

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ И РАДИОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ»

На правах рукописи



Винге Михаил Александрович

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

2.2.10 – Метрология и метрологическое обеспечение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Швыдун Владимир Владимирович

Иркутск - 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ТЕКУЩЕГО СОСТОЯНИЯ В ОБЛАСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ТТР И ТКУ. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ И ПЕРЕДАЧИ ЕДИНИЦ ВЕЛИЧИН	12
1.1 Существующий парк СИ и эталонов ТТР и ТКУ в Российской Федерации.....	12
1.2 Анализ методов, лежащих в основе работы эталонов ТТР и ТКУ.....	16
1.3 Математическая модель фазового равновесия.....	22
ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭТАЛОННОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГЕНЕРАТОРА ТТР.....	48
2.1 Конструкция низкотемпературного генератора ТТР.....	48
2.2 Исследование метрологических характеристик низкотемпературного генератора ТТР.....	55
2.3 Расчет неопределенности воспроизведения единицы ТТР	61
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ЭТАЛОННОГО ГЕНЕРАТОРА ТТР И ТКУ ДЛЯ ШИРОКИХ ДИАПАЗОНОВ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР	68
3.1 Конструкция эталонного генератора ТТР и ТКУ	68
3.2 Исследование метрологических характеристик эталонного генератора ТТР и ТКУ.....	78
3.3 Расчет неопределенности воспроизведения единиц ТТР и ТКУ	93
ГЛАВА 4 МЕТОД РАСШИРЕНИЯ ДИАПАЗОНА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ ГЭТ 151. РАЗРАБОТКА ГОСУДАРСТВЕННОЙ ПОВЕРОЧНОЙ СХЕМЫ ..	101
4.1 Метод расширения диапазона относительной влажности ГЭТ 151.....	101
4.2 Разработка государственной поверочной схемы	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	107
ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	110
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	117
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	122

ВВЕДЕНИЕ

Знание влажности газов, характеристики состава вещества, указывающей на содержание в нем влаги [1], необходимо в различных областях жизнедеятельности человека. Содержание водяного пара в воздухе пытались определять уже в конце XV - начале XVI вв. В 1480 г. Леонардо да Винчи построил первый гигрометр. Развитие промышленности на протяжении последнего столетия привело к необходимости определять влажность не только воздуха, но и технических газов. Начали проводиться фундаментальные исследования характеристик влажного азота, водорода, углекислого газа, природного газа [2-7], результаты которых направлены на увеличение точности измерений величин, характеризующих влажность газов, и расширение диапазонов влияющих величин (температура, давление исследуемого газа). Потребность в измерении величин влажности газов продиктовала создание эталонов и разработку методов передачи единиц влажности газов. Происходит развитие «теоретической гигрометрии», систематизация и стандартизация терминов и понятий, появляется ряд обзорных монографий [8-10]. Основоположниками таких исследований являются Дж. А. Гофф, Д. Зонтаг, Л.П. Харрисон. В отечественную гигрометрию в те годы большой вклад внес Марк Берлинер. Сейчас в отечественной и зарубежной практике для описания влажности газов применяются несколько основных величин: молярное (массовое, объемное) отношение смеси, молярная (массовая, объемная) доля влаги, массовая (молярная) концентрация водяного пара, температура точки росы/ инея, относительная влажность [1, 11], тогда как общее число величин, характеризующих влажность газов, насчитывает 16 наименований [1]. Величины, характеризующие влажность газов, взаимосвязаны, однако их взаимный пересчет сопряжен зачастую с большими трудностями и с потерей точности (необходимость учета неидеальности газа, применение недостаточно точных эмпирических соотношений и т.п.). Поэтому для создания системы обеспечения единства измерений в области гигрометрии необходимо обеспечить воспроизведение единицы каждой величины с необходимой наивысшей точностью в соответствии с ее определением. Для каждой из величин влажности (или наиболее востребованных) должны быть созданы свой эталон и своя система метрологической прослеживаемости. Такой подход позволяет уточнить пересчетные соотношения и некоторые справочные данные с оцененной неопределенностью.

Целенаправленные работы по обеспечению единства измерений влажности газов в Российской Федерации были начаты в 70-х годах прошлого века на базе Восточно-Сибирского филиала ФГУП «ВНИИФТРИ». Было предложено создать единый эталонный комплекс в области гигрометрии, состоящий из эталонных установок, каждая из которых будет воспроизводить единицы наиболее востребованных величин влажности газов первичным методом [12-16]. На первом этапе реализации этого подхода был создан и аттестован Государственный первичный эталон

наиболее востребованной к тому времени единицы относительной влажности газов ГЭТ 151-86 [17], в состав которого вошли два эталонных генератора влажного газа, реализующие метод двух давлений [1] при воспроизведении единицы. На втором этапе на базе этих же эталонных генераторов был аттестован ГЭТ 151-2010 [18, 19], обеспечивающий, в дополнение к относительной влажности, воспроизведение других единиц: температуры точки росы/инея (далее – ТТР) и молярной (объемной) доли влаги. Диапазон ТТР, в котором воспроизводилась единица, был ограничен минимальным значением минус 79 °С. Ограничение было обусловлено достижимым значением (минус 60 °С) температуры термостатирования устройства насыщения генератора, входящего в состав ГЭТ 151-2010. Понижение температуры термостатирования было ограничено конструктивными особенностями устройства насыщения, не позволяющими вести эффективное насыщение газа влагой при более низких температурах. Диапазон воспроизведения ТТР государственного первичного эталона (далее – ГПЭ) был недостаточным для обеспечения единства измерений, эксплуатируемых в Российской Федерации средств измерений (далее – СИ) ТТР в таких областях производства как:

- микроэлектроника и нанотехнологии (требуемая ТТР от минус 110 °С до плюс 50 °С);
- авиационная, космическая и специальная техника (требуемая ТТР от минус 110 °С до плюс 20 °С);
- производство чистых газов и смесей (требуемая ТТР от минус 120 °С до минус 80 °С);
- процессы осушки (требуемая ТТР от минус 110 °С до плюс 20 °С) и др.

Таким образом, *актуальной задачей* являлось обеспечение единства измерений температуры точки росы/инея газов в диапазоне от минус 79 °С до минус 120 °С. На решение данной задачи была направлена работа, представленная в предлагаемой диссертации. При непосредственном участии автора, как ответственного исполнителя, был создан эталонный генератор ТТР в диапазоне значений от минус 120 °С до 0 °С, который впоследствии вошел в состав ГПЭ единиц влажности газов (ГЭТ 151-2014) [20-22, 23, 24].

Кроме того, в РФ в обеспечении единства измерений в области гигрометрии, все острее проявлялась *актуальная задача исследования*, связанная с тем, что все СИ влажности газов поверялись (калибровались, градуировались) с применением рабочего газа азота или воздуха при сравнительно низком давлении (до 2 МПа), что было связано с конструкцией узлов насыщения генераторов, входящих в состав ГПЭ [25, 26]. Эксплуатация же этих СИ производится и на других газах, и в более широком диапазоне давления. Так, измерение ТТР природного газа выполняется при давлении до 25 МПа с тенденцией к увеличению. Сравнительные испытания СИ ТТР углеводородных газов, в основе работы которых лежат разные физические принципы, и которые поверены с применением азота или воздуха, на реальном природном газе давали результаты измерений, расхождение которых в несколько раз превышало нормированные погрешности этих

СИ [27]. Решение задачи обеспечения единства измерений ТТР для технических и природных газов в широком диапазоне давления является востребованной и *актуальной задачей исследований*. Под руководством и при непосредственном участии автора были разработаны эталонные генераторы ТТР углеводородных газов с диапазоном измерений ТТР от минус 60 °С до плюс 30 °С при рабочем давлении до 30 МПа, которые впоследствии вошли в состав государственного первичного эталона единиц относительной влажности газов, молярной (объемной) доли влаги, температуры точки росы/иней, температуры конденсации углеводородов (ГЭТ 151-2020) [28, 29].

Говоря о природном газе, следует обозначить еще одну *актуальную задачу*, связанную с обеспечением единства измерений характеристик, определяющих его качество как продукта. Учитывая большое значение газовой промышленности в экономике РФ и необходимость повышения конкурентоспособности и качества ее продукции на внутреннем и международном рынке, ужесточаются требования к технологиям добычи, транспорта и переработки природного газа. Это достигается повышением точности измерения характеристик природного газа, в частности, таких как температура точки росы по водной компоненте (ТТР) и температура точки росы по углеводородам (температура конденсации углеводородов, далее – ТКУ) [30]. В Российской Федерации к моменту начала работ, представленных в диссертации, не было утвержденных эталонов и государственной поверочной схемы для СИ ТКУ. Поверка (калибровка) СИ ТКУ осуществлялась по частной методике, основанной на использовании справочных данных зависимости температуры конденсации пропана от его давления [31]. СИ ТКУ, поверенные в соответствии с этой методикой, не всегда подтверждали свои характеристики при работе на реальных природных газах (расхождение в показаниях СИ ТКУ разных типов достигали 15 °С) [32, 33]. Кроме того, погрешность СИ ТКУ, поверенных с применением табличной зависимости температуры конденсации пропана от его давления, была ограничена неопределенностью этой методики ($\pm 0,5$ °С) и не могла быть менее $\pm 1,0$ °С. Условия и процесс измерений СИ ТКУ при поверке отличалась от условий и процесса измерений в реальной эксплуатации. Все это привело к необходимости разработки эталонов и государственной поверочной схемы для СИ ТКУ и являлось востребованной и *актуальной задачей*. Под руководством и при непосредственном участии автора были разработаны эталонные генераторы ТКУ с диапазоном воспроизведения от минус 60 °С до плюс 30 °С при рабочем давлении до 30 МПа, которые впоследствии вошли в состав государственного первичного эталона единиц относительной влажности газов, молярной (объемной) доли влаги, температуры точки росы/иней, температуры конденсации углеводородов (ГЭТ 151-2020) [28, 34].

Актуальным также является расширение диапазона передачи единицы относительной влажности от ГПЭ. Диапазон воспроизведения относительной влажности ГПЭ составлял от 5 % до 98 %, что было ограничено конструктивными особенностями узлов насыщения ГПЭ и применяемым методом воспроизведения единицы. Для современных эталонов и СИ требовалось

обеспечение единства измерений относительной влажности и метрологической прослеживаемости в полном диапазоне (от 0 % до 100 %). Под руководством и при непосредственном участии автора был разработан алгоритм расширения диапазона воспроизведения ГПЭ без изменения его состава, путем комбинации различных методов воспроизведения относительной влажности.

Таким образом, существовали следующие **актуальные задачи**:

- обеспечение единства измерений температуры точки росы/иней газов в диапазоне от минус 120 °С до минус 79 °С;
- обеспечение единства измерений температуры точки росы/иней и температуры конденсации углеводородов в диапазоне от минус 60 °С до плюс 30 °С при давлении рабочего газа от атмосферного до 30 МПа;
- расширение диапазона передачи относительной влажности от ГПЭ до предельных значений (0 % и 100 %).

Диссертация направлена на решение указанных задач.

Цели и задачи работы:

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 их прослеживаемость 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 государственной поверочной схемы (далее - 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.

Объект исследования:

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

Предмет исследования:

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

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.

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 средств измерений температуры конденсации углеводородов к Государственному первичному эталону 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.

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 относительной влажности (до предельных значений 0 % и 100 %), в котором передаётся единица от ГПЭ за счёт реализации комбинированного метода воспроизведения единицы.

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 °С) позволяет воспроизводить ТТР и ТКУ в диапазоне значений от минус 60 °С до плюс 30 °С при давлении газа от атмосферного до 30 МПа с суммарной стандартной неопределённостью не более 0,06 °С и 0,09 °С соответственно.
3. Реализация комбинированного метода воспроизведения относительной влажности за счёт 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 %.

Степень достоверности и апробация работы:

Диссертация является результатом обобщения работ, выполненных автором, отраженных 18 публикациях, из которых 4 статьи опубликованы в журналах, индексируемых в WoS и Scopus, 5 – публикаций в изданиях, рекомендуемых перечнем ВАК, изложенных в ряде отчетов о НИОКР в период с 2012 по 2022 гг.

Основные научные положения диссертационной работы были доложены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях, в том числе: на 27-м заседании Консультативного комитета по термометрии (Consultative Committee for Thermometry (CCT)) Международного бюро мер и весов (BIPM), Париж, 19-23 мая 2014 г.; на международной практической конференции «Метрология-2014», Минск, БелГИМ, 2014 г.; 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.; на II-ой научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и специалистов «Метрология в XXI веке», Менделеево, 20 марта 2014 г. (два доклада); на семинаре «Решения в области промышленной автоматизации, проектирования и оснащения метрологических лабораторий», г. Иркутск, 5 апреля 2016 г.; на заседании Международного делового конгресса IBC, МО, г. Дедовск, 28-30 ноября 2017 г.; на заседании ТК 1.10 КООМЕТ в рамках VIII Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата, г. Якутск, 3-7 июля 2018 г.; на заседании ТК 1.10 «Термометрия и теплофизика» 27 – 29 августа 2019 г.

Зарегистрирован патент РФ на полезную модель № 189336 от 21 мая 2019.

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 КООМЕТ [35].

Реализация и внедрение результатов исследований:

- а) Разработанные генераторы введены в состав ГЭТ 151 (Приказ Росстандарта № 124 от 29 января 2015 года, приказ Росстандарта № 863 от 06 мая 2020 года об утверждении ГЭТ 151);
- б) Утверждена разработанная Государственная поверочная схема (Приказ Росстандарта № 2885 от 15 декабря 2021 об утверждении ГПС, приказ Росстандарта № 2415 от 11 ноября 2023 об утверждении ГПС);
- в) Результаты работы применены в серийно выпускаемом генераторе влажного газа эталонном «Сарма», ГР № 77256-20 (Акт внедрения от 21 июля 2025 года, ФБУ «Нижегородский ЦСМ»);
- г) Результаты работы применены в эксплуатируемом в Восточно-Сибирском филиале ФГУП «ВНИИФТРИ» генераторе влажного газа высокого давления «МСВД» (Акт внедрения от 10 июля 2024 года, Восточно-Сибирский филиал ФГУП «ВНИИФТРИ»);
- д) Результаты работы применены при испытаниях в целях утверждения типа средств измерений относительной влажности (Акт внедрения от 29.07.2025, ООО НПК «МИКРОФОР»).

Авторство:

Автор выполнял функции руководителя и ответственного исполнителя работ, результаты которых составили основу диссертационной работы:

– по договору № 120-52 от 13 марта 2012 г. о предоставлении субсидий на безвозмездной и безвозвратной основе на возмещение затрат, связанных с осуществлением мероприятий в области обеспечения единства измерений (разработка и совершенствование государственных первичных эталонов единиц величин и государственных эталонов единиц величин), лот № 1.6.38 «Совершенствование государственного первичного эталона единиц влажности газов ГЭТ 151-2010»;

– по дополнительному соглашению от 6 марта 2018 г. № 172-11-004/3к о предоставлении субсидий из федерального бюджета организациям на осуществление расходов в области обеспечения единства измерений «Разработка, совершенствование, содержание государственных первичных эталонов единиц величин, а также разработка и совершенствование государственных первичных референтных методик (методов) измерений» в части совершенствования ГЭТ 151-2014» (2017-2019 гг.);

– по разработке государственной поверочной схемы для средств измерений влажности газов и температуры конденсации углеводородов, в соответствии с Программой поэтапных работ по разработке, пересмотру и утверждению государственных поверочных схем, разработанной по поручению Управления метрологии Росстандарта от 01.06.2020 г. № 8527-ДС/04 (2020 - 2021 гг.).

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.

Работы, выполненные под руководством автора и в соавторстве с сотрудниками Восточно-Сибирского филиала ФГУП «ВНИИФТРИ»:

- разработка конструкторской документации эталонных генераторов;
- разработка программного обеспечения эталонных генераторов и ГЭТ 151 в целом;
- исследования метрологических характеристик эталонных генераторов.

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.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ТЕКУЩЕГО СОСТОЯНИЯ В ОБЛАСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ТТР И ТКУ. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ И ПЕРЕДАЧИ ЕДИНИЦ ВЕЛИЧИН

1.1 Существующий парк СИ и эталонов ТТР и ТКУ в Российской Федерации

В Российской Федерации число утвержденных типов средств измерений величин влажности и ТКУ насчитывает более 420 гигрометров, анализаторов влажности, измерителей температуры конденсации углеводородов (измерителей и анализаторов точки росы по водной фазе и точки росы по углеводородам, первичных преобразователей и более четырех десятков генераторов влажного газа, применяемых в качестве эталонов [36]. Общее число средств измерений влажности газов в России составляет более миллиона штук при ежегодном выпуске около 50 тыс. шт. В таблице 1 рассмотрены задачи, при решении которых актуально измерение ТТР и ТКУ, а также требуемые диапазоны допустимых погрешностей измерений этих величин для решения практических задач промышленности и других отраслей.

