{12} – коэффициент диффузии паров воды в данный газ, см²/с; R – радиус пузырька, см; ξ – коэффициент присоединённой массы жидкости; A_1 , B_1 , β_1 – первые члены ряда решения уравнения диффузии.

Функционально метод фазового равновесия при воспроизведении ТТР аналогичен и для воспроизведения ТКУ. При давлении в измерительной камере (камере измерителя ТКУ) p_c , равном давлению в устройстве насыщения p_n , ТКУ (T_k) будет численно равна температуре насыщения T_n . В общем случае, температура ТКУ определялась соотношением:

$$T_k = T_n + \Delta T_{nc} \quad (9)$$

где ΔT_{nc} – поправка, учитывающая изменение температуры конденсации из-за перепада давления ($\Delta p = p_n - p_c$) между устройством насыщения генератора и камерой измерителя ТКУ, подключенному к выходу генератора.

Для известного однокомпонентного углеводорода эта поправка была учтена на основе уравнения состояния Пенга-Робинсона [7Л, 8Л], описывающего поведение углеводородных смесей, путем решения его для p_c и p_n :

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2}; \quad (10)$$

$$a = a_0 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}; \quad b = b_0 \frac{RT_c}{p_c}; \quad a_0 = 0,45724; \quad b_0 = 0,07780;$$

$$\alpha = \left[1 + \left(0,37464 + 1,54226\varpi - 0,26992\varpi^2 \right) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2,$$

где p – давление в системе в состоянии равновесия; R – универсальная газовая постоянная; T – температура конденсации; V – объем одного моля вещества; T_c , p_c – критические температура и давление; ϖ – ацентрический фактор.

Поправка ΔT_{nc} при давлении, близком к атмосферному, определяется выражением:

$$\Delta T_n = \left(\begin{array}{l} 0,138694358 + 0,1227640892 \cdot 10^{-2} \cdot T_n + 0,4145627555 \cdot 10^{-6} \cdot T_n^2 - \\ -0,7610867581 \cdot 10^{-7} \cdot T_n^3 + 1,805688854 \cdot 10^{-10} \cdot T_n^4 + \\ + 0,64683664 \cdot 10^{-13} \cdot T_n^5 \end{array} \right) \cdot \frac{\Delta p}{P_n} \quad (11)$$

где Δp – перепад давления между последней ступенью насыщения ТМОУ (P_n) и измерительной камерой поверяемого СИ.

Неопределённость расчета поправки по формуле (11) не превысила 0,03 % [9Л].

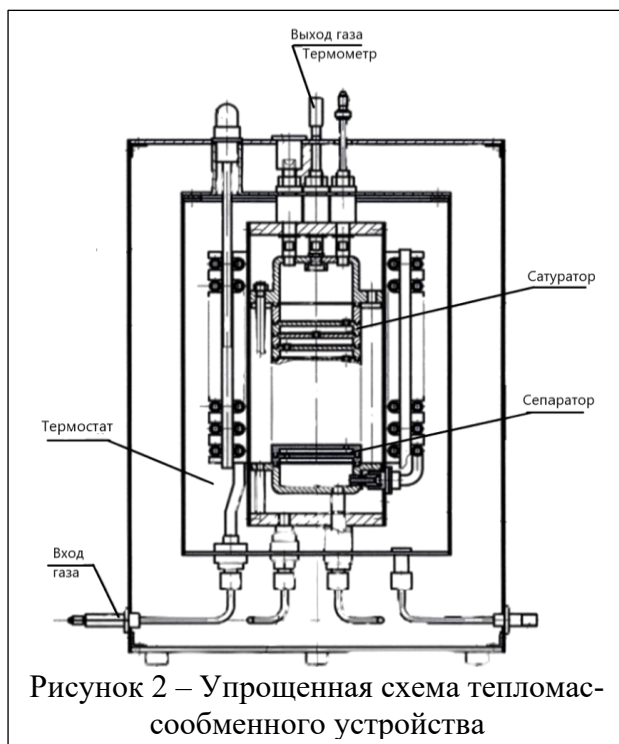
При перепаде давления 1 кПа (расход газа более 0,5 л/мин), значение поправки к температуре конденсации углеводородной смеси относительно измеряемой температуры термостатирования составляет от 0,06 °С до 0,18 °С (при температуре насыщения минус 60 °С и плюс 30 °С соответственно). При перепаде 5 кПа (расход газа более 5 л/мин) – от 0,28 °С до 0,88 °С.

В качестве рабочего газа в ТМОУ может использоваться как азот, так и углеводородные газы, что позволяет полностью моделировать условия эксплуатации СИ и проводить различные исследования, направленные на уточнение эмпирических соотношений, применяемых при расчёте значений ТТР и ТКУ и передаче единиц величин методом косвенных измерений.

Во второй главе описана предложенная конструкция разработанного генератора влажного газа, реализующего метод фазового равновесия при воспроизведении ТТР, обеспечивающая возможность расширения диапазона воспроизведения существующего ГПЭ в область сверхнизких значений температуры точки росы/иней до минус 120 °С. Изложены обоснования и исследования технических и конструкторских решений, положенных в основу конструкции эталонного генератора ТТР, его метрологические характеристики и методика передачи единицы ТТР [2, 3].