Таблица 1 – Востребованные характеристики СИ ТТР и ТКУ

Сфера производственной деятельности	Решаемые задачи	Требуемые значения характеристик измеряемых величин
Добыча, транспорт и переработка природного газа	- предотвращение конденсата, образования гидратов и, как следствие, исключение аварийных ситуаций на газопроводах; - замедление коррозии трубопроводов; - оптимизация расхода реагентов, используемых для предотвращения конденсации; - оптимизация затрат на осушку газа и замену катализаторов; - определение состава газа и доведение его до кондиции при коммерческих поставках	- ТТР (-120 ÷ +30) °С с погрешностью (0,5 ÷ 3,0) °С; - ТКУ (-60 ÷ +30) °С с погрешностью (1 ÷ 3) °С; - давление газа до 25,0 МПа и более при температуре (-50 ÷ +30) °С
Гидрометеорология	-измерение влажности атмосферы наземными и бортовыми приборами (радиозондами) в целях прогноза погоды, в том числе своевременного предупреждения о стихийных бедствиях	- ТТР (-60 ÷ +35) °С с погрешностью (1 ÷ 5) °С
Газовая промышленность. Производство	- контроль содержания влаги в качестве примеси в чистых газах и газовых смесях	- ТТР (-120 ÷ -60) °С с погрешностью (0,5 ÷ 3,0) °С
Энергетика, включая атомную	- контроль утечки теплоносителя (воды) в замкнутых контурах охлаждения атомных реакторов	- ТТР (-80 ÷ +35) °С с погрешностью (0,5 ÷ 3,0) °С

Продолжение таблицы 1

Сфера производственной деятельности	Решаемые задачи	Требуемые значения характеристик измеряемых величин
	- контроль влажности рабочей среды в различных помещениях	
Процессы осушки	- осушка газа в пневмосистемах для исключения отказов и аварий из-за коррозии и замерзания; - осушка инертных газов для сварочного производства; - производство чистых газов; - оптимизация затрат на осушку газа	- ТТР (-110 ÷ +20) °С с погрешностью (3 ÷ 5) °С
Микроэлектроника и нанотехнологии	- контроль остаточных газов (в т.ч. водяного пара) в вакуумных технологических установках; - контроль осушки инертных газов, заполняющих герметичные корпуса ИЭТ, для исключения деградации характеристик под воздействием остаточной влаги	- ТТР (-110 ÷ +50) °С с погрешностью (3 ÷ 10) °С
Авиационная, космическая и специальная техника	- жизнеобеспечение в космических аппаратах, скафандрах, подводных лодках, других замкнутых рабочих помещениях; - контроль технологических газов в различных пневмосистемах; - дистанционное зондирование состава атмосфер планет; - исключение конденсата на элементах оптических систем космического базирования	- ТТР (-120 ÷ +50) °С с погрешностью (3 ÷ 10) °С

В России наиболее широко представлены СИ, выпускаемые ООО «НПП ОКБА» (г. Ангарск); ООО «НПФ «Вымпел» (г. Саратов); ООО «НПО «Вымпел» (г. Дедовск), ООО «НПК «Микрофор» (г. Зеленоград); АО «Практик-НЦ» (г. Зеленоград); ООО «НПП «Элемер» (г. Зеленоград), Michell Instruments Ltd (Великобритания); GE (США); Rotronic AG (Швейцария), MBW Calibration AG (Швейцария); Testo AG (Германия); Ametek (США); Vaisala Oyj (Финляндия).

В Приложении 1 в качестве примера приведены утвержденные и наиболее распространенные в Российской Федерации СИ ТТР воздуха и нейтральных газов, СИ ТТР природного и технических газов и СИ ТКУ, их основные метрологические характеристики и фирмы-производители. В Приложении 2 приведены наиболее распространенные эталоны единиц ТТР и ТКУ, эксплуатируемые в Российской Федерации, их основные метрологические характеристики, род рабочего (поверочного газа), предприятия-производители, а также особенности передачи им единиц от вышестоящих эталонов.

Обобщенные характеристики (по Приложениям 1 и 2) эксплуатируемых в России СИ и эталонов ТТР, прослеживаемых к ГПЭ в соответствии с государственной поверочной схемой по ГОСТ 8.547-2009 [37], к началу выполнения настоящей работы, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Обобщенные характеристики СИ и эталонов ТТР

Характеристика	Рабочие СИ ТТР	Эталон единицы ТТР
Род газа	воздух, азот, природный и технические газы	чистые воздух, азот и другие нейтральные и инертные газы;
Диапазон измерений ТТР*	от -100 °С до +85 °С	от -79 (-100)** °С до +90 °С
Абсолютная погрешность	от $\pm 0,2$ °С до ± 3 °С	от $\pm 0,1$ °С до $\pm 1,5$ °С
Диапазон давления газа	от атмосферного до 25 МПа	от атмосферного до 2 МПа
Диапазон температуры газа	от -60 °С до +80 °С	от -60 °С до +90 °С
*Нижний диапазон измерений СИ ТТР ограничен диапазоном существовавших в РФ эталонов единицы ** Не обеспечена прослеживаемость к ГПЭ		

Обобщенные характеристики (по Приложениям 1 и 2) эксплуатируемых в России СИ и эталонов ТКУ, к началу выполнения настоящей работы, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Обобщенные характеристики СИ и эталонов ТКУ

Характеристика	СИ ТКУ	Эталон ТКУ
Род газа	Природный газ сложного состава	Аттестованных эталонов ТКУ не было. ГПС для СИ ТКУ не было.
Диапазон измерений ТКУ	от -30 °С* до +30 °С	от -40 °С до $T_{окр. среды}$ **
Абсолютная погрешность	от $\pm 1,0$ °С до ± 3 °С	$\pm 0,5$ °С**
Диапазон давления газа	от атмосферного до 25 МПа	от атмосферного до 10 МПа**
Диапазон температуры газа	от -50 °С до +30 °С	нормальные условия**
* Оценка метрологических характеристик СИ ТКУ ограничена достижимыми значениями ТКУ при реализации частных методик, основанных на использовании табличных данных зависимости температуры конденсации пропана от его давления [38]. ** Достижимые значения характеристик при реализации частных методик поверки.		

Сравнение характеристик эталонов и средств измерений ТТР и ТКУ показал, что уровень точности рабочих эталонов был достаточен для поверки современных гигрометров ТТР с нижней границей диапазона до минус 100 °С. Однако, в диапазоне измерений от минус 79 °С и ниже, результаты измерений не прослеживались к ГПЭ из-за ограниченного диапазона ГЭТ 151. При этом, поверка выполнялась только с применением в качестве рабочего газа азота или воздуха при давлении близком к атмосферному. Актуальной задачей оставалась поверка (калибровка) СИ ТТР при более низких ТТР и с применением поверочного газа, соответствующего рабочему газу гигрометра. Государственная поверочная схема для СИ ТКУ в РФ отсутствовала. Поверка СИ ТКУ осуществлялась по частным методикам, основанным на использовании табличных данных

зависимости температуры конденсации пропана от его давления [38]. СИ ТКУ, поверенные по этим методикам, не подтверждают свои характеристики в реальных условиях эксплуатации [32, 33]. Кроме того, характеристики СИ ТКУ, поверенных по этим методикам, ограничивались погрешностью методики ($\pm 0,5$ °C). Существовавшие на предприятиях РФ динамические генераторы ТТР и ТКУ [39] до утверждения ГПС для СИ ТКУ, применялись вне сферы государственного регулирования для калибровки СИ ТТР и технологического контроля характеристик СИ ТКУ при выпуске их из производства. В этих генераторах реализован метод фазового равновесия при воспроизведении ТКУ углеводородных газов в диапазоне от минус 30 °C до плюс 30 °C. Неопределённость воспроизводимой ими ТКУ оценивалась на уровне неопределённости табличных данных зависимости температуры конденсации пропана от его давления [38].

Парк СИ ТКУ в РФ представлен, в основном, импортной продукцией (GE, Ametek, Michell Instruments и др.). Сравнительные испытания большого числа представленных типов СИ ТКУ, проведенные ООО «НПО «Вымпел» совместно с ассоциацией GERG показали значительное (вплоть до 15 °C) расхождение показаний этих средств измерений [32].

Для обеспечения единства измерений ТКУ было предложено ввести в состав воспроизводимых ГЭТ 151 единиц величин и в ГПС единицу ТКУ. Данное направление работ было обсуждено и поддержано на заседании ТК 1.10 «Термометрия и теплофизика» КОOMET, проходившее 07 – 08 сентября 2016 в г. Бишкек, Кыргызская республика, а также было отражено в решении XVII Всероссийской НТК «Метрологическое обеспечение учета энергетических ресурсов», проходившей 21.07.2015 г. в г. Сочи. Свою заинтересованность в данной технологии высказали представители следующих групп предприятий:

- промышленные предприятия, занимающиеся транспортировкой и переработкой углеводородных газов (ООО «Эмерсон», группа компаний «Сахалин Энерджи»);
- предприятия - разработчики приборного оборудования в области гигрометрии углеводородных газов (ООО «НПФ «Вымпел», ООО «НПО «Вымпел», ОАО «Ангарское ОКБА»);
- государственные и ведомственные метрологические службы, занимающиеся поверкой СИ ТКУ.

На сегодняшний день ведущие европейские научные организации (NPL, Великобритания; PTB, Германия; европейская ассоциация GERG; OGE, Германия) ведут активные исследования с целью создания эталонных установок ТТР и ТКУ, позволяющих выполнять калибровку СИ в реальных условиях их эксплуатации. В настоящее время созданы экспериментальные установки. Итогом создания эталонных установок будет требование обязательной калибровки СИ ТКУ, установленных на контрактных узлах контроля качества газа, в том числе и в РФ. Создание эталонного генератора ТКУ и включение его в состав ГЭТ 151, внедрение государственной поверочной схемы позволят применить прямой метод измерений при поверке (калибровке) СИ

ТКУ, снизить погрешность существующего метода передачи единицы (основанного на первичной частной методике) в два раза и даст возможность:

- повысить достоверность контроля параметров природного газа высокого давления при его транспортировке и переработке; для определения качества и цены при коммерческих расчетах; для оптимального расхода осушителей газа;
- создать экспериментальную базу для получения государственных справочных данных о физических свойствах углеводородных газов в широком диапазоне давления и температуры, что уменьшит неопределенность взаимного пересчета величин влажности газа при оценке качества природного газа и контроля технологических процессов его транспортирования и переработки;
- повысить достоверность контроля параметров технологических газов при производстве чистых веществ и препаратов в химической промышленности, микроэлектронике, индустрии наносистем;
- проводить испытания с целью утверждения типа отечественных и зарубежных СИ ТКУ в условиях их реальной эксплуатации;
- повысить инвестиционную активность отечественных разработчиков СИ ТКУ в вопросах импортонезависимости;
- увеличить экономический эффект от эксплуатации первичного эталона ГЭТ 151.

Все это служит обоснованием необходимости разработки эталонных генераторов ТТР и ТКУ, обеспечивающих прямой метод измерений при передаче единиц в соответствии с их определением [1, 11, 30, 40], а условия измерений при поверке (калибровке) – в соответствии с условиями их эксплуатации. Необходимо расширение диапазона измерений ГПЭ единицы ТТР и диапазона давлений газа, а также номенклатуры рабочих газов, создание и включение в состав ГПЭ эталонного генератора ТКУ, разработка государственного первичного эталона и государственной поверочной схемы для СИ ТКУ.

1.2 Анализ методов, лежащих в основе работы эталонов ТТР и ТКУ

Существует несколько методов получения влажного газа со стабильными метрологическими характеристиками, применяемого при поверке (калибровке) СИ величин влажности [8-10]. В основу работы эталонных установок влажного газа, которые можно применить для поверки (калибровки) СИ ТТР, положены следующие методы:

- гравиметрический метод;
- метод фазового равновесия;
- метод двух давлений;
- метод двух температур;
- метод смешивания газовых потоков.

При воспроизведении ТКУ указанные методы также могут быть применены, но с учетом специфики и свойств природного газа, чем будет дополнен анализ каждого метода.

Гравиметрический метод [1] - метод измерения величин влажности, заключающийся в раздельном измерении массы влажного вещества и его сухой части либо выделенной влаги с последующим вычислением значения требуемой величины влажности. Гравиметрический метод реализуется в гравиметрическом гигрометре и является абсолютным при измерении концентрационных величин влажности – массовая концентрация, массовая доля, массовое отношение влаги и пр. Измерение других величин влажности (ТТР, относительная влажность) производится пересчетом с потерей точности. Гравиметрические системы весьма сложны в использовании и требуют продолжительных по времени измерений, в частности при работе с низкими уровнями влажности. По этой причине гравиметрические эталоны редко используются непосредственно для калибровки гигрометров. Их использование обычно ограничивается определением характеристик эталонных генераторов влажного газа в процессе их исследований [8, 41-46]. Сущность гравиметрического метода заключается в разделении влажного газа на два основных компонента – влагу и сухой газ, с последующим определением масс каждого из них. Измеряемую величину – массовое отношение влаги d , определяют как

$$d = \frac{m_w}{V_r \rho_r}, \quad (1.1)$$

где: m_w – масса водяного пара; V_r , ρ_r – соответственно объем и плотность абсолютно сухого газа при значениях температуры и давления на момент измерения.

Установка этого типа, впервые разработанная в NBS США [41], состоит из двух основных частей: системы поглощения влаги для определения ее массы и системы определения объема газа, прошедшего через систему поглощения. Система поглощения состоит из последовательно расположенных U-образных сосудов, заполненных сорбентом $Mg(ClO_4)_2$ и P_2O_5 . Масса водяного пара определяется взвешиванием по приращению массы сосудов с сорбентом до и после измерений. Система определения объема состоит из автоматически переключающихся термостатированных калиброванных по объему камер. Камеры предварительно вакуумируются. После заполнения первой камеры до определенного давления поток газа переключается на заполнение второй камеры, а первая при этом подготавливается к очередному заполнению путем вакуумирования. Массу сухого газа определяют по числу заполнений камер, с учетом температуры термостатирования камер и давления газа при заполнении. Гравиметрический гигрометр имеет большое число вспомогательных устройств (систему осушки газа для промывки пневмосистем, систему термостабилизации, систему пневмокоммутации). В дальнейшем конструкция усовершенствовалась в части методики измерения приращения массы сорбированной влаги и объема. Температура точки

росы определяется расчетным путем. Нижний диапазон ТТР ограничивается значением минус 75 °С при расширенной неопределенности ТТР 0,1 °С (при $k = 2$). Гравиметрический гигрометр измеряет среднее значение содержания влаги в газе в продолжении всего опыта. Пробы газа отбираются в течение достаточно длительных периодов времени, чтобы масса флюида, собираемая в блоке осушки, была достаточна для высокоточного взвешивания (0,6 – 1,0 г). Таким образом, по мере уменьшения влажности увеличивается продолжительность опыта. В области низких значений влажности этот метод чрезвычайно длителен и трудоёмок. Так, например, при измерении значения ТТР минус 55 °С (в единицах массовой доли влаги – 0,02 г/м³), время, необходимое для непрерывного отбора пробы для получения привеса блоков с сорбентом 0,7 г, составляет около 9 суток [46, 48].

Теоретически, гравиметрическому методу свойственна высокая точность [42, 43, 45, 46, 47-49]. На практике же, следует проводить измерения с большой тщательностью и уделять большое внимание точности измерений влияющих факторов. Определить ТТР гравиметрическим методом можно совместным решением уравнения (1.1) и уравнения:

$$(e_w \cdot f)_{p,T_d} = \left(\frac{V_w}{V_r + V_w} \cdot p \right)_{p,T}, \quad (1.2)$$

где: e_w – давление чистого насыщенного водяного пара; f – повышающий коэффициент влажного газа; V_w , V_r – соответственно парциальный объем насыщенного пара и сухого газа; p – давление газа; T , T_d – соответственно температура газа и температура точки росы/иней этого газа.

Значение температуры точки росы/иней T_d определяют при совместном решении уравнений (1.1) и (1.2) методом последовательных приближений при начальном значении $f(p, T) = 1$.

Применение гравиметрического метода для измерения температуры конденсации углеводородов (ТКУ) возможно с определенными конструктивными и методическими особенностями. Выделение жидкого флюида осуществляется путем конденсации при определенных температуре и давлении, при этом необходимо отделить водную фазу. При пересчете измеряемых концентрационных величин в ТКУ необходимо применять эмпирические данные. Если для ТТР пересчетные соотношения изучены с достаточно высокой точностью (хотя и в ограниченном диапазоне температур и давлений газа), то для ТКУ пересчет ведется по эмпирическим формулам, сильно зависящим от компонентного состава углеводородного газа. Неопределенность пересчета, указанная в нормативных документах ISO [50] достигает 0,5 °С. Это соответствует погрешности намного более простой методики определения ТКУ по справочным данным зависимости ТКУ

паров пропана от давления, применяемой в настоящее время при поверке (калибровке) СИ ТКУ. Гравиметрический метод перспективен именно для эталонных измерений массовой концентрации углеводородного флюида. В настоящее время за рубежом ведутся интенсивные работы по созданию таких эталонов [51]. Цель, преследуемая зарубежным сообществом при этом - измерение и приведение к нормируемому значению массовой концентрации углеводородов в калибровочном газе при настройке чувствительности измерителей ТКУ при выпуске их из производства.

В связи с вышеизложенным следует сделать выводы:

- применение гравиметрического метода при создании эталонных установок ТТР имеет ограничение по нижнему значению диапазона измерения (минус 75 °С) из-за длительности процесса измерения. Поскольку измеренные гравиметрическим эталоном значения ТТР усредняются за период измерений (может достигать нескольких суток), оценивать неопределенность калибруемых на нем СИ ТТР, имеющих нормируемый цикл измерения менее часа, не корректно. Кроме того, с понижением значений измеряемой ТТР, погрешность измерений возрастает из-за возрастающей неопределенности справочных данных;

- применение гравиметрического метода при создании эталонных установок ТКУ имеет ограничение по точности. Неопределенность этого метода сопоставима с неопределенностью существующих более простых, экспрессных и намного менее затратных методик.

Метод смешивания потоков сухого и влажного газа не является абсолютным и при расчёте воспроизводимых значений ТТР имеет ограничение диапазона в области низких значений из-за чувствительности измерителей объемного расхода газа. Воспроизводимость ТТР этим методом при значении минус 70 °С не может быть менее $\pm 0,5$ °С [44,47]. 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.

Метод двух давлений – метод воспроизведения заданной относительной влажности газа, заключающийся в его увлажнении до состояния насыщения при определенном повышенном давлении и последующем изотермическом понижении давления до рабочего давления в измерительной камере генератора (подключаемого проточного гигрометра) [1]. Метод применяется и для воспроизведения других величин влажности (в том числе ТТР) с понижением точности воспроизводимых значений [19,20]. Погрешность ТТР, воспроизводимой этим методом, возрастает при повышении давления газа и при отклонении температуры насыщения от нормальных условий за

счет неидеальности газа. Погрешность может быть уменьшена введением в расчет ТТР повышающих коэффициентов, однако, для температуры газа ниже минус 100 °С и давлении свыше 10 МПа нет стандартизованных в РФ справочных данных, что ограничивает применимость метода при воспроизведении сверхнизких температур точки росы/иней [52]. Кроме того, повышение давления рабочего газа при его насыщении ограничено конструктивно (при давлении выше 10,0 МПа конструкция генератора влажного газа становится чрезмерно громоздкой). Существующие эталоны, реализующие метод двух давлений в области отрицательных значений ТТР, не применяются для воспроизведения ТТР ниже минус 80 °С. Применение метода двух давлений для воспроизведения единицы ТКУ сталкивается с методической сложностью. При простой, на первый взгляд, зависимости ТКУ от давления, существенный вклад в неопределенность расчета ТКУ вносит отличие свойств реального газа разного состава от идеальной модели, для которой сформулирована эта зависимость. Вклад составляющей неопределенности при воспроизведении ТКУ методом двух давлений, связанной с неидеальностью влажного углеводородного газа в диапазоне рабочих давлений и температур, в разы превосходит все остальные составляющие неопределенности метода. Погрешность практического определения состава газа приводит к неопределенности воспроизведения ТКУ до 0,3 °С, что связано с большим влиянием компонентов углеводородов с большой молекулярной массой при незначительной концентрации [53].

Метод двух температур воспроизведения заданной относительной влажности газа основан на насыщении газа влагой при определённой температуре T_1 и последующем изобарическом нагреве его до рабочей температуры T_2 [1]. Неопределенность получения заданного значения влажности по этому методу определяется, главным образом, погрешностью измерения температуры и постоянством температуры как в устройстве насыщения (сатураторе), так и в рабочем объёме установки. Источниками неопределенности воспроизведения являются возможные градиенты температуры, абсорбция влаги стенками коммуникаций, разница давлений в сатураторе и рабочем объёме установки, неполное насыщение газа в сатураторе и неопределённость, связанная с неидеальностью влажного газа в диапазоне рабочих температур [54, 55]. Генераторы влажного газа, основанные на методе двух температур, широко распространены во многих странах мира и используются для получения относительной влажности газов в широком диапазоне, а также средних (выше минус 75 °С) и высоких (до +100 °С) значений ТТР, характеризующих при известном давлении абсолютную влажность газа. Однако, как отмечают авторы [49, 56], создание низких значений ТТР требует значительного увеличения времени выхода таких генераторов на заданный режим работы. При этом характеристики точности получаемых низких значений влажности не удовлетворяют поставленной задаче. Существенный недостаток метода двух температур, который не позволяет считать его абсолютным методом – зависимость от полноты и

достоверности имеющихся справочных данных. Применимость метода двух температур при воспроизведении единицы ТКУ имеет те же недостатки, которые присущи методу двух давлений.

Метод фазового равновесия – метод воспроизведения заданной влажности газа, основанный на получении насыщенного или равновесного пара при определенных условиях. Метод имеет наименьшую неопределенность воспроизведения ТТР в широком диапазоне измерений, поскольку процедура подготовки влажного газа соответствует определению ТТР по [1]: температура точки росы/ инея – это температура, при которой водяной пар, содержащийся в газе, охлаждаемом изобарически, становится насыщенным над водой (льдом). Диапазон ТТР определяется диапазоном температуры тепло-массообменного устройства генератора влажного газа, обеспечивающего равновесное состояние системы газ-водяной пар.

В РФ был создан генератор ТТР на область низких значений, реализующий метод фазового равновесия [57]. Генератор был аттестован в качестве эталона единицы ТТР, но диапазон воспроизведения которого в области низких значений ТТР был ограничен.

Метод фазового равновесия также является абсолютным при воспроизведении единицы ТКУ. В РФ существовали экспериментальные установки, воспроизводящие единицу ТКУ указанным методом, использовавшиеся для настройки СИ при выпуске их из производства, однако существующая частная методика не позволяла выполнить достоверную оценку их метрологических характеристик. [39].

Таким образом, проведенный анализ существующих методов и эталонных средств воспроизведения влажности газов показал, что практические реализации методов двух давлений, двух температур и смешения потоков позволяют воспроизводить с высокой точностью ТТР не ниже минус 75 °С. При расширении диапазона до минус 90 °С неопределенность воспроизведения возрастает в несколько раз. При этом, снижение неопределенности воспроизведения в данных методах является крайне сложной задачей, поскольку составляющие параметры уравнений воспроизведения влажности в каждом из указанных методов уже имеют относительно большие неопределенности. Снижение неопределенности воспроизведения возможно при получении более точных экспериментальных данных о коэффициентах сжимаемости реального газа и о значениях поправки парциального давления насыщенных паров при повышенных давлениях. А это в рассматриваемом диапазоне является весьма затруднительным. При воспроизведении единицы ТКУ наиболее точным методом является абсолютный метод – метод фазового равновесия.

Учитывая вышеизложенное, в основу работы разрабатываемого эталонного генератора ТТР в области низких значений положен метод фазового равновесия. Этот же метод выбран для реализации при создании эталонного генератора ТКУ.

1.3 Математическая модель фазового равновесия

1.3.1 Реализация модели фазового равновесия в динамических генераторах влажного газа.

В результате анализа существующих методов воспроизведения заданной влажности парогазовой смеси, рассмотренных в разделе 1.2, в основу работы разрабатываемого эталонного генератора влажного газа в области низких значений ТТР положен метод фазового равновесия.

Для понимания физических законов, лежащих в основе динамических генераторов влажного газа, в том числе реализующих метод фазового равновесия, можно воспользоваться моделью идеального газа, подчиняющегося уравнению Менделеева–Клапейрона. Для идеального газа выполняется также закон Дальтона об аддитивности парциальных давлений в смеси идеальных газов в одном объёме при одинаковой температуре. В частности, для смеси азот–водяной пар в приближении их идеальности:

$$p_N + p_w = p = RT(q_N + q_w)/V, \quad (1.3)$$

где $p = p_N + p_w$ – давление смеси азот–водяной пар; q_N , q_w – количество молей азота и водяного пара, соответственно; $R = kN_A$ – универсальная газовая постоянная; k – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро; T – абсолютная температура.

Для чистого водяного пара в приближении идеальности будет выполняться следующее соотношение:

$$p_w = RTq_w/V. \quad (1.4)$$

Из выражений (1.3), (1.4) в том же приближении следует

$$p_w/p = q_w/(q_N + q_w) = x_{wm} = 1 - x_{Nm}, \quad (1.5)$$

где $x_{wm} = q_w/(q_N + q_w)$, $x_{Nm} = q_N/(q_N + q_w)$ – молярные доли воды и сухого азота в смеси азот–водяной пар. Таким образом, для рассматриваемой смеси в приближении идеальности газа из выражения (1.5) найдём

$$x_{wm}p/p_w = 1. \quad (1.6)$$

Уравнение состояния идеального газа можно записать в виде

$$p/kT = n, \quad (1.7)$$

Где n – количество вещества в молях.

Для смеси идеальных газов выражение (1.7) представим, как

$$p/kT = (p_N + p_w)/(kT) = n_N + n_w, \quad (1.8)$$

где $n_N = N_N/V$, $n_w = N_w/V$ – концентрации азота и водяного пара в смеси.

Экспериментально доступно только измерение общего давления смеси газов P и равновесной температуры T в каком-либо объёме газового тракта. Известен также качественный состав газовой смеси: чистые азот N_2 и водяной пар H_2O .

Методы воспроизведения потока газа с заданной влажностью основаны на насыщении газа-носителя влагой. Воспроизводимость величин влажности обеспечивается гарантированным насыщением потока газа-носителя водяным паром. Для этого в насытителе (сатураторе, тепло-массообменном устройстве) получается насыщенная при заданных условиях p_n, T_n смесь (раствор) воды в газе в виде стационарного потока. Регулирование влажности осуществляется изменением условий насыщения p_n, T_n , давления, температуры потока или разбавлением его сухим газом в заданной пропорции. Основная теоретическая проблема построения эталона единиц влажности состоит в точном описании фазового равновесия двухфазной двухкомпонентной системы газ-носитель – вода при заданных P, T (т. е. в уравнении ее состояния). Или, что тоже самое, в точном описании растворимости воды в газе и учёте отличия реальной смеси от идеального газа.

При различных P, T смесь азот – водяной пар отличается от идеального газа, а левая часть формулы (1.6) от единицы. Это отличие в гигрометрии принято учитывать как повышающий коэффициент $f(p, T)$ [1]. Таким образом, для реального влажного газа, выражение (1.6) примет вид

$$f(p, T) = x_{wm} p / e(T), \quad (1.9)$$

где $e(T) = p_w(T)$ – парциальное давление чистого (при отсутствии других компонентов) насыщенного водяного пара при температуре T . Зависимость $e(T)$ изучена экспериментально и аппроксимирована аналитической функцией [58]:

$$\ln e_w = -6096,9385 \cdot T^{-1} + 21,2409642 + 2,711193 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1,673952 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 2,433502 \cdot \ln T \quad (1.10)$$

при $T > 273,16K$, насыщение происходит над водой: $e_s(T) = e_w$, и

$$\ln e_i = -6024,5282 \cdot T^{-1} + 29,32707 + 1,0613868 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,3198825 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,49382577 \cdot \ln T \quad (1.11)$$

при $T < 273,16K$, насыщение происходит над льдом: $e_s(T) = e_i$.

Отличие $f(p, T)$ от 1 характеризует неидеальность газа. В реальном газе не выполняются также соотношения (1.7), (1.8), в частности, при изменении температуры и неизменной

концентрации частиц n . Это учитывается в чистых газах с помощью поправки на основе вириального разложения [59]:

$$p/(kT) = n + B_2(T)n^2 + B_3(T)n^3 + \dots, \quad (1.12)$$

где $B_i(T)$ – i -й вириальный коэффициент данного газа ($i=2, 3, \dots$).

Для описания смеси реальных газов «азот–водяной пар» использовано вириальное разложение, в котором кроме коэффициентов чистых азота и водяного пара появляются смешанные вириальные коэффициенты, описывающие взаимодействие молекул воды и азота. Уравнение равновесного (насыщенного) состояния смеси «азот–водяной пар» получено в [60] на основе данного подхода из равенства приращений химического потенциала газовой и жидкой фаз при изменении давления в двухфазной двухкомпонентной системе. В разложении учтены вириальные коэффициенты азота, воды и смешанные коэффициенты до третьего порядка включительно, а также растворенный азот в воде, используемой для его насыщения. В ходе выполнения настоящей работы уравнение равновесного (насыщенного) состояния смеси «азот–водяной пар» преобразовано к виду [52]:

$$\ln \left\{ \frac{x_{wm} p}{e(T) [1 - k_G p (1 - x_{wm})]} \right\} = \frac{g(T, p)}{RT} + \sum_{i=1}^{i=2} A_i(x_{wm}) \frac{1}{i} \left[\frac{p}{RT} \right]^i + \\ + \sum_{i=1}^{i=2} D_i(x_{wm}) \frac{1}{i} \left[\frac{e(T)}{RT} \right]^i + \dots, \quad (1.13)$$

где k_G – коэффициент растворимости азота в воде (коэффициент Генри); $g(T, p)$ – член, учитывающий изменение химического потенциала фаз [60]; $A_i(x_{wm})$, $D_i(x_{wm})$ – коэффициенты вириального разложения, зависящие от x_{wm} .

В общем случае

$$A_i = A_i(B, C, x_{wm}), \quad D_i = D_i(B, C, x_{wm}),$$

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. Решение трансцендентного уравнения (1.13) относительно молярной доли воды x_{wm}

при заданных T , p позволяет найти также молярную долю азота $x_{Nm} = 1 - x_{wm}$ в смеси и $f(p, T)$ (см. (1.9)).

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. Необходимые значения температуры точки росы/иней T_d в потоке газа создаются изменением в допустимых пределах его параметров p , T и/или изменением условий насыщения p_n , T_n . По длине газового тракта с данной молярной долей влаги $x_{wm}(p_n, T_n)$ параметры $p = p_n$, $T = T_n$ могут сохраниться (метод фазового равновесия) или измениться до $p \leq p_n$, $T \geq T_n$ (без попадания в область конденсации). В общем случае температура точки росы/иней T_d на выходе генератора (в камере калибруемого гигрометра) $T_c = T_d$ рассчитывается согласно уравнению (1.13), решаемому относительно $T = T_d$ при давлении p_c и известной молярной доле влаги:

$$x_{wm}(p_c, T_d) = x_{wm}(p_n, T_n) \quad (1.14)$$

Температура точки росы по Цельсию $t_d = T_d - 273,16$.

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

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

$$e(t_d) = \frac{e(t_n) f_n(p_n, t_n) p_c}{p_n f_c(p_c, t_d)} \quad (1.15)$$

где: $e(t_d)$ – парциальное давление насыщенного газ 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.

Достижение фазового равновесия системы «газ – жидкость» в генераторах, реализующих метод фазового равновесия, возможно двумя путями:

- конденсацией излишней влаги на стенках тепло-массообменного устройства генератора влажного газа (ТМОУ) при его охлаждении до требуемой ТТР (ТМОУ сепараторного типа);
- насыщением газа влагой при прохождении его над поверхностью льда в ТМОУ, охлажденного до требуемой ТТР (ТМОУ сатураторного типа), или барботировании газа через столб жидкости (ТМОУ барботажного типа).

1.3.2 Тепло-массообменные процессы в ТМОУ сепараторного и сатураторного типов на плоской границе раздела фаз.

При движении газа в сепараторе (сатураторе) происходит конвективный теплообмен при конденсации (переход водяного пара, содержащегося во влажном газе в жидкость или лед) и теплообмен при испарении (переход жидкости или льда в газообразное состояние). Процесс теплообмена можно рассчитать по закону теплоотдачи Ньютона:

$$Q = \alpha \Delta T S, \quad (1.16)$$

где α — коэффициент теплоотдачи при конденсации или испарении, Вт/(м²·К); S — площадь поверхности теплообмена, м²; ΔT — температурный перепад на границе раздела фаз между потоком влажного газа и поверхностью ТМОУ (стенкой), К. $\Delta T = T_n - T_w$ — при конденсации; $\Delta T = T_w - T_n$ — при испарении.

Изменение агрегатного состояния водяного пара в потоке газа происходит при постоянной температуре и характеризуется выделением (при конденсации) или поглощением (при испарении) удельной теплоты фазового перехода (удельной теплоты парообразования для воды) — r , Дж/кг (рис. 1).