Влажный газ приводится в состояние фазового равновесия в ТМОУ генератора влажного газа. В известных конструкциях это осуществлялось одним из двух способов, которые использовались отдельно: либо конденсацией излишней влаги из газа на стенках устройства при его охлаждении до требуемой температуры точки росы (это устройства сепараторного типа), либо насы-

щением газа влагой при прохождении его над поверхностью льда или через столб воды в устройствах сатураторного типа. Оба способа имеют ряд одинаковых источников неопределенности при получении насыщенного газа, однако, один и тот же источник неопределенности для разного типа устройств дает противоположный (по знаку) вклад. Наличие такой связи послужило основой для объединения этих процессов в одном устройстве. Для решения задачи минимизации возможных недоконденсации или недонасыщения и снижения температурных градиентов от эффекта насыщения/конденсации автором впервые было предложено и экспериментально исследовано ТМОУ комбинированного типа с последовательно расположенными сепаратором и сатуратором, объединенными в моноблок [12]. Упрощенная схема предложенного ТМОУ приведена на рисунке 2. ТМОУ представляет собой двухконтурный низкотемпературный воздушный термостат, охлаждаемый парами жидкого азота, во втором контуре которого размещены сепаратор и совмещенный с ним сатуратор. На вход ТМОУ (в первый контур термостата) подается от блока подготовки рабочий газ, ТТР которого не менее чем на $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ превышает температуру термостатирования. В первом контуре ТМОУ происходит понижение температуры рабочего газа до близкой к температуре термостатирования. Затем газ поступает во второй контур термостата, в котором размещены сепаратор и совмещенный с ним сатуратор. В сепараторе происходит конденсация излишней влаги из рабочего газа (ТТР рабочего газа доводится до температуры сепаратора T_1), далее газ поступает в сатуратор, где увлажняется над поверхностью льда (ТТР доводится до температуры сатуратора T_2). Разница температур T_1 и T_2 имеет место из-за последовательного расположения сепаратора и сатуратора относительно потока хладагента (паров жидкого азота).



Разница температур минимизируется по мере достижения системой «сепаратор-сатуратор-рабочий газ» состояния термодинамического равновесия. За ТТР газа на выходе ТМОУ принимается температура сатуратора, измеряемая термометром, изолированным от корпуса ТМОУ и омываемым потоком газа. ТМОУ имеет пассивную теплоизоляцию корпуса и активную изоляцию от внешних теплопритоков за счет их уноса потоком отработавших паров жидкого азота.

Конструктивные параметры ТМОУ, обеспечивающие требуемые метрологические характеристики разрабатываемого генератора ТТР, выбраны с учётом теоретических расчётов, выполненных в первой главе диссертации.

Исследование метрологических характеристик эталонного генератора ТТР

Стандартная неопределённость по типу А при воспроизведении ТТР определялась по 15 измерениям, выполненным гигрометром-компаратором точки росы из состава ГЭТ -151, и не

превысила 0,03 °С. С учетом проведенного анализа существенности вклада источников неопределенности, при оценке неопределённости по типу В учтены:

- 1) эффект объёмной кристаллизации водяного пара в смеси и эффект уноса конденсированного слоя с поверхности конденсации сепаратора/сатуратора;
- 2) неполнота насыщения/конденсации смеси;
- 3) нестабильность влажности и расхода парогазовой смеси на входе в ТМОУ;
- 4) неопределённость измерений и нестабильностью поддержания температуры и давления в ТМОУ;
- 5) неопределённость справочных данных парциального давления насыщенных паров над поверхностью воды/льда и коэффициентов, учитывающих неидеальность парогазовой смеси [10Л, 11Л].

Влияния первых трёх составляющих неопределенности воспроизводимой ТТР оценивался косвенно по изменению показаний контрольного гигрометра, подключённого к выходу эталонного генератора, при ступенчатом увеличении расхода газа через ТМОУ. Изменений воспроизводимых значений ТТР не наблюдалось при изменении расхода газа вплоть до 3 л/мин.

Неопределенность по типу В для ТТР рассчитывалась исходя из выражения (3) с помощью программного обеспечения (ПО) ГЭТ-151 и составила 0,05 °С для ТТР минус 120 °С и 0,045 °С для ТТР 0 °С. ПО было проверено (апробировано) при выполнении международных сличений ССТ-К6 «Ключевые сличения эталонов влажности по температуре точки росы/иней от минус 50 °С до +20 °С» [12Л]. Суммарная стандартная неопределённость составила 0,06 °С для ТТР минус 120 °С и 0,02 °С для ТТР 0 °С.

Также проверка правильности принятых решений проведена путем сличения разработанного генератора с генераторами из состава ГЭТ 151 в общих для них диапазонах воспроизведения. Результаты сличений показали, что отклонения характеристик разработанного генератора от генераторов из состава ГЭТ 151 не превышают значения погрешности примененного гигрометра-компаратора $\pm 0,05$ °С (рисунок 3).

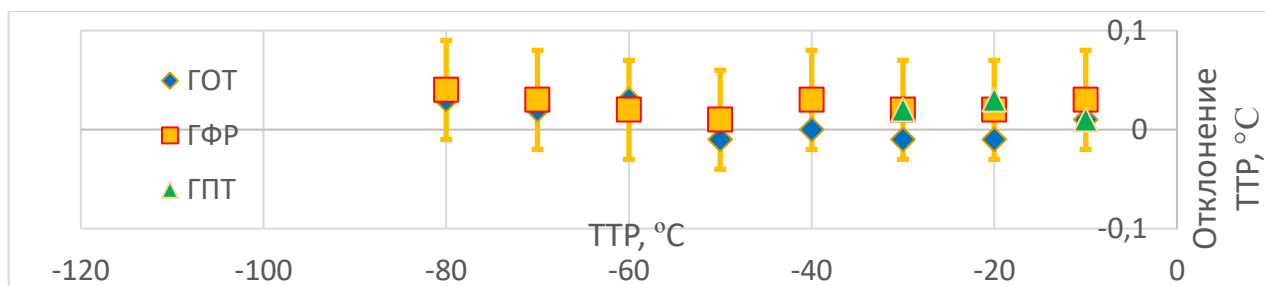


Рисунок 3 – Сличение разработанного генератора с ГЭТ 151

ГФР – разработанный генератор, ГОТ, ГПТ – генераторы из состава ГЭТ 151.

В третьей главе описана конструкция эталонного генератора ТТР и ТКУ, реализующего метод фазового равновесия в диапазоне температур от минус 60 до плюс 30 °С и диапазоне давлений от атмосферного до 30 МПа. В состав разработанного эталонного генератора ТТР и ТКУ высокого давления входят: генератор ТТР на область положительных температур термостатирования

(генератор «ТТР+»); генератор ТТР на область отрицательных температур термостатирования (генератор «ТТР-»); два генератора ТКУ (генератор «ТКУ+» и генератор «ТКУ-») и пульт управления эталонными генераторами ТТР и ТКУ высокого давления (рисунок 4). В качестве ТМОУ для генератора «ТТР-» применён сепаратор, погружаемый в жидкостный термостат. Для генератора «ТТР+» и для генераторов «ТКУ+» и «ТКУ-» во всём диапазоне температуры термостатирования применены сатураторы-барботеры [5].



Рисунок 4 - Эталонный генератор ТТР и ТКУ высокого давления

Процессы в ТМОУ сепараторного и сатураторного типов аналогичны рассмотренным ранее во второй главе. Конструкция основных узлов генераторов (сепараторов и сатураторов) различна для генераторов ТТР и генераторов ТКУ и учитывает особенности процессов насыщения-конденсации газа при высоких давлениях и физические свойства рабочих газов. Сепаратор генератора «ТТР-» помещается в жидкостный термостат.

Конструкция сепаратора аналогична тарельчатому сепаратору низкотемпературного генератора ТТР, рассмотренному в главе 2. Конструктивное отличие сепараторов заключается в прочности корпуса, выдерживающем давление газа до 30 МПа. Расчёты на прочность выполнены в соответствии с требованиями ГОСТ 34233.1-2017 и ГОСТ Р 54522-2011. Расчет цилиндрических обечаек, днищ, фланцев, крышек выполнен с коэффициентом запаса прочности 1,5 (в соответствии с ГОСТ Р 52857.1—2007 «Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчёта на прочность. Общие требования»). Снижение скорости тепло-массообменных процессов в сепараторе при высоких давлениях скомпенсировано увеличением площади поверхности тепло-массообмена.

В качестве устройства насыщения газа жидкой фазой воды или углеводорода для генератора «ТТР+» и генераторов «ТКУ+» и «ТКУ-» разработаны сатураторы барботажного типа [5]. Для определения основных параметров тепло-массообменного устройства выполнены исследования времени насыщения пузыря (6) и скорости его всплытия. При заданной степени насыщения ($m(\xi, t) - m_m$) минимальный путь пузырька газа в насыщающей жидкости зависит от его радиуса. При высоких давлениях рабочей среды для обеспечения полного насыщения пузырька газа в жидкости потребовалось значительно увеличить путь пузырька в жидкости и уменьшить его диаметр. Анализ классических насытител с дроссельными отверстиями для формирования газовых пузырьков показал, что применение их даже при эффективности насыщения 90 % не представляется возможным из-за большого отрывного диаметра (значительного объёма насыщаемого газа в пузырьке). В связи с этим, для уменьшения диаметра пузырька газа и увеличения эффективной площади их образования автором был предложен и исследован способ насыщения, осно-

ванный на образовании и последующем дроблении пузырьков при прохождении газа через кристаллическое мелкодисперсное вещество, помещённое в сатуратор с насыщающей жидкостью. Однако, в объеме такого насытителя при граничных условиях создается существенный градиент температуры, не позволяющий достигнуть значений неопределённости воспроизведения, предполагаемой при разработке. Для минимизации градиента температуры автором предложено модифицировать барботажный способ насыщения путём использования каскадной схемы [5], в которой после каскада с высокопроизводительным насыщением при прохождении через мелкодисперсное кристаллическое вещество, добавляется каскад с барботажными камерами, обладающими высокой теплопроводностью поверхности и высокой теплопередачей. Во втором каскаде барботажные камеры чередуются с камерами, свободными от насыщающей жидкости, в которых насыщаемый газ перемешивается и происходит интенсивный теплообмен с поверхностями камеры, хорошо передающими температуру от термостата.

На рисунке 5 представлены результаты исследования зависимости перепада температуры внутри насытителя 1-го каскада (зелёная кривая) и 2-го каскада: для двухкамерного (оранжевая кривая) и трехкамерного (красная кривая) исполнений от температуры насыщения. Из графика видно, что заданный перепад температуры обеспечивается трехкамерным насытителем второго каскада. Для различных насыщающих жидкостей был определён максимальный путь, который должен пройти пузырёк в жидкости с учетом основных влияющих факторов. Сатураторы генератора ТКУ могут запитываться сухим газом, либо газом с известной ТТР от генератора ТТР, создающего газовый поток, имитирующий реальный природный газ (наличие влаги и углеводородов).