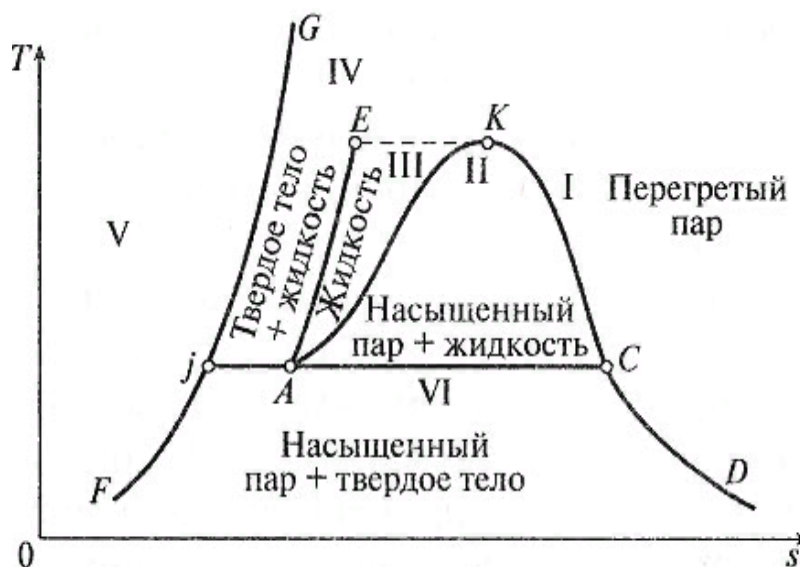


Рисунок 1 — Области существования различных фаз в Ts -диаграмме

При стационарном процессе конденсации или испарения тепловой поток фазового перехода равен:

$$Q = Gr, \quad (1.17)$$

где Q – тепловой поток от пара к стенке при конденсации или от стенки к газу при испарении, Вт; G – массовый расход конденсата или паровой фазы, кг/с.

Сравнивая формулы (1.16) и (1.17), получаем основное уравнение расчета теплообмена при фазовых превращениях вещества – уравнение теплового баланса:

$$Q = Gr = \alpha \Delta T S \quad (1.18)$$

По уравнению теплового баланса в зависимости от постановки задачи можно найти массовый расход влаги (G), разность температур на границе раздела фаз (ΔT) или температуру стенки (T_w), площадь поверхности теплообмена (S) и тепловой поток (Q). Расчет теплоотдачи сводится к определению коэффициента теплоотдачи (α), т.к., входящие в уравнение теплового баланса удельная теплота парообразования (r) и температура насыщения при данном давлении (T_n) – величины, принимаемые по справочным данным.

При конденсации пара – процессе перехода пара (газа) в жидкое или твердое состояние (десублимация), при котором выделяется теплота фазового перехода (теплота парообразования), и который неразрывно связан с теплообменом, условия протекания стационарного процесса:

- 1) температура стенки должна быть ниже температуры насыщения при данном давлении;
- 2) должен быть отвод теплоты от поверхности тепло-массообмена – термостабилизация поверхности стенки, на которой образуется конденсат.

Для разработанной конструкции ТМОУ, учитывая характеристики поверхности стенки и газового потока, с большой уверенностью можно считать конденсацию пленочной (конденсат стекает по смачиваемой конденсирующейся жидкостью поверхности теплообмена в виде пленки). Интенсивность теплоотдачи при этом определяется по значению критерия Рейнольдса (Re) – определяющему критерию гидродинамического подобия [61]:

$$Re = \frac{\bar{w} R_0}{\nu_{пл}} = \frac{\bar{w} \delta}{\nu_{пл}}, \quad (1.19)$$

где $\bar{w}$ – средняя скорость течения пленки в данном сечении, м/с; R_0 – толщина конденсатной пленки, м; $\nu_{пл}$ – кинематический коэффициент вязкости пленки, м²/с.

Для условий течения газа в разрабатываемом ТМОУ (скорость газа менее 0,1 м/с и сечение канала около 1 см²) режим течения пленки конденсата – ламинарный. Для получения определяемого критерия при конденсации – безразмерного коэффициента теплоотдачи ($\bar{\alpha}$) на

плоскости теплообмена S шириной H и длиной l , запишем уравнение теплового баланса (1.18) как:

$$Gr = \bar{\alpha} \Delta T H l, \quad (1.20)$$

где $S = Hl$ – площадь поверхности теплообмена.

Расход конденсата найдем по уравнению неразрывности

$$G = \rho_{nl} \bar{w} s = \rho_{nl} \bar{w} \delta l, \quad (1.21)$$

где ρ_{nl} – плотность пленки, кг/м³; δ – толщина пленки, м; $s = \delta l$ – площадь поперечного сечения конденсатной пленки, м².

Подставляя значение расхода в уравнение теплового баланса, получим:

$$\begin{aligned} \rho_{nl} \bar{w} \delta l r &= \bar{\alpha} (T_n - T_w) H l, \\ \text{откуда} \quad \bar{w} \delta &= \frac{\bar{\alpha} (T_n - T_w) H}{\rho_{nl} r}, \end{aligned} \quad (1.22)$$

Заменяя произведение $\bar{w} \delta$ в формуле критерия Рейнольдса (1.19) выражением (1.22), окончательно находим:

$$\text{Re} = \frac{\bar{\alpha} (T_n - T_w) H}{\nu_{nl} \rho_{nl} r} = \frac{\bar{\alpha} (T_n - T_w) H}{\mu_{nl} r}, \quad (1.23)$$

где μ_{nl} – динамический коэффициент вязкости конденсата, Па·с.

Анализ формулы (1.23) позволил сделать вывод о том, что при пленочной конденсации пара критерий Рейнольдса является и определяющим и определяемым критерием.

На основе уравнения теплового баланса были определены основные параметры конструкции ТМОУ, обеспечивающие выполнение поставленной задачи и достижение фазового равновесия в условиях воспроизведения ТТР:

- площадь поверхности теплообмена сепаратора (сатуратора) необходимая для достижения заданной степени насыщения (конденсация) газа во всём диапазоне воспроизводимой ТТР;
- требуемый слой льда на поверхности теплообмена сатуратора ТМОУ, обеспечивающий требуемую продолжительность работы генератора без технического обслуживания сатуратора.

Площадь поверхности теплообмена сепаратора и сатуратора определялась из уравнения теплового баланса (1.18), в котором массовый расход конденсата или паровой фазы G (кг/с) выражен через объёмный расход $G_{об}$ (м³/с) и массовую концентрацию влаги в газе C (кг/м³):

$G = G_{об.} C$. Тогда выражение для необходимой площади поверхности теплообмена сепаратора и сатуратора примет вид:

$$S = \frac{G_{об.} Cr}{\alpha \Delta T} \quad (1.24)$$

На рисунке 4 представлена рассчитанная по формуле (1.24) зависимость необходимой площади тепло-массообмена для достижения состояния фазового равновесия в ТМОУ генератора в диапазоне воспроизводимых значений ТТР при разных объёмных расходах рабочего газа.

Пунктирная линия на графике соответствует минимальной площади тепло-массообмена для достижения фазового равновесия в ТМОУ при максимальном для генератора расходе рабочего газа 2 л/мин.

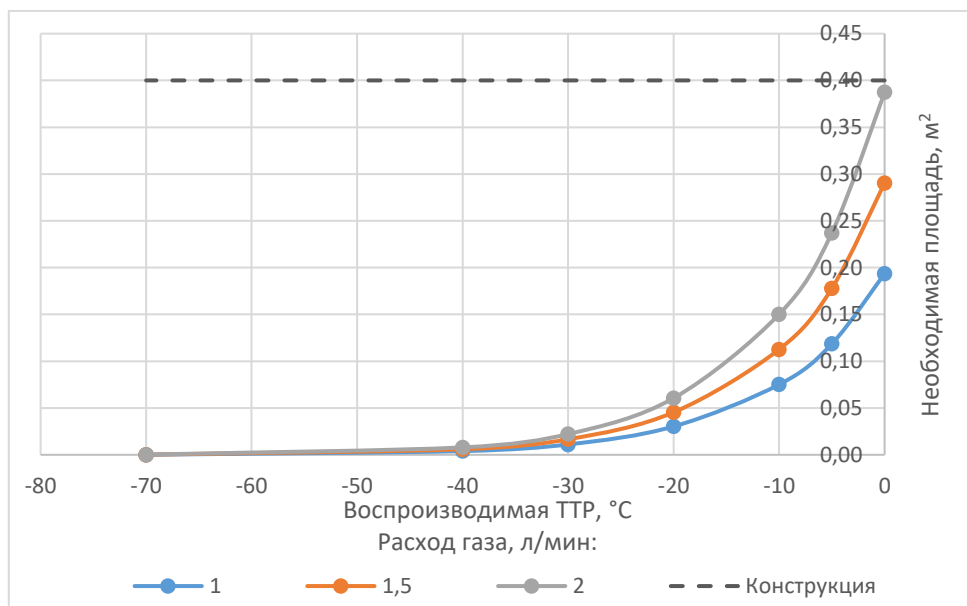


Рисунок 4 – Зависимость необходимой площади тепло-массообмена от воспроизводимой ТТР при разном расходе рабочего газа

Требуемый слой льда (h , м) на поверхности тепло-массообмена сатуратора ТМОУ (S_{cam}) для обеспечения эксплуатации генератора в течение времени между регламентными работами (t , с) определен из условия, что объём расходуемого льда выражается как отношение массы расходуемого льда (m , кг) при максимальной воспроизводимой ТТР влажного газа к его плотности (ρ , кг/м³): $V = hS_{cam} = m/\rho$. Учитывая, что масса расходуемого льда есть произведение массовой концентрации влаги, потраченной на донасыщение рабочего газа (ΔC , кг/м³) в течение времени эксплуатации, на объёмный расход этого газа, получено выражение для необходимой толщины слоя льда на поверхности тепло-массообмена сатуратора:

$$h = \frac{\Delta C G_{об.} t}{\rho S}, \quad (1.25)$$

1.4.3 Тепло-массообменные процессы в ТМОУ барботажного типа.

Для насыщения газа жидкой фазой воды или углеводородов автором в качестве ТМОУ использованы сатураторы барботажного типа (сатураторы-барботеры). В таких ТМОУ насыщение происходит пропусканием газа через слой жидкости в виде отдельных пузырьков, образующихся при прохождении через отверстия малого радиуса (r_0 , м), и насыщением газа жидкостью, испаряющейся внутрь пузырька. Основными параметрами при моделировании процесса насыщения газа влагой в сатураторах-барботерах являются радиус пузырька в момент отрыва от барботажного отверстия (R_0 , м), скорость всплытия пузырька (U , м/с) и время насыщения пузырька газа парами воды в результате испарения её с поверхности раздела фаз при температурах ниже температуры кипения воды.

Радиус пузырька в момент отрыва от отверстия можно рассчитать упрощённо. Если считать массовый расход газа (G , кг/с) постоянным и пренебречь влиянием поверхностного натяжения на изменение плотности газа в пузырьке, то радиус растущего пузырька ($R(t)$, м), можно определить как:

$$R(t) = \sqrt[3]{\frac{3Gt}{4\pi\rho_g}}, \quad (1.26)$$

где: t – время формирования пузырька, с; ρ_g – плотность газа в пузырьке, кг/м³.

В процессе образования и роста пузырька на него действует подъемная сила и конвективные токи, стремящиеся оторвать его от отверстия. Силы поверхностного натяжения препятствуют этому. Если вязкость жидкости невелика и влиянием конвективных токов при малой скорости расхода газа можно пренебречь, то отрыв пузырька произойдёт в момент, когда уравниваются подъёмная сила и сила поверхностного натяжения у отверстия, т. е. выполнится условие:

$$\frac{4}{3}\pi R_0^3(t)(\rho_{жс} - \rho_g)g = 2\pi r_0\sigma\phi_0, \quad (1.27)$$

где: $R_0(t)$ – радиус пузыря в момент отрыва, м;

σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости, Н/м;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

$\rho_{жс}$ – плотность жидкости, кг/м³;

ϕ_0 – коэффициент прилипания к отверстию.

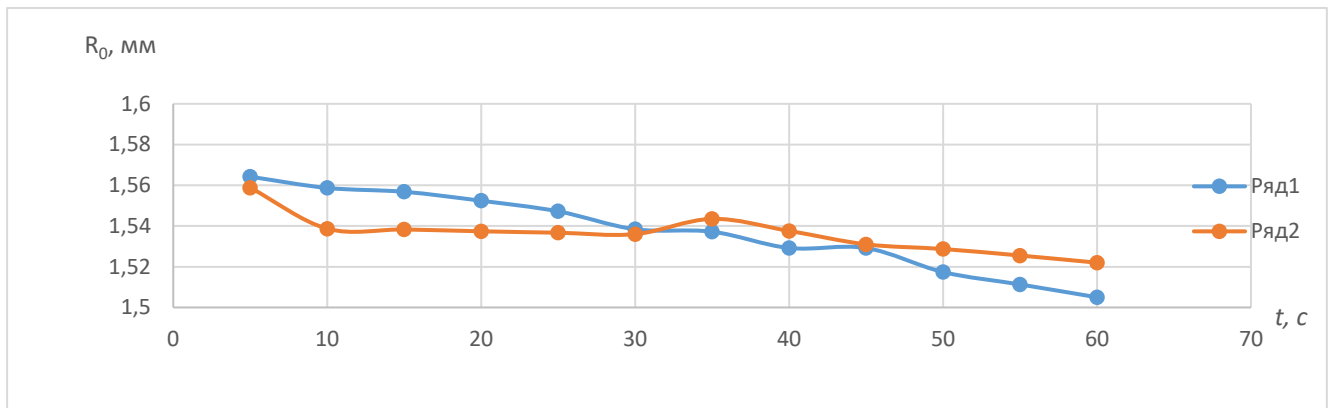
Тогда радиус пузырька в момент отрыва выразится формулой:

$$R_0 = \sqrt[3]{\frac{3r_0\sigma\phi_0}{2g(\rho_{жс} - \rho_g)}}; \quad \phi_0 = \frac{2}{3} \quad (1.28)$$

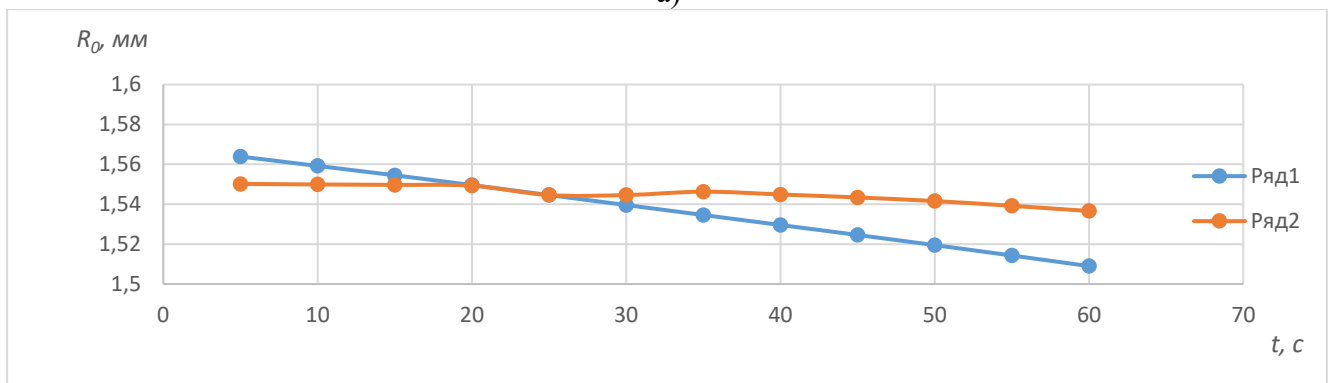
Расчёт по этой упрощённой формуле радиуса отрыва пузырька хорошо согласуется с результатами расчёта по предложенной [62] эмпирической формуле, описывающей истечение пузырьков воздуха в жидкую среду:

$$\frac{R_0}{r_0} = \left[1,82 - 200 \left(\frac{\rho_z}{\rho_{жс} - \rho_z} \right)^{0,96} \right] \left(\frac{\sigma}{4r_0^2 \rho_{жс}} \right)^{0,36}, \quad (1.29)$$

Зависимость от температуры как в формуле (1.28), так и в формуле (1.29) заложена в зависимости поверхностного натяжения жидкости от температуры, и в зависимости плотности жидкости и газа от температуры. Значения радиусов отрыва для пузырьков воздуха и азота, рассчитанные по формулам (1.28) – ряд 1 и (1.29) – ряд 2 для диапазона термостатирования сатуратора от 5 °С до 60 °С, приведены на рисунке 5:



а)



б)

Рисунок 5 - Значения радиуса отрыва пузырьков азота в зависимости от температуры, рассчитанные по формулам (1.28, 1.29). а) – воздух, б) – азот

Из рисунка 5 видно, что радиусы отрыва пузырьков азота и воздуха при изменении температуры изменяются незначительно, поэтому для дальнейших расчетов принято $R_0 = 1,55 \cdot 10^{-3}$ м.

Во время формирования пузырька и прохождения его через слой жидкости происходит насыщение газа парами жидкости – это суперпозиция двух физических процессов: процесс испарения жидкости с поверхности пузырька и процесс диффузии паров жидкости в газе внутри пузырька. Барботируемый газ до поступления в сатуратор-барботер принимает температуру теплоносителя термостата, омывающего стенки сатуратора. При таких условиях диффузионные тепловые потоки через поверхность раздела фаз «газ-жидкость» отсутствуют, а взаимодействие пузырька с окружающей средой сводится к испарению жидкости внутрь пузырька. Скорость испарения зависит от температуры, при которой происходит процесс, и от концентрации водяных паров внутри пузырька. Скорость испарения чистой жидкости обычно определяется по формуле Герца-Кнудсена [63] которая имеет вид:

$$\dot{m} = (2\pi MRT_s)^{1/2} (P_s - P) \quad (1.30)$$

где M – молекулярный вес паров жидкости, кг;

T – температура на границе раздела фаз, К;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(кг·К);

P_s – упругость насыщенного пара над жидкой поверхностью, гПа;

P – упругость пара над той-же поверхностью, гПа;

$\dot{m}$ – масса жидкости, испаряемой в единицу времени с единицы поверхности.