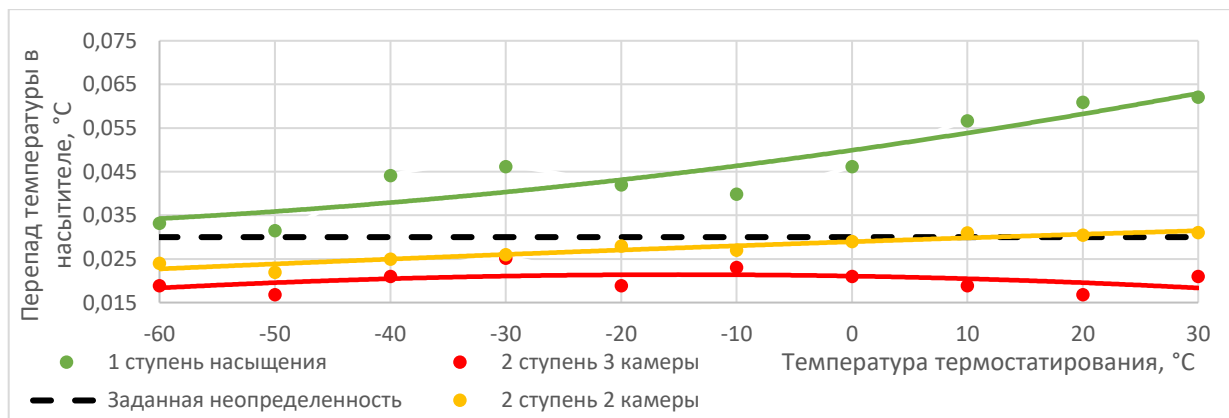


Рисунок 5 – Перепад температуры в каскадном насытителе

Конструктивные параметры сатураторов и сепараторов, обеспечивающих требуемые метрологические характеристики разработанного генератора ТТР и ТКУ при высоких давлениях, определены с учётом теоретических расчётов, приведённых в первой главе.

Исследование метрологических характеристик эталонного генератора ТТР и ТКУ

Расчет неопределенности воспроизводимой ТТР для разработанного эталонного генератора производился по аналогии с расчетом для низкотемпературного генератора, рассмотренного выше. Источники неопределенности при воспроизведении единицы ТКУ по физической сути

аналогичны источникам неопределенности для ТТР, рассмотренным в главе 2. С учетом проведенного анализа существенности вклада источников неопределенности, неопределённость эталонного генератора при воспроизведении ТКУ (δT_k) оценена по формуле:

$$\delta T_k = \sqrt{\delta T_p^2 + \delta T_t^2 + \delta T_f^2 + \delta T_{нас}^2}, \quad (12)$$

где: δT_p – составляющая неопределенности, обусловленная погрешностью измерения перепада давления между устройством насыщения и измерителем, °С;

δT_t – составляющая неопределенности, обусловленная погрешностью измерения и нестабильностью температуры, °С;

δT_f – составляющая неопределенности, обусловленная неопределенностью поправки к температуре конденсации за счет перепада давления (неопределенность формулы), °С;

$\delta T_{нас}$ – составляющая неопределенности, обусловленная степенью достижения состояния насыщения, °С.

Составляющая неопределённости $\delta T_{нас}$ оценивалась косвенно по изменению показаний контрольных гигрометра ТТР и измерителя ТКУ. При изменении расхода рабочего газа вплоть до предельного значения 5 л/мин значимых изменений ТТР и ТКУ не выявлено (рисунок 6).

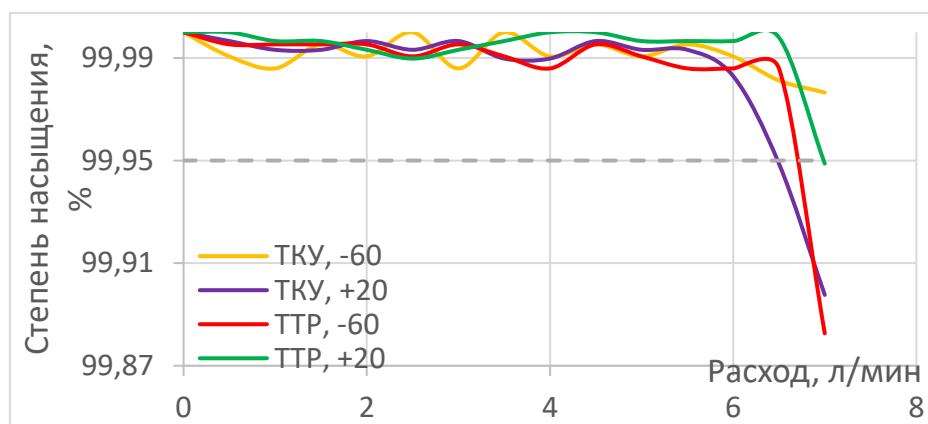


Рисунок 6 – Зависимость степени насыщения от расхода парогазовой смеси

Предельные расчетные значения неопределенности по типу В воспроизведения ТТР и ТКУ во всем диапазоне ТТР и ТКУ и во всем диапазоне рабочих давлений газа составили 0,04 °С и 0,08 °С соответственно. Неопределенность по типу А воспроизведения ТТР и ТКУ не превысила 0,03 °С. Предельные расчетные значения суммарной стандартной неопределенности во всем диапазоне воспроизведения ТТР и ТКУ и во всем диапазоне рабочих давлений газа не превысили 0,06 °С и 0,09 °С соответственно.

Исследования генератора показали, что предложенная конструкция обеспечивает насыщенное состояние газа в генераторе при расходе газа до 5 л/мин, что достаточно для передачи единиц ТТР и ТКУ средствам измерений.

Учитывая, что эталонный генератор с такими характеристиками разработан впервые, для подтверждения правильности решений, принятых при разработке, проведены его сличения с генераторами из состава ГЭТ 151, отличающимися принципом действия, в общих для них диапазонах давлений рабочего газа (рисунок 7). Исследования показали, что расхождения ТТР, воспроизводимой генераторами, не превышают $0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$.