Скорость испарения зависит от разности $(P_s - P)$. Эта разность определяется концентрацией паров в пузырьке, изменяющейся со временем. Закон изменения концентрации паров воды в пузырьке имеет вид падающей экспоненты. Этот закон определяется процессом диффузии паров воды внутри пузырька. Решение уравнения диффузии в приближении, предложенном Кро-нигом и Бринком (Kronig R., Brink J.) [65], имеет вид:

$$m(t) - m_m = (m_0 - m_{ep}) \sum_{i=1}^k A_i B_i e^{-\beta_i 16 D_{12} t / R^2} \quad (1.31)$$

где $m(t)$ – концентрация влаги в пузырьке в данный момент времени;

m_m – концентрация насыщения;

m_0 – концентрация в начальный момент времени, $m_0 = 0$;

m_{ep} – концентрация на границе раздела фаз, $m_{ep} = 1$;

D_{12} – коэффициент диффузии паров воды в данный газ, м²/с;

R – радиус пузырька, м;

A_i, B_i , – члены ряда, представляющего решение уравнения;

β_i – безразмерные коэффициенты массоотдачи

Практически можно ограничиться первыми членами ряда, т.к. вторые и последующие члены ряда относительно него оказываются подавленными как величина [65]:

$$A_1=1,32; B_1=0,514; \beta_1=1,678.$$

Тогда решение уравнения диффузии (1.32) примет вид:

$$m(t) - m_m = (m_0 - m_{cp}) A_1 B_1 e^{\frac{-16\beta_1 D_{12} t}{R^2}} \quad (1.32)$$

и время насыщения пузырька t_n можно выразить следующим образом:

$$t_n = \ln \left[\frac{m(t) - m_m}{A_1 B_1} \right] \left(-\frac{R^2}{16\beta_1 D_{12}} \right) \quad (1.33)$$

Разность $(m(t) - m_m)$ есть значение недонасыщения φ , взятое с обратным знаком, и задавшись точностью процесса насыщения в 99,999 % т.е. значением недонасыщения порядка 0,001 % или 0,00001, можно вычислить первый множитель уравнении (1.33): $\ln \frac{0,00001}{0,67881} = -11,1255$.

Для определения времени насыщения достаточно определить основную характеристическую константу процесса диффузии газа 1 в газ 2 - коэффициент диффузии D_{12} :

$$t_n = 11,1255 \cdot \frac{R^2}{16\beta_1 D_{12}} \quad (1.34)$$

Существует несколько математических выражений, позволяющих это сделать. Строгая кинетическая теория приводит к следующей формуле для коэффициента взаимной диффузии в первом приближении:

$$[D_{12}]_1 = 0,002628 \frac{\sqrt{T^3 (M_1 + M_2) / 2M_1 M_2}}{P \sigma_{12} \psi_{12}^{(1.1)*} (T_{12}^*)}, \quad (1.35)$$

где P – давление, атм;

T – температура, К;

$T_{12}^* = \frac{kT}{\varepsilon_{12}}$ – приведённая температура, К;

M_1 и M_2 – молекулярные веса диффундирующих газов;

$\psi_{12}^{(1.1)*}$ – интеграл столкновений, значение которого зависит от потенциала взаимодействия и который для распространённых интегралов протабулирован;

σ_{12} и ε_{12} – параметры молекулярного потенциала, характеризующие взаимодействие молекул компонентов 1 и 2 смеси и выраженные соответственно в ангстремах Å и К;
 k – постоянная Больцмана.

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2); \quad \varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad (1.36)$$

Более высокие приближения коэффициента диффузии находятся путем умножения $[D_{12}]_1$ на соответствующую степень функции $f_D^{(K)}$, которая мало отличается от 1, и значения которой протабулированы [66].

В [67] предложено для вычисления коэффициента диффузии следующая изменённая формула Сёзерленда:

$$D_{12} = \frac{AT^{3/2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}{P(V_{k_1}^{1/3} + V_{k_2}^{1/3}) \left(1 + B \frac{T_{k_{12}}}{T} \right)}, \quad (1.37)$$

где $A = 0,02023$, $B = 0,90116$;

V_k и T_k – критические объём и температура, см³/моль и К;

Слаттерн и Бёрд [68] предложили формулу:

$$D_{12} = \frac{1}{P} \left[a T_{np}^b (P_{k_1} P_{k_2})^{1/3} (T_{k_1} T_{k_2})^{5/12} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{1/2} \right], \quad (1.38)$$

где $a = 0,002628$, $b = 3/2$.

Чэн и Отмер [69] предложили формулу:

$$D_{12} = \frac{0,43 \left(\frac{T}{100} \right)^{1,81} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{V_2} \right)^{0,5}}{P \left(\frac{T_{k_1} T_{k_2}}{10^4} \right)^{0,1405} \left[\left(\frac{V_{k_1}}{100} \right)^{0,4} + \left(\frac{V_{k_2}}{100} \right)^{0,4} \right]^2} \quad (1.39)$$

Другие авторы [70], [71] предлагают вычислять коэффициент диффузии через коэффициенты самодиффузии, измеренные при одной и той же температуре по следующему соотношению:

$$D_{12} = \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{2\sqrt{M_1 M_2}}} \sqrt{D_{11} D_{22}} \quad (1.40)$$

Результаты расчётов коэффициента диффузии по формулам (1.35, 1.37 – 1.40) хорошо совпадают. При расчётах были использованы следующие значения величин:

$$M_1 = 28,016 \text{ г}; \quad M_2 = 18,013 \text{ г};$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_{12} = 277 \text{ K}, \quad \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_{12} = \left[\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_1 \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_2\right]^{1/2};$$

$$\sigma_{12} = 2,71 \text{ Å}, \quad \sigma_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2); \quad T_{12}^* = 285,83 \text{ K}.$$

Зависимость $\psi_{12}^{(1.1)*}$ и $f_D^{(K)}$ от приведённой температуры T_{12}^* в интересуемом нас диапазоне температур от 278,16 до 333,16 К приведена в таблице 4. Опорные данные T_{12}^* от 0,30 до 2,00 приведены в [64].

Таблица 4

T_{12}^*	$\psi_{12}^{(1.1)*}$	$f_D^{(K)}$	T_{12}^*	$\psi_{12}^{(1.1)*}$	$f_D^{(K)}$	T_{12}^*	$\psi_{12}^{(1.1)*}$	$f_D^{(K)}$
1,00	1,439	1,00005	1,09	1,381	1,00008	1,18	1,330	1,00013
1,01	1,432	1,00005	1,10	1,375	1,00008	1,19	1,325	1,00014
1,02	1,426	1,00005	1,11	1,369	1,00008	1,20	1,320	1,00015
1,03	1,419	1,00006	1,12	1,364	1,00009	1,21	1,315	1,00016
1,04	1,413	1,00006	1,13	1,358	1,00009	1,22	1,310	1,00017
1,05	1,406	1,00007	1,14	1,352	1,00009	1,23	1,306	1,00018
1,06	1,400	1,00007	1,15	1,346	1,00010	1,24	1,301	1,00019
1,07	1,394	1,00007	1,16	1,341	1,00011	1,25	1,296	1,00020
1,08	1,387	1,00007	1,17	1,336	1,00012			

Применённые при расчётах данные параметров азота и воды приведены в таблице 5:

Таблица 5

Параметры	$T_{\kappa}, ^\circ\text{C}$	$P_{\kappa}, \text{ ат}$	$V_{\kappa}, \text{ см}^3/\text{моль}$	$\frac{\varepsilon}{k}, \text{ К}$	$\sigma_{12}, \text{ Å}$
азот	126,1	33,5	90,1	95,05	3,698
вода	647,3	218,2	56,0	809,1	2,725

Расчётные значения коэффициента диффузии находятся в пределах от $0,209 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ при 5°C до $0,305 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ при 60°C .

В таком случае время насыщения, рассчитанное по формуле (1.34), составит 0,042 с.

Скорость всплытия пузырька в жидкости после отрыва от барботажного отверстия определяется действующими на него в процессе всплытия силами, которые описываются уравнением:

$$m \frac{dU}{dt} + U \frac{dm}{dt} = Q - F, \quad (1.41)$$

где m – масса пузырька, кг;

U – скорость движения пузырька в жидкости, м/с;

Q – подъёмная сила, Н;

F – сила сопротивления среды, Н.

Или, представляя (1.41) через гидродинамические характеристики системы «газ-жидкость»:

$$(\rho_z + \xi \rho_{ж})V \frac{dU}{dt} + U \frac{dm}{dt} - g(\rho_{ж} - \rho_z)V + \zeta \rho_{ж} \frac{\Phi}{2} U^2 = 0, \quad (1.42)$$

где ξ – коэффициент присоединённой массы жидкости [72]. Присоединённая масса для пузырьков малого радиуса выражается как: $m = \frac{2}{3} \pi \rho_{ж} R^3(t) = \frac{1}{2} \rho_{ж} \frac{Gt}{\rho_z}$;

(1.43)

$$\zeta \text{ – коэффициент сопротивления: } \zeta \sim \frac{g(\rho_{ж} - \rho_z)V^{1/3}}{\rho_{ж}U^2}; \quad (1.44)$$

Φ – миделево сечение - сечение, перпендикулярное направлению движения. Для малых пузырей, имеющих шарообразную форму:

$$\Phi = \frac{3V}{4b}; \quad V = \frac{4}{3} \pi b^2 c; \quad (1.45)$$

V – объём пузырька, м³;

b – радиус пузырька в сечении перпендикулярном направлению движения, м;

c – радиус пузырька в сечении параллельном направлению движения, м.

Коэффициент ξ присоединённой массы, согласно [72], составляет 0,5; коэффициент сопротивления для пузырьков рассмотренного размера лежит в пределах $0,4 < \zeta < 0,6$.

Изменение массы пузырька $\frac{dm}{dt}$ в процессе всплытия может происходить только за счет диффузии паров воды. Ранее, при определении времени всплытия пузырька, было получено выражение, описывающее изменение концентрации паров воды в пузырьке (1.32).

Производная $\frac{dm}{dt}$ из (1.32), характеризующая изменение концентрации, определяется выражением:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{16\beta_1 D_{12}}{R^2} A_1 B_1 e^{\frac{-16\beta_1 D_{12}}{R^2} t} \quad (1.46)$$

В каждый член формулы (1.42) входит эта же экспонента $e^{\frac{-16\beta_1 D_{12}}{R^2} t}$, что и в (1.46), так как в каждый член входит объём пузырька, пропорциональный массе пузырька ($V = m / \rho$).

Исходя из этого, уравнение (1.42) было преобразовано к виду:

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt}(\rho_z + \xi\rho_{ж}) \frac{1}{\rho_z} A_1 B_1 e^{\frac{-16\beta_1 D_{12}}{R^2} t} + U^2 \frac{3\zeta\rho_{ж}}{8\rho_z R} A_1 B_1 e^{\frac{-16\beta_1 D_{12}}{R^2} t} + \\ + U \frac{16\beta_1 D_{12}}{R^2} A_1 B_1 e^{\frac{-16\beta_1 D_{12}}{R^2} t} - \frac{g(\rho_{ж} - \rho_z)}{\rho_z} A_1 B_1 e^{\frac{-16\beta_1 D_{12}}{R^2} t} = 0 \end{aligned}$$

и с учетом присоединённой жидкости (1.43) получено дифференциальное уравнение:

$$\frac{dU}{dt} = -AU^2 - BU + C \quad \frac{dU}{dt} = -AU^2 - BU + C \quad (1.47)$$

$$A = \frac{3\zeta\rho_{ж}\rho_z}{8\rho_z R(\rho_z + \xi\rho_{ж})} = \frac{3\zeta\rho_{ж}}{8(\rho_z + \xi\rho_{ж})R} = 290,62;$$

$$B = \frac{16\beta_1 D_{12}\rho_z}{R^2(\rho_z + \xi\rho_{ж})} = 0,58; \quad (1.48)$$

$$C = \frac{(\rho_{ж} - \rho_z)\rho_z}{\rho_z(\rho_z + \xi\rho_{ж})} = \frac{(\rho_{ж} - \rho_z)}{(\rho_z + \xi\rho_{ж})} = 19,5547.$$

Получено решение этого уравнения относительно скорости:

$$U = \left(\frac{B^2}{4A^2} + \frac{C}{A} \right)^{1/2} \frac{1 - \exp \left[-2 \frac{3\zeta\rho_{ж}}{8(\rho_z + \xi\rho_{ж})R} \left(\frac{B^2}{4A^2} + \frac{C}{A} \right)^{1/2} t \right]}{1 + \exp \left[-2 \frac{3\zeta\rho_{ж}}{8(\rho_z + \xi\rho_{ж})R} \left(\frac{B^2}{4A^2} + \frac{C}{A} \right)^{1/2} t \right]} - \frac{16\beta_1 D_{12}\rho_z}{2R^2(\rho_z + \xi\rho_{ж})} \frac{8(\rho_z + \xi\rho_{ж})R}{3\zeta\rho_{ж}} \quad (1.49)$$

$$\text{С учетом подстановки } U_0 = \left[\frac{256\beta_1^2 D_{12}^2 \rho_z^2}{4R^4(\rho_z + \xi\rho_{ж})} \frac{64(\rho_z + \xi\rho_{ж})^2 \rho_z^2 R^2}{9\zeta^2 \rho_{ж}^2 \rho_z^2 R^2} + \frac{g(\rho_{ж} - \rho_z)8R}{3\zeta\rho_{ж}} \right]^{1/2},$$

$$\alpha = 2 \frac{3\zeta\rho_{ж}}{8(\rho_z + \xi\rho_{ж})R} U_0,$$

вычислено их значения:

$$U_0 = \left[\frac{256 \cdot 64 \cdot (1,678)^2 \cdot (0,23)^2 \cdot (1,12)^2}{36 \cdot (0,1545)^2 \cdot (0,6)^2 \cdot (996)^2} + \frac{9,81 \cdot 994,88 \cdot 8 \cdot 0,001545}{3 \cdot 0,6 \cdot 996} \right]^{1/2} = 0,27796, \text{ м/с;}$$

$$\alpha = \frac{6 \cdot 0,6 \cdot 996}{8 \cdot 499,12 \cdot 0,001545} \cdot 0,27796 = 160,781$$

В этих обозначениях, закон изменения скорости примет вид:

$$U = 0,29096 \frac{1 - e^{-160,781t}}{1 + e^{-160,781t}} - 0,0009984 \quad (1.50)$$

Анализ этого уравнения показывает, что в первые моменты движения скорость нарастает очень быстро, но через время порядка 0,01 с рост скорости замедляется и стремится к пределу 0,258 м/с, что обусловлено процессами тепло-массообмена в пузырьке, которые описываются экспоненциальным уравнением. При этой оценке учитывается поправка скорости всплытия за счет параметра $\frac{B}{2A}$ и проявляющаяся в уменьшении скорости на постоянное, при заданной температуре, значение $3,3639 \cdot 10^{-2}$ м/с. Полученное выражение для скорости при подстановке в него гидродинамических величин и необходимых констант даёт значение, хорошо согласующееся с экспериментальными данными зависимости скорости всплытия газового пузырька от его радиуса, приведенными в [65].

Время насыщения, полученное ранее для всплытия пузырька в воде, - $t = 0,042$ с. Тогда путь, пройденный пузырьком до полного насыщения, составит $S \approx 1,08 \cdot 10^{-2}$ м.

$$S = U_0 \cdot 0,042 = 1,22 \cdot 10^{-2} - 1,41 \cdot 10^{-3} \approx 1,08 \cdot 10^{-2}, \text{ м.}$$

Этот же результат с очень высокой точностью можно получить прямым произведением скорости всплытия пузырька на время насыщения.

Наблюдение за движением пузырька во время всплытия на макете сатуратора, стенки которого выполнены из органического стекла, показали, что траектория движения пузырька не прямолинейная, а винтообразная (рисунок 6). Винтообразность траектории обусловлена неоднородностью гидродинамического сопротивления при смещении вектора скорости относительно плоскостей симметрии пузырька. Численные оценки приводят к тому, что длина пути, пройденного в слое жидкости, оказывается больше высоты столба жидкости в 1,205 раза.

Приведенные выше расчеты справедливы для одиночного всплывающего пузырька. С увеличением расхода газа начинает проявляться эффект слипания пузырьков, тем самым значительно увеличивается их объем, что снижает эффективность насыщения. Для компенсации снижения насыщения при слипании пузырьков необходимо увеличивать путь пузырька в насыщающей жидкости [65].

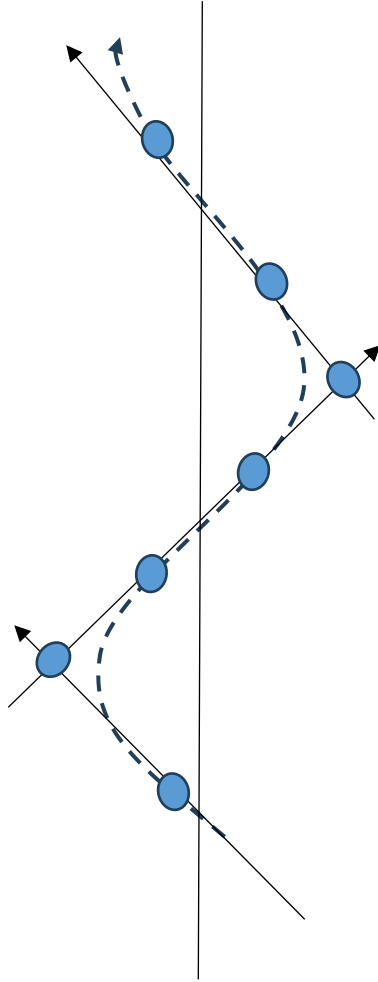


Рисунок 6 – Траектория движения свободно всплывающего пузыря

При расчётах конструкции сатураторов-барботёров необходимо оценивать не только необходимую высоту столба насыщающей жидкости в сатураторе, но и допустимую убыль жидкости, уносимой насыщаемым рабочим газом за определённое время, т.е. ресурс непрерывной работы генератора без регламентного обслуживания сатуратора-барботёра. Количество водяных паров, необходимое для насыщения газа, существенно зависит от температуры, при которой осуществляется тепло-массообмен, т.к. от температуры зависит плотность газа.

Для того, чтобы выяснить, какое количество водяных паров необходимо для полного насыщения одного пузырька газа, надо знать молярное отношение количества водяных паров к количеству сухого газа в насыщенном газе.

Рассмотрим некоторое количество влажного газа, которое состоит из m_{en} грамм водяного пара и m_{c2} грамм сухого газа. Тогда молярная доля водяного пара будет определяться выражением:

$$\chi_{en} = \frac{m_{en}}{\mu_{en}} \bigg/ \left(\frac{m_{c2}}{\mu_{c2}} + \frac{m_{en}}{\mu_{en}} \right) \quad \text{или} \quad \chi_{en} = \frac{m_{en}}{m_{c2}} \bigg/ \left(\frac{\mu_{en}}{\mu_{c2}} + \frac{m_{en}}{m_{c2}} \right),$$

где μ_{en} – молярная масса водяных паров;

μ_{cz} – молярная масса сухого газа.

Из определения соотношения смеси, $r_{\omega} = \frac{m_{\text{en}}}{m_{\text{cz}}}$ получим:

$$\chi_{\text{en}} = \frac{r_{\omega}}{0,64313 + r_{\omega}}, \quad (1.51)$$

где $\frac{\mu_{\text{en}}}{\mu_{\text{cz}}} = 0,64312997 \approx 0,64313$.

Для сухого газа, соответственно, будет $\chi_{\text{cz}} = \frac{0,64313}{0,64313 + r_{\omega}}$, r_{ω} определяется из парци-

альных давлений газов и смеси [73].

Пусть P – общее давление смеси (определяется внешним гидростатическим давлением), ν – общее число молей смеси. Тогда:

$$P = \sum_{i=1}^k P_i; \quad \nu = \frac{m}{\mu} = \sum_{i=1}^k \nu_i; \quad \text{где} \quad \nu_i = m_i / \mu_i, \quad \text{а} \quad P_i V = \nu_i R T.$$

Температура газа и водяных паров одинакова, т.к. процесс барботирования производится при равной температуре газа и жидкости. Выражение $P = \sum_{i=1}^k P_i$ есть закон Дальтона о пар-

циальных давлениях газов и смеси. $PV = \frac{m}{\mu} RT$ – уравнение состояния смеси. В применении

к влажному газу обозначим P_{cz} – давление сухого газа, а e – давление водяного пара в смеси. Тогда получим: $P = P_{\text{cz}} + e$; $e = \chi_{\text{en}} P$; $P_{\text{cz}} = \chi_{\text{cz}} P$. Считая водяной пар и сухой газ идеальными газами, уравнение состояния представляется в виде:

$$eV_0 = \frac{m_{\text{en}}}{\mu_{\text{en}}} RT_0 \quad \text{и} \quad (P - e)V_0 = \frac{m_{\text{cz}}}{\mu_{\text{cz}}} RT \quad (1.52)$$

Отсюда определяется массовая концентрация влаги:

$$d_{\text{en}} = \frac{m_{\text{en}}}{V} = \frac{e\mu_{\text{en}}}{RT}; \quad d_{\text{cz}} = \frac{m_{\text{cz}}}{V} = \frac{e\mu_{\text{cz}}}{RT}.$$

Для искомого отношения смеси r получается:

$$r = \frac{m_{en}}{m_{c2}} = \frac{\mu_{en}}{\mu_{c2}} \frac{e}{P-e} = \frac{0,64313 \cdot e}{P-e} \quad (1.53)$$

Свойства влажного газа отличаются от свойств идеального газа. В связи с этим, введено понятие эффективной упругости водяного пара в насыщенном (по отношению к воде) влажном газе:

$$e'_\omega = \frac{r_\omega}{0,64313 + r_\omega} \cdot P; \quad \frac{e'_\omega}{e_\omega} = f_\omega(P, T). \quad (1.54)$$

Значения $f_\omega(P, T)$, вычисленные Гоффом и Грэчем [74], опубликованы в Смитсоновских метеорологических таблицах [75]. Данные для $P_0 = 101,325$ кПа приведены в таблице 6.

Таблица 6

$T, ^\circ\text{C}$	$(f_\omega - 1) \cdot 10^4$	$f_\omega(P_0, T)$	$e_\omega, \text{гПа}$	$e'_\omega, \text{гПа}$	$r_\omega, \%$
5	43,96	1,004396	10,108	10,153	0,0038
10	43,96	1,004396	12,720	12,776	0,0076
15	44,96	1,004496	23,373	23,478	0,0106
20	44,96	1,004496	23,373	23,478	0,0146
25	46,13	1,004613	32,350	32,495	0,0219
30	47,40	1,004740	42,430	42,631	0,0273
35	49,33	1,004933	57,610	57,852	0,0388
40	51,40	1,005140	73,577	73,777	0,0491
45	53,53	1,005353	98,638	98,951	0,0681
50	55,96	1,005596	123,40	124,09	0,0868
55	58,03	1,005803	158,83	159,56	0,1204
60	60,53	1,006053	199,26	200,47	0,1534

r_ω – величина, выражающая процентное содержание паров воды в насыщенном газе.

Зная массу воздуха в пузырьке, были определены: масса водяных паров, необходимая для насыщения пузырька m_{en} ; отношение $\frac{m_{cm}}{\mu_{cm}}$ для каждого конкретного случая; объём пузырька с

насыщенным газом (определялся на основе уравнения Менделеева-Клапейрона $PV = \frac{m}{\mu} RT$).

Расчёты для интервала температур от 5 °C до 60 °C приведены в таблице 7.

Таблица 7

$T, ^\circ\text{C}$	$V_0 \cdot 10^8, \text{м}^3$	$m_{c_2} \cdot 10^8, \text{кг}$	$m_{\text{вн}} \cdot 10^{10}, \text{кг}$	$\frac{m_{c_1}}{\mu_{c_1}} \cdot 10^{10}, \text{кг}$	$\frac{m_{c_2}}{\mu_{c_2}} \cdot 10^{10}, \text{кг}$	$\frac{V}{V_0}, \%$
5	1,6025	1,9540	0,740	7,0197	6,9786	1,005889
10	1,5872	1,9019	1,451	6,8731	6,7925	1,011868
15	1,5735	1,8528	1,958	6,7259	6,6171	1,016442
20	1,5586	1,8038	2,628	6,5881	6,4721	1,022633
25	1,5556	1,7699	3,876	6,5364	6,3210	1,034076
30	1,5284	1,7103	4,669	6,3676	6,1080	1,042502
35	1,5135	1,6658	6,463	6,3083	5,9490	1,060397
40	1,4999	1,6238	7,973	6,2432	5,7990	1,076427
45	1,4844	1,5827	10,778	6,2513	5,6525	1,105935
50	1,4696	1,5426	13,389	6,2531	5,5092	1,135029
55	1,4545	1,5034	18,101	6,3749	5,3693	1,187287
60	1,4393	1,4654	22,477	6,4821	5,2334	1,238602

Из таблицы 6 следует, что процентное содержание паров воды в насыщенном газе с увеличением температуры возрастает.

Анализ таблицы 7 показывает, что зависимость объёма смеси от температуры связана главным образом с зависимостью процентного содержания паров воды, необходимых для полного насыщения, от температуры. Графики зависимостей V_0 , $\frac{m_{c_1}}{\mu_{c_1}}$, $\frac{V}{V_0}$ от температуры приведены на рисунках 7 – 9. Объем пузырька V_0 увеличивается с ростом температуры, что обуслов-

лено зависимостью от температуры радиуса пузырька. $R_0 = \frac{3r_0\sigma\varphi_0}{2g(\rho_{ж} - \rho_{г})}$, где σ зависит от тем-

пературы линейно, имея градиент $grad \sigma = -0,15 \cdot 10^{-3}$ Н/м, тогда как $(\rho_{ж} - \rho_{г})$ изменяется с ро-

стом температуры незначительно. Изменение $\frac{m_{c_1}}{\mu_{c_1}}$ обуславливается зависимостью r_0 от темпе-

ратуры, которая приведена в таблице 6.

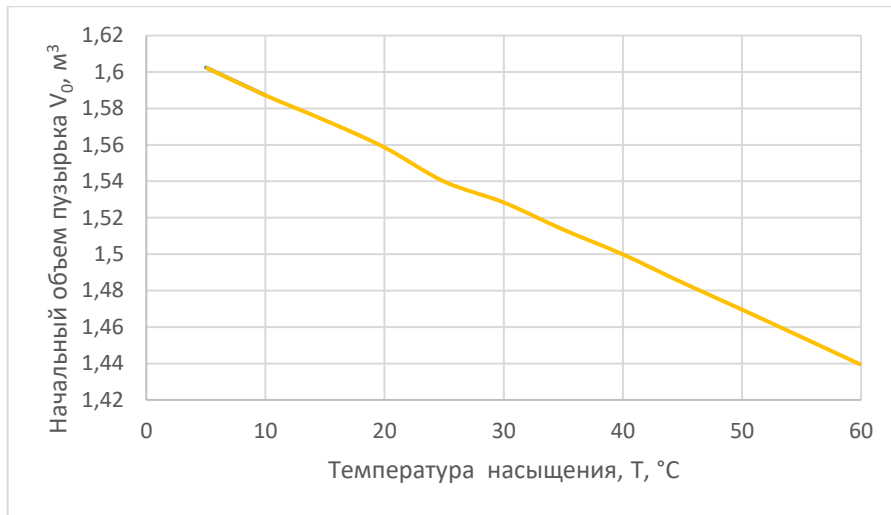


Рисунок 7 – Зависимость V_0 от температуры насыщения T

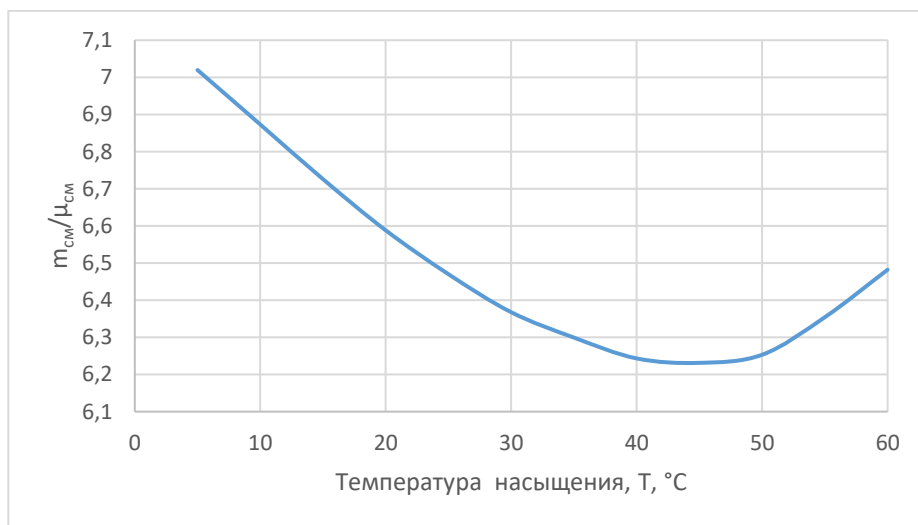


Рисунок 8 – Зависимость $\frac{m_{cm}}{\mu_{cm}}$ от температуры насыщения T

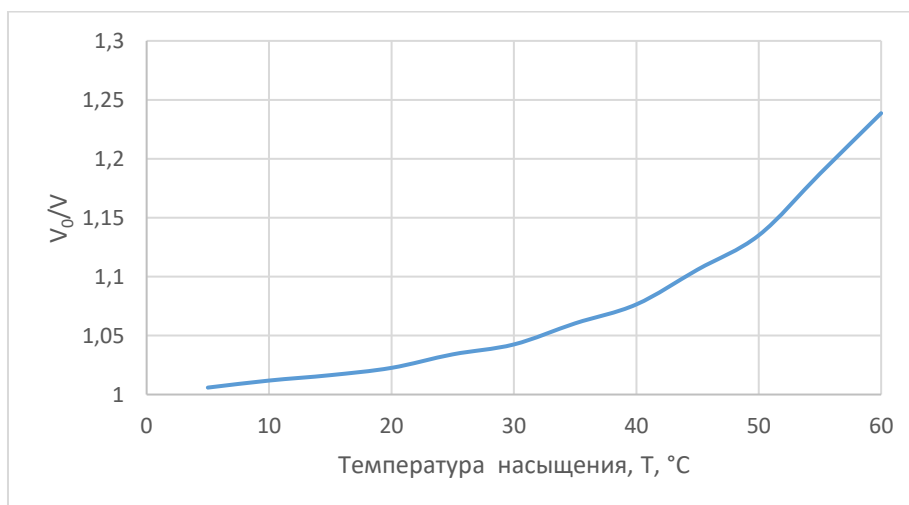


Рисунок 9 – Зависимость $\frac{V}{V_0}$ от температуры насыщения T

После отрыва от отверстия пузырёк, по мере его всплытия, насыщается парами воды, что приводит к увеличению его объёма. Кроме того, по мере приближения пузырька к поверхности воды увеличивается его объём из-за уменьшения гидростатического давления воды вокруг пузырька. Основной вклад в изменение объёма даёт процесс насыщения пузырька парами воды, дающий приращение объёма от 0,5889 % при 5 °С до вполне ощутимого значения в 23,8602 % при 60 °С. Изменение объёма за счёт гидростатического перепада давления в слое воды практически не зависит от температуры и слабо изменяется от 0,0010454 при 5 °С до 0,00102602 при 60 °С. Коэффициент изменения объёма за счёт перепада гидростатического давления, лежащий в пределах от 0,0010454 до 0,0010268, можно считать постоянным и вводить его в общий коэффициент изменения объёма в виде множителя. Изменение объёма за счёт изменения коэффициента поверхностного натяжения, если учесть, что при насыщении одного пузырька происходит уменьшение температуры не более чем на $3,34 \cdot 10^{-7}$ °С при 5 °С, и не более чем на $9,00 \cdot 10^{-6}$ °С при 60 °С, можно считать несущественным и пренебречь этим эффектом. Основной вклад в изменение объёма вносит процесс насыщения пузырька газа парами воды.

При проектировании сатураторов для генератора, воспроизводящего ТТР, был выполнен анализ массы водяных паров $m_{вп}$ и их объёма в жидком и газообразном состоянии, а также охлаждения насыщающей жидкости из-за эффекта насыщения.

Масса паров рассчитывалась по их процентному содержанию в насыщенном газе при данной температуре. Объём жидкой и газообразной фазы рассчитывался по их плотностям. Результаты расчётов потерь температуры водой из расчёта на насыщение одного пузырька и в пересчёте на один литр расхода газа приведены в таблице 8.

Таблица 8

$T, ^\circ\text{C}$	$m_{сг} \cdot 10^8, \text{ кг}$	$m_{вп} \cdot 10^{10}, \text{ кг}$	$\Delta T \cdot 10^3, ^\circ\text{C}$ на 1 л	$\Delta T \cdot 10^7, ^\circ\text{C}$ на 1 пузырь	Время охлаждения на 0,1 °C, с
5	1,9540	0,740	1,170	1,875	5128,205
10	1,9019	1,451	1,560	2,476	3846,154
15	1,8528	1,958	1,958	3,690	2558,635
20	1,8038	2,628	2,628	4,724	1979,545
25	1,7699	3,876	3,876	7,000	1333,333
30	1,7103	4,669	4,669	8,590	1067,615
35	1,6658	6,463	6,463	12,108	750,000
40	1,6238	7,973	7,973	15,149	593,707
45	1,5827	10,778	10,778	20,788	428,449
50	1,5426	13,389	13,389	26,247	335,946
55	1,5034	18,101	18,101	36,083	241,857
60	1,4654	22,477	22,477	45,347	190,440

При охлаждении воды в сатураторе возникает разность температур и, следовательно, тепловой поток от стенок сатуратора в слой воды.