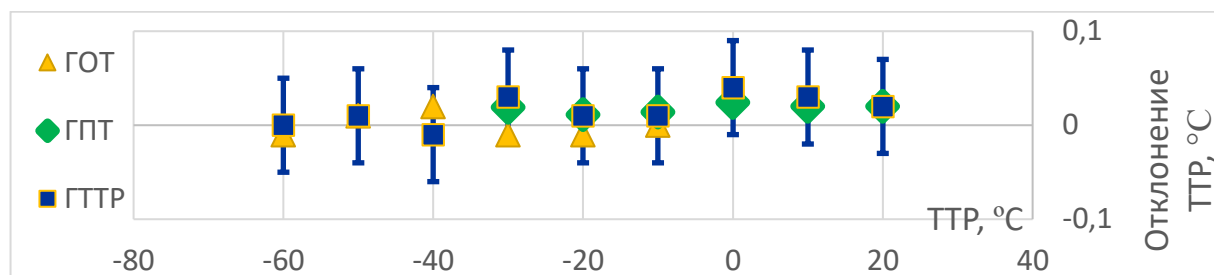


Рисунок 7 – Сличение генераторов ТТР и ТКУ высокого давления с ГЭТ 151 в общей области воспроизведения ТТР ($P=2,2\text{ МПа}$). ГТТР – разработанный генератор, ГОТ, ГПТ – генераторы из состава ГЭТ 151

В четвертой главе представлен разработанный автором метод расширения диапазона ГЭТ 151 (без изменения конструкции эталонных генераторов), в котором воспроизводится и передается с оцененной неопределенностью единица относительной влажности.

Изначально реализованный в ГЭТ 151 метод воспроизведения относительной влажности – метод двух давлений имеет ограниченный диапазон воспроизведения. Ограничение диапазона снизу вызвано значительным увеличением давления в системе генератора. Так при приближении воспроизводимой относительной влажности к 1 % перепад давлений в системе генератора должен превышать 10 МПа, тогда как существующие генераторы конструктивно ограничены давлением в 2 МПа (рисунок 10). Достижение требуемой неопределенности воспроизводимой относительной влажности становится невозможным из-за увеличения вкладов дроссельного эффекта, эффекта насыщения и неопределенности повышающих коэффициентов

При воспроизведении значений относительной влажности близких к 100 % перепад давлений в пневматической системе генератора стремится к 0. Например, при воспроизведении значений 99 %, перепад должен составлять менее 1 кПа, что уже недостаточно для реализации необходимого расхода газа в системе. Увеличение проходных сечений газового тракта генератора не дает существенного увеличения расхода при значениях близких к 100 %, но значительно увеличивает время переходных процессов в генераторе (рисунок 8).

Возможное применение метода двух температур также имеет ряд ограничений. Помимо увеличения неопределенности измерений за счет температурных составляющих, этот метод не реализует воспроизведение относительной влажности во всем необходимом диапазоне температур. Предложенная автором комбинация методов двух давлений и двух температур позволила, при сохранении всех достоинств метода двух давлений в основной части диапазона воспроизведения, расширить его границы до предельных за счет некоторого увеличения неопределенности воспроизведения.

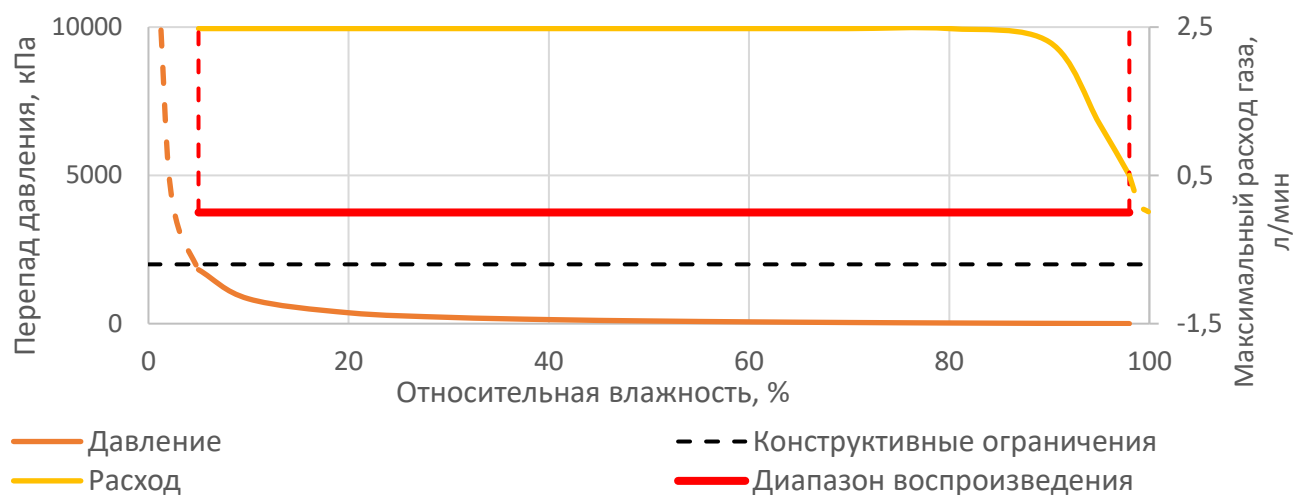


Рисунок 8 – Зависимость перепада давления и расхода газа в генераторе, реализующем метод двух давлений, от воспроизводимого значения относительной влажности.