Уравнение теплопроводности имеет вид:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial r} = \alpha \frac{\partial \Theta}{\partial t} \Delta T, \quad (1.55)$$

где Θ – функция распределения тепла, Вт/м²;

ΔT – разность температур, К;

α – коэффициент теплопроводности, Вт/(м²·К).

Расчёты показывают, что при объёмном расходе газа вплоть до $G_{об} = 0,012$ м³/с (12 л/с) влияние температурных потерь воды в результате её испарения в протекающие пузырьки газа очень хорошо компенсируется потоком тепла от стенок сатуратора и, следовательно, можно считать, что вода не охлаждается. Время охлаждения даже при таком режиме барботажа на 0,1 °С составляет 512,82 с при 5 °С, 197,95 с при 20 °С и 19,044 с при 60 °С (таблица 8). Теплоприток от стенок за это время вполне компенсирует потери температуры водой.

1.4.3 Метод фазового равновесия при воспроизведении ТКУ

Метод фазового равновесия при воспроизведении температуры конденсации углеводородов (ТКУ) реализуется в генераторе ТКУ и имеет ту же теоретическую основу и подобное конструктивное исполнение, что и при воспроизведении ТТР. Диапазон ТКУ определяется диапазоном температуры тепло-массообменного устройства генератора, обеспечивающего равновесное состояние системы «углеводородный газ – жидкий флюид». При давлении в измерительной камере измерителя ТКУ p_c , равном давлению в устройстве насыщения p_n ТКУ (T_k) будет численно равна температуре насыщения t_n . Это условие хорошо выполняется при высоком давлении, даже при наличии перепада давления, обусловленного динамическим режимом работы генератора. При снижении давления газа в системе «устройство насыщения – измеритель температуры конденсации» и приближении его к атмосферному процесс реализации фазового равновесия становится более чувствительным к перепаду давления. В общем случае, температура конденсации углеводородов T_k определялась соотношением:

$$T_k = T_n + \Delta T_{nc} \quad (1.56)$$

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.

Отличие температуры конденсации углеводородов на выходе генератора от температуры устройства насыщения для известного однокомпонентного углеводорода было учтено на основе уравнения состояния Пенга-Робинсона [76, 77], описывающего поведение углеводородных смесей, путем решения его для P_c и P_n :

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2}; \quad (1.57)$$

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

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

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, для изооктана определяется выражением:

$$\Delta T_n = \left(\begin{aligned} &0,138694358 + 0,1227640892 \cdot 10^{-2} \cdot T_n + 0,4145627555 \cdot 10^{-6} \cdot T_n^2 - \\ &- 0,7610867581 \cdot 10^{-7} \cdot T_n^3 + 1,805688854 \cdot 10^{-10} \cdot T_n^4 + \\ &+ 0,64683664 \cdot 10^{-13} \cdot T_n^5 \end{aligned} \right) \cdot \frac{\Delta p}{P_n} \quad (1.58)$$

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

Неопределённость расчета поправки по формуле (1.58) не превышает 0,03 % [78].

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 плюс 30 °С и минус 60 °С соответственно). При перепаде 5 кПа (расход газа более 5 л/мин) – от 0,28 °С до 0,88 °С.

На рисунке 10 приведена расчётная зависимость неопределённости поправки ΔT_{nc} от перепада давления в ТМОУ генератора ТКУ высокого давления.

В качестве тепло-массообменного устройства генератора ТКУ во всём диапазоне температуры его термостатирования применяется сатуратор – барботёр, физические процессы в котором аналогичны приведенным в п 1.4.2.

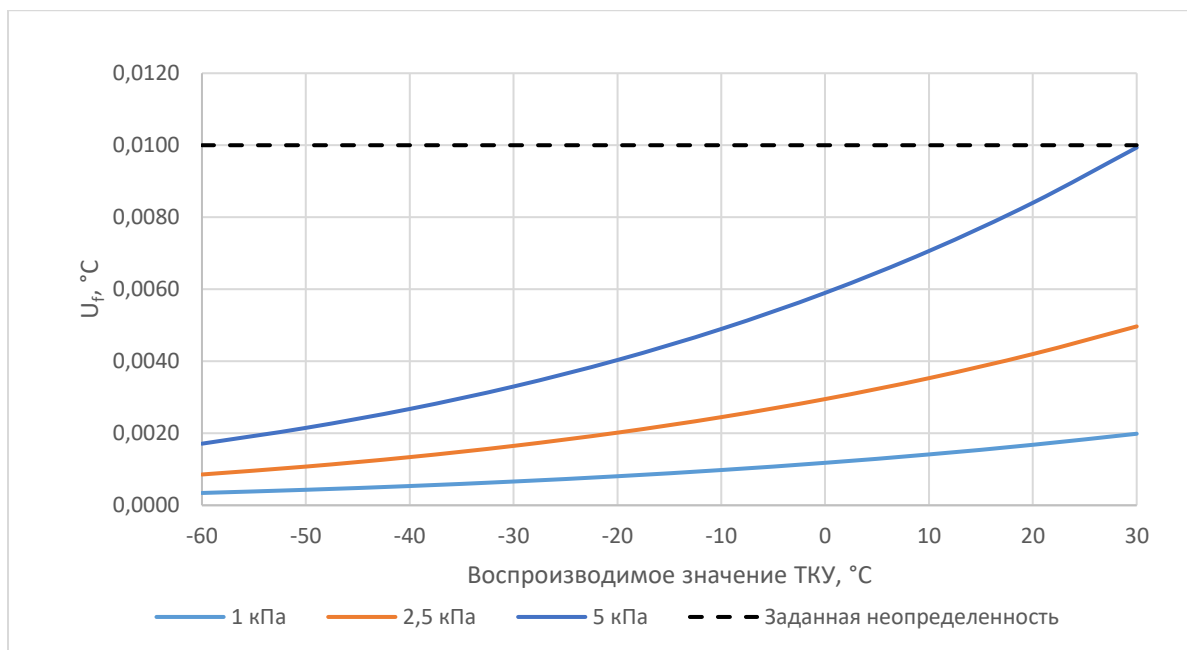


Рисунок 10 - Зависимость неопределённости поправки ΔT_{nc} от перепада давления при давлении насыщения 250 кПа

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.

В результате исследований методов и средств, лежащих в основе метрологического обеспечения измерений ТТР и ТКУ в Российской Федерации, выполненных автором и отраженных в первой главе диссертационной работы установлено:

- 1) Обоснована необходимость расширения диапазона ГЭТ 151 при воспроизведении единицы ТТР в область низких значений ТТР до минус 120 °C;
- 2) Обоснована необходимость создания ГПЭ единицы ТКУ и обеспечение метрологической прослеживаемости измерений ТКУ в востребованном диапазоне от минус 60 °C до плюс 30 °C;
- 3) Обоснован выбор метода фазового равновесия при воспроизведении единиц ТТР и ТКУ, положенный в основу работы создаваемых эталонных генераторов ТТР и ТКУ;
- 4) Установлены основные параметры, определяющие процесс воспроизведения ТТР и ТКУ динамическими генераторами. Оценено их влияние на метрологические и технические характеристики разрабатываемых генераторов в требуемом диапазоне воспроизводимых значений ТТР и ТКУ и в требуемом диапазоне влияющих величин;

ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭТАЛОННОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГЕНЕРАТОРА ТТР

2.1 Конструкция низкотемпературного генератора ТТР

Как было отмечено в первой главе, влажный газ приводится в состояние фазового равновесия в ТМОУ генераторов влажного газа. В известных конструкциях это осуществлялось одним из двух способов, которые реализовывались отдельно: либо конденсацией излишней влаги из газа на стенках устройства при его охлаждении до требуемой температуры точки росы в ТМОУ сепараторного типа, либо насыщением газа влагой при прохождении его над поверхностью льда или через столб воды в ТМОУ сатураторного типа. Оба способа имеют ряд одинаковых источников неопределённости при получении насыщенного влагой газа: градиент температуры по поверхности ТМОУ, недостаточное время протекания тепло-массообменных процессов и др. Тепло-массообменные процессы в сепараторе и сатураторе по физической сути обратны друг другу и дают вклад в неопределённость воспроизводимой ТТР с противоположным эффектом (знаком):

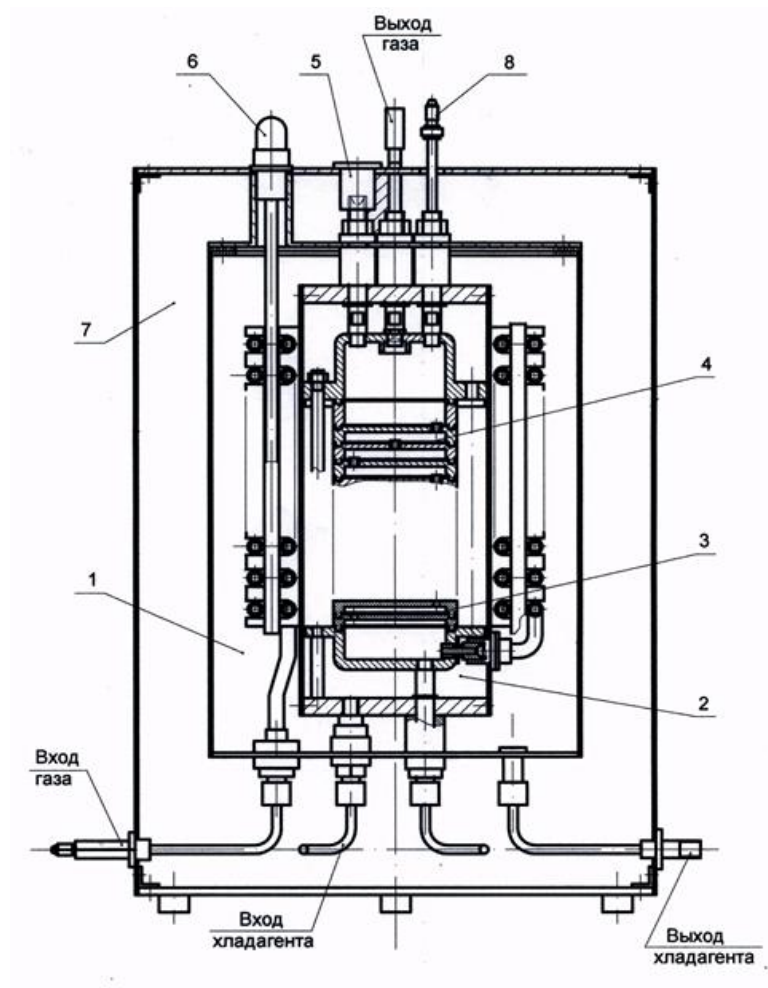
- в ТМОУ сепараторного типа при установившемся режиме тепло-массообмена поток энергии направлен от парогазовой смеси к поверхности конденсации (стенке). Температура стенки повышается за счёт выделяемой при конденсации теплоты. Для уменьшения возникающего градиента температуры и достижения фазового равновесия необходимо обеспечить непрерывный отвод тепла от стенки путём термостабилизации при температуре равной ТТР. Температура парогазовой смеси на выходе сепаратора (ТТР) в идеале должна быть ниже температуры поверхности стенки сепаратора (температуры термостабилизации ТМОУ);

- в ТМОУ сатураторного типа в установившемся режиме тепло-массообмена поток энергии направлен в обратную сторону от испаряющей поверхности слоя льда (поверхности раздела фаз) к парогазовой смеси. Температура парогазовой смеси на выходе сатуратора (ТТР) в идеале должна быть выше температуры поверхности стенки сепаратора (температуры термостабилизации ТМОУ).

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, объединёнными в моноблок. [79]. Упрощённая схема тепло-массообменного устройства и его внешний вид (без теплоизоляции и внешнего кожуха) приведены на рисунках 11 и 12. ТМОУ представляет собой двухконтурный низкотемпера-

турный кожуха) приведены на рисунках 11 и 12. ТМОУ представляет собой двухконтурный низкотемпературный воздушный термостат, охлаждаемый парами жидкого азота, во втором контуре которого размещены сепаратор и совмещенный с ним сатуратор (рисунок 11).

На вход ТМОУ в первый контур термостата (1) подается от блока подготовки рабочий газ, температура точки росы которого не менее чем на $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ превышает температуру термостатирования ТМОУ. В состав блока подготовки входит генератор влажного газа, реализующий метод смешивания при воспроизведении стабильных значений ТТР в диапазоне от минус $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ до плюс $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. В первом контуре ТМОУ в предварительном теплообменнике происходит понижение температуры рабочего газа до близкой к температуре термостатирования. Затем газ поступает во второй контур термостата (2), в котором размещены сепаратор (3) и совмещенный с ним сатуратор (4). 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).



1 – термостат (первый контур); 2 – термостат (второй контур); 3 – сепаратор; 4 – сатуратор; 5 – термометр; 6 – датчик терморегулятора; 7 – теплоизоляция; 8 – штуцер.

Рисунок 11 - Упрощенная схема тепломассообменного устройства и его внешний вид (без теплоизоляции и внешнего кожуха)

Разница температур T_1 и T_2 имеет место за счет 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 не температура корпуса ТМОУ, как в аналогичных установках, а непосредственно температура газа, измеряемая изолированным от корпуса ТМОУ термометром (5), установленным в отверстие штуцера выхода газа и омываемым потоком насыщенного рабочего газа. Полнота и хорошая динамика процессов конденсации/насыщения достигается за счет приближения термодинамической температуры рабочего газа при прохождении первого контура термостата, к температуре сепаратора (сатуратора). Датчик терморегулятора термостата (6) расположен в первом контуре, охлаждение которого производится потоком паров жидкого азота, прошедшим второй контур термостата. ТМОУ имеет пассивную теплоизоляцию корпуса из пенопласта (7) и активную изоляцию от внешних теплопритоков за счет их уноса потоком отработавших паров жидкого азота из второго контура. Давление рабочего газа в сатураторе измеряется манометром, подключаемым к штуцеру (8).



Рисунок 12 – Сепаратор и сатуратор ТМОУ в сборе.

Жидкий азот для охлаждения термостата забирается из сосудов Дьюара и дозируется устройством подачи хладагента (далее – УПХ). Управление работой УПХ осуществляет терморегулятор собственной разработки, собранный на микроконтроллере. В конструкции ТМОУ применены материалы, исключающие коррозию под воздействием влаги, содержащейся в рабочем газе и конденсирующейся из окружающей атмосферы.

Термодинамические процессы, происходящие в ТМОУ, были рассмотрены в первой главе, где были получены математические выражения для расчётов значений параметров сепараторов (сатураторов) ТМОУ. Результаты расчётов были применены в предложенной новой конструкции ТМОУ.

Основные параметры конструкции ТМОУ, определяющие характеристики генератора:

- площадь поверхности теплообмена сепаратора (сатуратора) необходимая для достижения заданной степени конденсации (насыщения) газа во всём диапазоне воспроизводимой ТТР;
- требуемый слой льда на поверхности теплообмена сатуратора ТМОУ, обеспечивающий требуемую продолжительность работы генератора без технического обслуживания сатуратора.

Эти параметры рассчитывались по полученным в главе 1 формулам (1.24) и (1.25) соответственно.

При расчёте были приняты следующие значения определяющих величин (исходя из требуемых характеристик разрабатываемых устройств, опыта применения аналогичного оборудования и существующих справочных данных):

1) Средний объёмный расход рабочего газа, $G_{об.ср.}$ $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$

(для оценки минимальной общей площади тепло-массообмена ТМОУ);

2) Максимальный объёмный расход рабочего газа, $G_{об.макс.}$ $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$

(для оценки минимальной общей площади тепло-массообмена ТМОУ
и минимальной площади тепло-массообмена сатуратора ТМОУ);

3) Максимальная массовая концентрация влаги воспроизводимого газа
на выходе сатуратора ТМОУ, C $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{м}^3$

(для оценки минимальной общей площади тепло-массообмена ТМОУ
и минимальной площади тепло-массообмена сатуратора ТМОУ);

4) Максимальное изменение массовой концентрация влаги рабочего
газа на входе в сатуратор ТМОУ при допустимых колебаниях
температуры термостатирования, ΔC $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ кг}/\text{м}^3$

(для оценки минимальной площади тепло-массообмена сатуратора ТМОУ);

5) Допустимый температурный перепад между потоком влажного газа
и поверхностью ТМОУ (стенкой), ΔT $0,03 \text{ К}$

(для оценки минимальной площади тепло-массообмена ТМОУ);

6) Удельная теплота кристаллизации/плавления льда, r $3,32 \cdot 10^5 \text{ Дж}/\text{кг}$

7) Коэффициент теплоотдачи при плавлении (кристаллизации) льда, α $7 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$

8) Плотность льда, ρ $917 \text{ кг}/\text{м}^3$

9) Периодичность технического обслуживания ТМОУ, t

1 мес.