Физическая суть предложенного комбинированного метода состоит в неизменности молярной доли влаги в объединённой газовой системе двух применяемых эталонных генераторов на всём протяжении по газовому тракту. При этом, относительная влажность этого газа по газовому тракту изменяется и зависит от перепада давления и температуры. Если в рабочей камере генератора влажного газа (генератор 1) задать какое-либо значение относительной влажности при определённых температуре и давлении, а затем этот газ изобарически направить в рабочую камеру другого генератора (генератор 2), термостатированную при другой температуре, то, в зависимости от температуры газа в генераторе 2, относительная влажность либо уменьшится, либо увеличится в соответствии с методом двух температур. Применение двух эталонных генераторов из состава ГЭТ 151 в изменённом алгоритме приготовления газовой смеси позволило получить относительную влажность в рабочей камере второго (по ходу движения газа) генератора со значениями, близкими к 0 % и 100 %.

С целью практического опробования комбинированного метода автором были выполнены расчеты и разработаны процедуры передачи единиц величин влажности этим методом, что позволило расширить диапазон относительной влажности, в котором передаётся единица от ГПЭ, от 0 % до 5 % и от 98 % до 100 %. Суммарная стандартная неопределенность передачи единицы относительной влажности, при реализации комбинированного метода – от 0,1 % до 0,3 %.

Результаты выполненной работы отражены в утверждённых методиках калибровки МК 06-04-2024 «Генераторы влажного газа и температуры конденсации углеводородов. Методика калибровки» и МК 06-05-2024 «Гигрометры и измерители температуры конденсации углеводородов. Методика калибровки». Результаты работы позволили расширить область аккредитации Восточно-Сибирского филиала ФГУП ВНИИФТРИ на выполнение поверки и испытаний СИ относительной влажности газов.

Для проверки правильности принятых технических решений проведено воспроизведение относительной влажности одними и теми же генераторами из состава ГЭТ 151 методом двух давлений и комбинированным методом при значениях, близких к границам общего диапазона воспроизведения этими методами (рисунок 9). Расхождения значений относительной влажности, воспроизводимых различными методами, не превышают СКО применяемых гигрометров-компараторов, что подтверждает адекватность принятых решений. Результаты исследований показали, что применение комбинированного метода воспроизведения позволяет расширить диапазон относительной влажности, в котором ГПЭ передаёт единицу, не изменяя состав и конструкцию входящих в него генераторов.

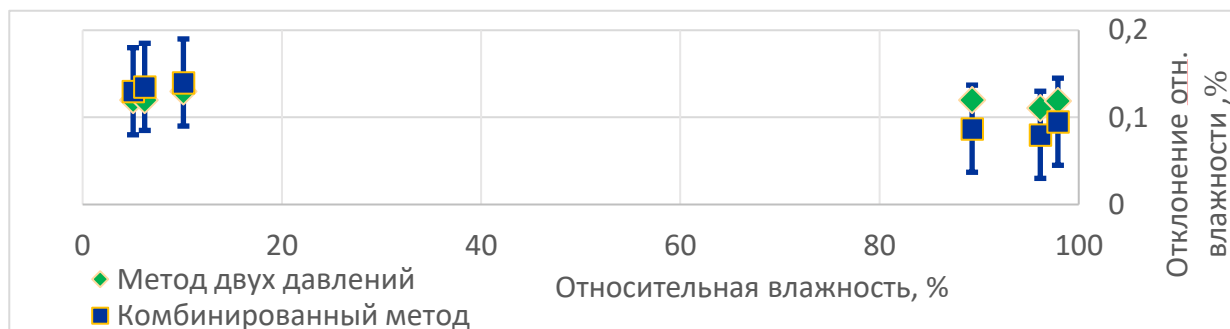


Рисунок 9 – Расхождение воспроизводимых значений относительной влажности при реализации комбинированного метода и метода двух давлений

Разработка государственной поверочной схемы

Созданные при выполнении работы средства и предложенные методы измерений стали основой новой Государственной поверочной схемы для средств измерений влажности газов и температуры конденсации углеводородов (ГПС). Выполненные работы впервые обеспечили и позволили ввести в ГПС цепь метрологической прослеживаемости результатов измерений СИ температуры конденсации углеводородов к ГЭТ 151. В ГПС впервые детально проработана цепь метрологической прослеживаемости результатов измерений СИ влажности газов к ГЭТ 151-2020 методом косвенных измерений при передаче единиц влажности путем их взаимного пересчета, что позволило сократить расходы поверочных лабораторий на приобретение и содержание эталонов каждой единицы величин влажности. Метод косвенных измерений позволил расширить диапазон значений величин, в котором передаются единицы от имеющихся эталонов поверяемым СИ. В ГПС предусмотрена возможность проведения поверки с использованием данных о нестабильности метрологических характеристик СИ и с применением защитной полосы по Рекомендации МИ 3620-2019 «ГСИ. Методика выбора способа и параметров поверки СИ с использованием данных о нестабильности МХ СИ», что позволило в обоснованных случаях снизить требования к запасу по точности применяемых при поверке эталонов.

Разработанная Государственная поверочная схема для средств измерений влажности газов и температуры конденсации углеводородов утверждена приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15.12.2021 г. № 2885 и приказом от 21.11.2023 г. № 2415.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным итогом проведенных исследований является обеспечение метрологической прослеживаемости измерений ТТР и ТКУ к первичному эталону. В диссертации получены следующие основные результаты:

а) Проведен анализ существующих методов воспроизведения ТТР и ТКУ и предложен к реализации метод фазового равновесия, как прямой метод, позволяющий воспроизводить значения ТТР и ТКУ с наименьшей неопределенностью в требуемом диапазоне давлений.

б) Создан эталонный генератор ТТР, реализующий метод фазового равновесия в области низких значений ТТР. Конструктивно снижены возможные эффекты недоконденсации/ недонасыщения газа влагой и снижены температурные градиенты в тепло-массообменном устройстве генератора за счет дополнения узла конденсации влаги из газа узлом донасыщения газа и их объединением в моноблок. Это позволило воспроизводить ТТР в диапазоне до минус 120 °С с суммарной стандартной неопределенностью не более 0,06 °С.

в) Созданы эталонные генераторы ТТР и ТКУ, реализующие метод фазового равновесия при высоких давлениях газа. Достигнута высокая степень насыщения газа влагой (более 99,95 %) за счет: многоступенчатого процесса насыщения (для генераторов ТКУ и генератора ТТР в области положительных температур термостатирования); многосекционной конструкции узла насыщения (для генератора ТТР в области отрицательных температур термостатирования). Это позволило вести воспроизведение ТТР и ТКУ в области высоких давлений рабочей среды с суммарной стандартной неопределенностью не более 0,06 °С и 0,09 °С соответственно.

г) Проведены исследования метрологических и технических характеристик разработанных эталонных генераторов. Впервые в мире воспроизведено значение ТТР минус 120 °С с суммарной стандартной неопределенностью 0,06 °С. Диапазоны воспроизведения ТТР и ТКУ эталонными генераторами при давлении рабочего газа до 30 МПа составили от минус 60 до плюс 30 °С. Суммарная стандартная неопределенность составила: 0,06 °С – при воспроизведении ТТР; 0,09 °С – для ТКУ.

д) Разработан метод, позволяющий расширить диапазон относительной влажности, в котором воспроизводится и передается единица, до предельных значений (0 % и 100 %) без изменения конструкции эталонных генераторов из состава ГЭТ 151.

е) Результаты выполненной работы позволили создать Государственную поверочную схему для средств измерений температуры конденсации углеводородов, устранить пробелы в прослеживаемости СИ ТТР и обеспечить прослеживаемость СИ ТКУ.

ж) В результате выполненной работы в состав ГЭТ 151 введен комплекс оборудования, позволяющий выполнить международные сличения национальных эталонов в ранее неохваченных диапазонах воспроизведения ТТР и, в случае разработки другими государствами соответствующих национальных эталонов, в широком диапазоне воспроизведения ТКУ. Это служит основой расширения списка СМС строк Российской Федерации.

Таким образом, поставленная цель исследований – обеспечение метрологической прослеживаемости для СИ величин влажности газов и температуры конденсации углеводородов – достигнута, предложена совокупность новых научно обоснованных технических и технологических решений, обеспечивающих метрологическую прослеживаемость результатов измерений средств измерений величин влажности газов и температуры конденсации углеводородов к Государственному первичному эталону, что имеет существенное значение для развития гигрометрии в Российской Федерации.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

В научных журналах и изданиях, рекомендуемых ВАК:

1. Винге А.Ф., Винге М.А., Егоров В.Н., Подмурная О.А. Государственный первичный эталон единиц относительной влажности газов, молярной (объемной) доли влаги, температуры точки росы/иней ГЭТ 151-2014. Измерительная техника. 2016. № 7. С. 3-8.
Переводная версия: Vinge A.F., Vinge M.A., Egorov V.N., Podmurnaya O.A. National primary standard for the units of relative humidity of gases, molar (volume) fraction of moisture, and dew/frost point temperature, GET 151-2014. Measurement Techniques. 2016. Т. 59. № 7. С. 1-8.
2. Анашко А.А., Винге А.Ф., Винге М.А., Морозов С.А. Метрологические возможности государственного первичного эталона единиц относительной влажности газов, молярной (объемной) доли влаги, температуры точки росы/иней ГЭТ 151-2014. Измерительная техника. 2017. № 2. С. 3-6.
Переводная версия: Anashko A.A., Vinge A.F., Vinge M.A., Morozov S.A. Metrological capabilities of the national primary standard for the units of relative humidity of gases, molar (volume) fraction of moisture, and temperature of the dew/frost point, GET 151-2014. Measurement Techniques. 2017. Т. 60. № 2. С. 103.
3. Винге М. А., Винге А.Ф., Морозов С.А, Скрыбиков Н.П. Информационно-измерительный комплекс передачи размера единиц влажности газов в режиме удаленного доступа. Альманах современной метрологии. 2017. № 12. С. 74 – 80.
4. Анашко А.А., Винге А.Ф., Винге М.А., Морозов С.А. Содержание, применение и перспективы развития Государственного первичного эталона единиц относительной влажности газов, молярной (объемной) доли влаги, температуры точки росы/иней ГЭТ 151 -2014. Альманах современной метрологии. 2017. № 12. С. 81 – 91.
5. Винге М.А., Морозов С.А. Государственный первичный эталон единиц относительной влажности газов, молярной (объемной) доли влаги, температуры точки росы/иней, температуры конденсации углеводородов ГЭТ 151-2020. Измерительная техника. 2022. № 10. С. 3-10.
Переводная версия: Vinge M.A., Morozov S.A. State primary standard of relative humidity of gases, molar (volume) fraction of moisture, dew/frost point temperature, hydrocarbon condensation temperature units GET 151-2020. Measurement Techniques. 2023. Т. 65. № 10. С. 703-711.

Патенты РФ:

6. Генератор влажного газа: Патент на полезную модель RU 189 336 U1, /Анашко А.А., Винге А.Ф., Винге М.А., Морозов С.А.; заявл. 27.12.2018 г., опубл. 21.05.2019 г., Бюл. № 15.

В других журналах и изданиях:

7. A.K. Zhumagali and M.A. Vinge. Bilateral key comparisons of dew point temperature standards of national metrological institutes. - Metrologia 2025 62 Tech. Suppl. 03002.
8. Винге М.А. Совершенствование ГЭТ 151-2010 в целях расширения диапазона температуры точки росы. В книге: Метрология в XXI веке. Доклады научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и специалистов. ФГУП «ВНИИФТРИ». 2014. С. 141-148.
9. Винге М.А., Лазовик И.Н., Морозов С.А. Новые приборно-измерительные комплексы в области гигрометрии. В книге: Метрология в XXI веке. Доклады научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и специалистов. ФГУП «ВНИИФТРИ». 2014.
10. Винге М. А., Лазовик И. Н. Совершенствование ГЭТ 151–2010 в целях расширения диапазона температуры точки росы // Метрология–2014. Тез. докл. междунар. науч.-практ. конф. Минск: Бел-ГИМ. 2014.
11. Vinge M.A Improvement of GET 151-2010 in order to extended the dew point temperature range. Доклад на рабочей группе. 27-е заседание Консультативного комитета по термометрии (Consultative Committee for Thermometry (CCT)) Международного бюро мер и весов (BIPM). Париж. 19-23 мая 2014 г.
12. Винге М.А. Совершенствование ГЭТ 151-2010 в целях расширения диапазона температуры точки росы. Доклад на Всерос. н-пр. конф. «Состояние и перспективы

метрологического обеспечения измерений влажности газов в Российской Федерации». Иркутская обл., п. Листвянка. 12 -15 августа 2014 г.

13. Винге М.А., Гивойно В.С., Селезнев С.В. Новые приборно-измерительные комплексы в области гигрометрии. Доклад на Всероссийской научно-практической конференции «Состояние и перспективы метрологического обеспечения измерений влажности газов в Российской Федерации». Иркутская обл., п. Листвянка. 12-15 августа 2014 г.
14. Подмурная О.А., Винге М.А. Государственный первичный эталон единиц относительной влажности газов, молярной (объемной) доли влаги, температуры точки росы/иней ГЭТ 151-2014. В книге: Российская Метрологическая Энциклопедия. В двух томах. Под редакцией В.В. Окрепилова. Санкт-Петербург, 2015. С. 369-370.
15. Винге М.А. Метрологическое обеспечение измерений величин влажности газов. Состояние и перспективные направления развития эталонной базы. Доклад на заседании Международного делового конгресса IBC, МО. г. Дедовск. 28-30 ноября 2017 г.
16. Винге М.А. Измерение влажности газов в РФ. Состояние, проблемы, перспективы. Обзорный доклад на заседании технического комитета ТК 1.10 КОOMET в рамках VIII Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. г. Якутск. 3-7 июля 2018 г.

Справочная литература

- 1Л Мамонтов Г. М. Разработка и исследование эталонного комплекса на основе метода фазового равновесия для воспроизведения и передачи размера единицы влагосодержания в чистых газах. Дис. на соиск. учён. степ. канд. тех. наук. Санкт-Петербург, 2002.
- 2Л Прокопов С.В., Бабушкин Л.А. Влияние давления газа на измерение точки росы сорбционно-ёмкостными датчиками. Ж. «Газовая промышленность». № 9. 2019. С. 36-41.
- 3Л Деревягин А.М., Степанов А.Р., Селезнев С.В., Агальцов А.Г., Михайлов Ю.В. Экспериментальный стенд для исследования точности измерений точек росы природного газа по водной фазе и тяжелым углеводородам. Научно-технический сборник №1.— Москва, 2004.
- 4Л Technical Report GERG PC1 / Project 1.64 – Installation, calibration and validation guidelines for online hydrocarbon dew point analyzers. Open Grid Europe, Germany, 2014.
- 5Л C. J. Cowper; Analysis of treated natural gas for dewpoint determination; Advantica gas quality symposium, Loughbrough, 2002.
- 6Л Кутателадзе С.С., Накоряков В.Е. Тепломассообмен и волны в газожидкостных системах. – Нс. «НАУКА», 1984.
- 6Л Peng D.Y., Robinson D.B. A new two-constant equation of state // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976. V. 15. P. 59-64.
- 8Л В.И. Фаловский, А.С. Хорошев, В.Г. Шахов. Современный подход к моделированию фазовых превращений углеводородных систем с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, т. 13, №4, 2011.
- 9Л Донских Б.Д., Истомин В.А. Степанов С.А. Экспериментальное исследование равновесного содержания паров воды в метане при температурах от 233,15 до 293,15 К и давлениях до 12,5 МПа. Ж. «Газовая промышленность». № 10. 2021. С. 72-80.
- 10Л Sonntag D. Important new values of the physical constants of 1986, vapor pressure formulations based on the ITS-90, and psychrometric formulae // Zeitschrift für Meteorologie. 1990. N. 40(5). P. 340–344.
- 11Л Goff J.A., Gratch S. Thermodynamic Properties of Moist Air. Trans. Am. Soc. Heating Ventilating Engineers/ 51, 125 (1945) (4 том).
- 12Л Bell S., Stevens M., Abe H., Benyon R., Bosma R., Fernicola V., Heinonen M., Huang P., Kitano H., Li Z., Nielsen J., Ochi N., Podmurnaya O. A., Scace G., Smorgon D., Vicente T., Vinge A. F., Wang L., Yi H. Final report to the CCT on key comparison CCT-K6 – Comparison of local realizations of dew-point temperature scales in the range -50 °C to +20 °C. NPL. London.