Результат расчёта:

- площадь тепло-массообмена – $0,2 \text{ м}^2$;

- высота слоя льда – $0,6 \text{ мм}$.

Конструкция ТМОУ обеспечивает требуемые параметры.

Внешний вид пневматического блока эталонного генератора ТТР приведен на рисунке 13. Управление эталонным генератором осуществляет вновь разработанный пульт управления, включающий в себя средства измерения температуры и давления, блок подготовки газа, блок управляющей электроники и персональный компьютер. Управление генератором осуществляется с помощью специально разработанного аппаратно-программного комплекса «Эталон-2014» (рисунок 14).



Рисунок 13– Блок пневматический эталонного генератора ТТР

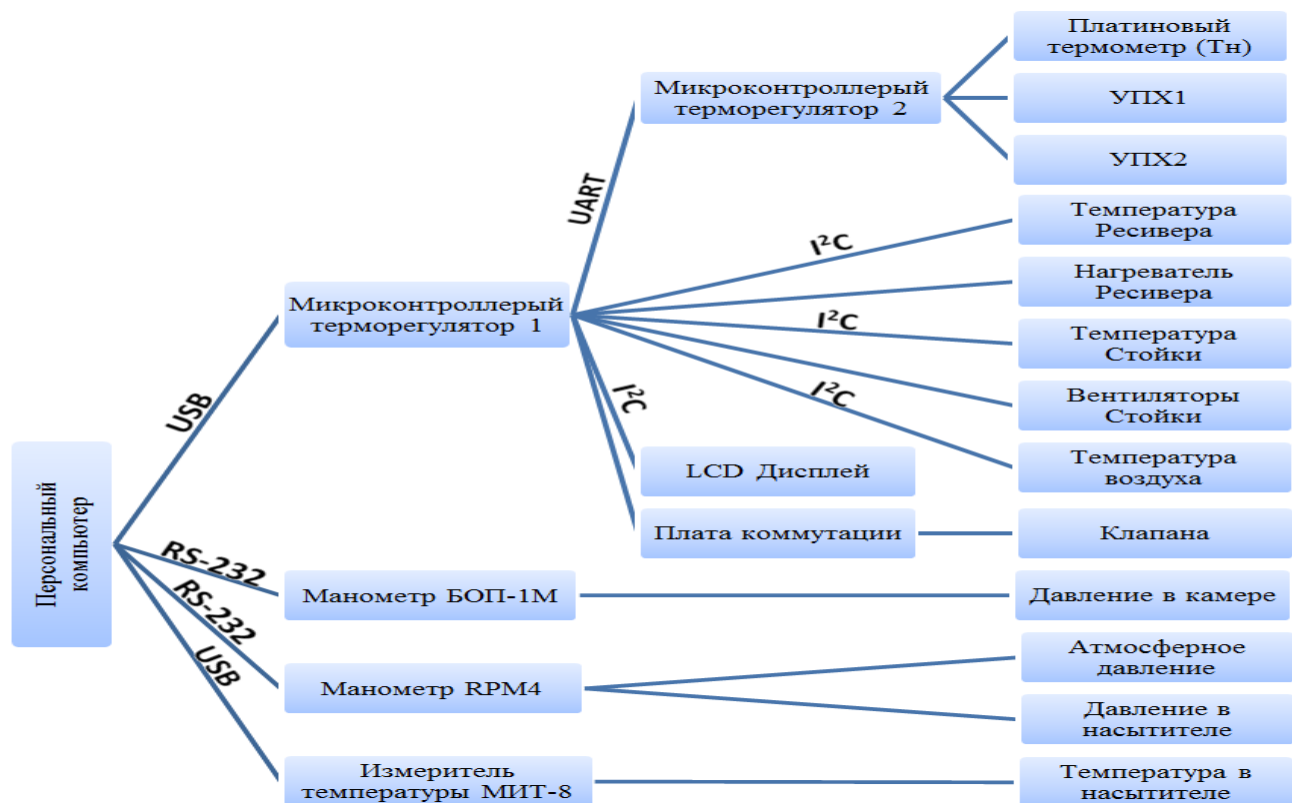


Рисунок 14 - Блок-схема программно-аппаратного комплекса «ЭТАЛОН 2014»

Управление генератором осуществляет ПК с разработанным программным обеспечением. Для создания программного обеспечения использовалась среда C++ Builder XE3, как наиболее подходящая как для решения математических задач, так и для управления периферийным оборудованием генератора по цифровым последовательным интерфейсам RS-232 и USB. Для измерения влияющих величин в состав комплекса входит следующее измерительное оборудование: барометр образцовый БОП-1М, калибратор давления RPM4, многоканальный прецизионный измеритель температуры МИТ-8 с первичными преобразователями температуры ПТСВ-2К-1. Используемые средства измерений позволяют определять температуру насыщения и давление рабочего газа, участвующие в расчёте ТТР, а погрешность этих средств измерений входит в расчёт неопределённости воспроизведения ТТР. За поддержание заданной температуры в ТМОУ, ресивере и приборной стойке отвечают микроконтроллерные терморегуляторы собственной разработки. Для обеспечения поддержания температуры ТМОУ с необходимой стабильностью во всем диапазоне температур термостатирования разработано микропроцессорное программное обеспечение, реализующее подбор коэффициентов в зависимости от заданной температуры термостатирования и вычисление функций ПИД регулирования. Терморегулятор работает в двух режимах:

– при захолаживании ТМОУ терморегулятор осуществляет порционную подачу жидкого азота в охладительный контур термостата при помощи электромагнитного клапана;

– при достижении температуры термостатирования близкой к заданной, терморегулятор переключается в пропорциональный режим регулирования посредством контролируемого нагрева хладагента в сосуде Дьюара. Для более точного регулирования и осуществления лучшего перемешивания среды в воздушном термостате к хладагенту подмешивается сухой газообразный азот.

Температура в ресивере поддерживается при помощи регулирования мощности нагревателя, а в приборной стойке – за счет изменения скорости вращения охлаждающих вентиляторов.

Датчиком температуры в ТМОУ является платиновый термометр ПТСВ-2К-1. Температура измеряется измерителем температуры МИТ 8.15. Периодичность измерения температуры задаётся программно с ПК. Аппаратные шумы при измерении температуры не превышают 0,001 °С. Колебания поддерживаемой температуры в ТМОУ не превышают 0,03 °С.

Внешний вид пульта управления эталонным генератором ТТР приведен на рисунке 15.



Рисунок 15 - Пульт управления эталонным генератором ТТР

Структурная схема комплекса оборудования представлена на рисунке 16.

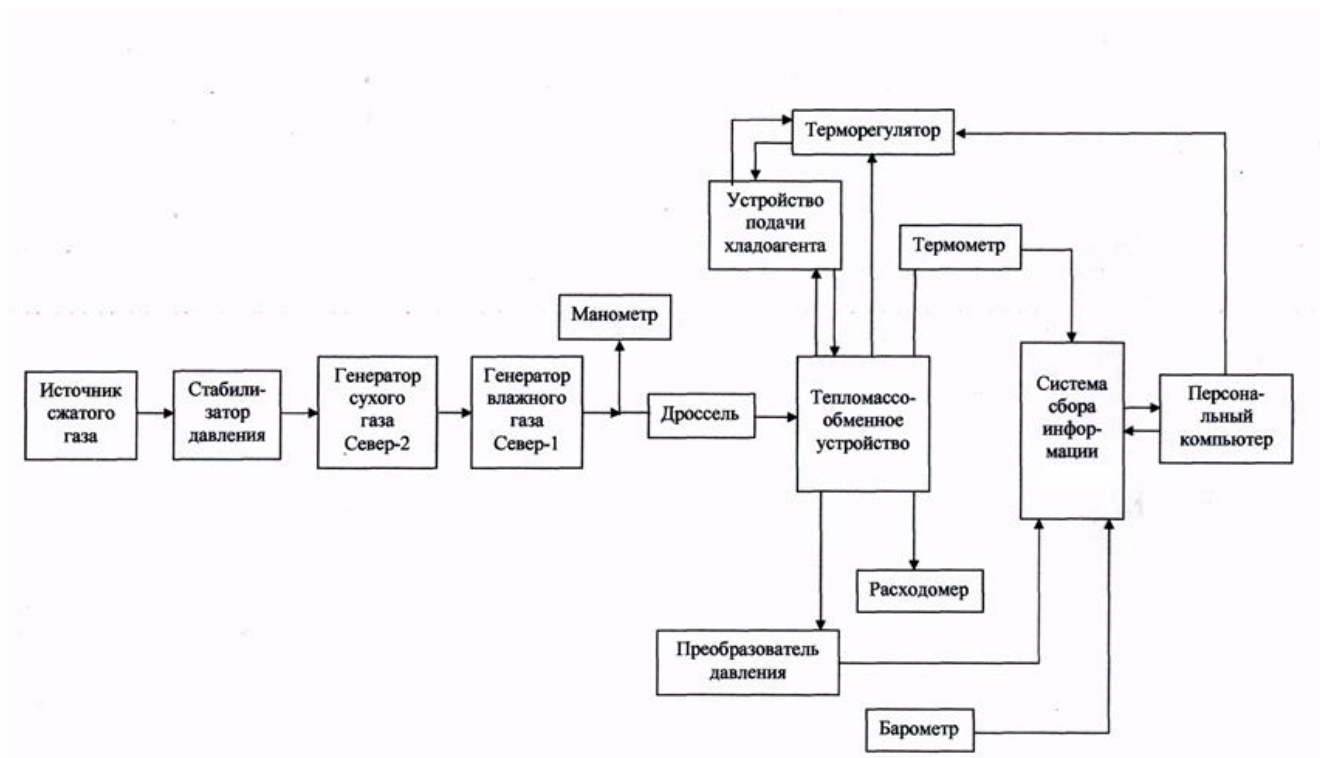


Рисунок 16. Эталонный генератор ТТР. Схема структурная

2.2 Исследование метрологических характеристик низкотемпературного генератора ТТР

Исследования разработанного генератора проводились на всех этапах его создания и при его адаптации в состав ГЭТ 151. По результатам исследований вносились изменения в конструкцию генератора и технологию процесса воспроизведения ТТР.

Так, при исследовании времени выхода генератора на установившийся режим воспроизведения ТТР при задаваемой температуре термостатирования близкой к 0 °С, вследствие малого расхода охлаждающих паров жидкого азота, время выхода на режим было большим и уменьшалось по мере снижения заданной температуры термостатирования. Это объяснялось низкой интенсивностью процесса теплопередачи. Было предложено решение, основанное на разбавлении хладагента сухим газообразным азотом, имеющим температуру лабораторного помещения и расход которого регулируется. Были отработаны режимы подачи азота по дополнительной линии на смешивание в зависимости от заданной температуры термостатирования, обеспечивающие минимальное время выхода ТМОУ на установившийся режим работы.

Введение дополнительного потока сухого азота с контролируемым расходом также позволило снизить нестабильность температуры в термостате после его выхода на установившейся режим.

При задании низких значений температуры термостатирования наблюдался резкий перепад температуры по газовому тракту вблизи входа хладагента в ТМОУ, что приводило к интенсивной конденсации влаги до сепаратора и, как следствие, возможному выносу инея в линию выхода газа из ТМОУ. В конструкцию ТМОУ были введены экраны, обеспечивающие более равномерное распределение паров жидкого азота, омывающих элементы ТМОУ, сглаживающие перепады температуры по объёму ТМОУ.

В ходе исследований было определено минимальное значение, до которого можно понизить температуру ТМОУ. Измерялась температура термостатирования ТМОУ (без стабилизации). Результаты исследования приведены на рисунке 17:

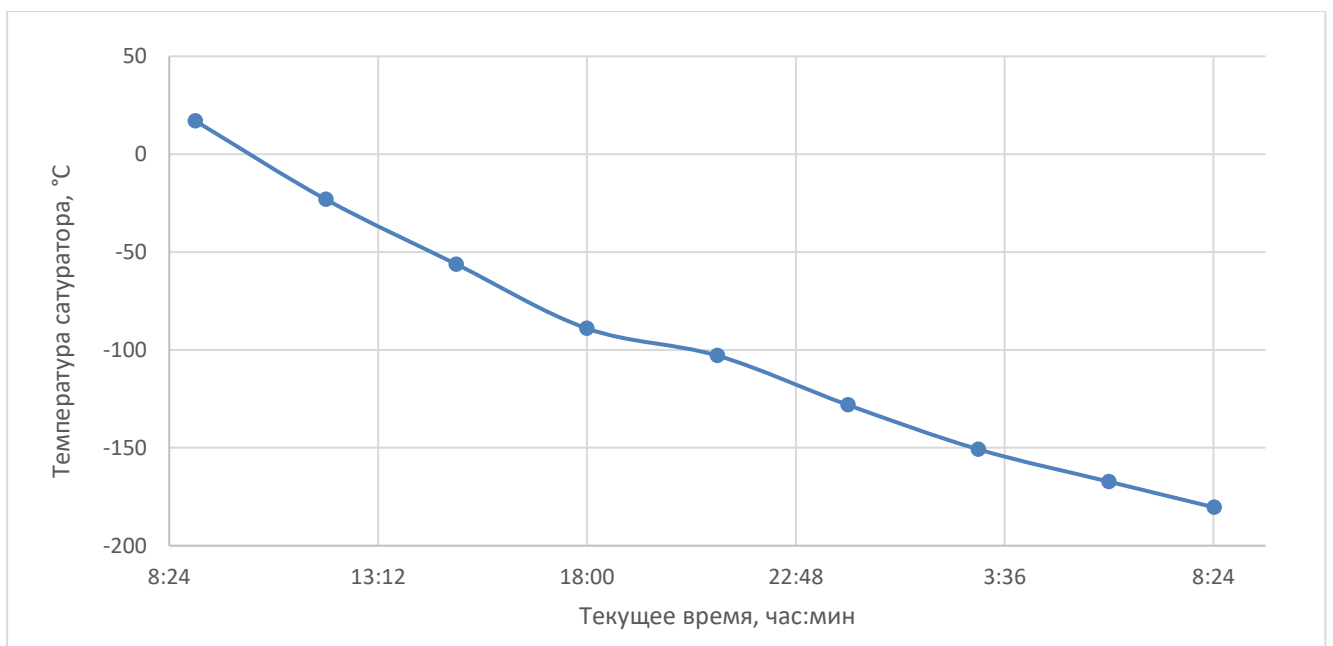


Рисунок 17 – Определение нижнего достижимого значения температуры сатуратора

Была исследована стабильность температуры термостатирования разработанного генератора в диапазоне от 0 °C до минус 120 °C. Измерялась температура термостатирования ТМОУ в течение 30 мин после выхода на установившееся значение температуры. Результаты исследований приведены на рисунках 18-22.

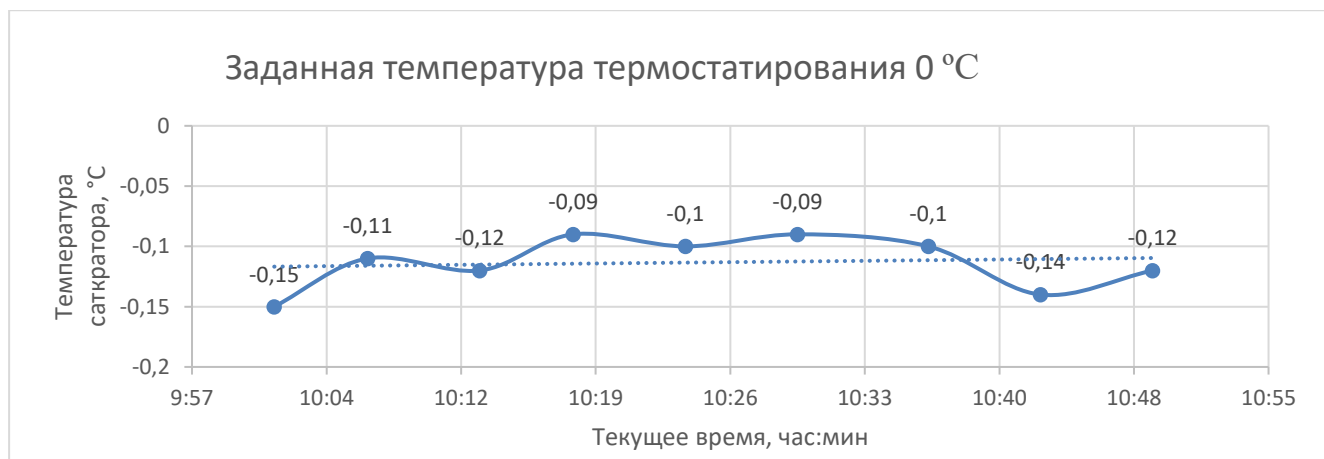


Рисунок 18 – Определение колебаний температуры сатуратора

Колебания температуры сатуратора в течение 30 мин не превышают $\pm 0,03$ °C.

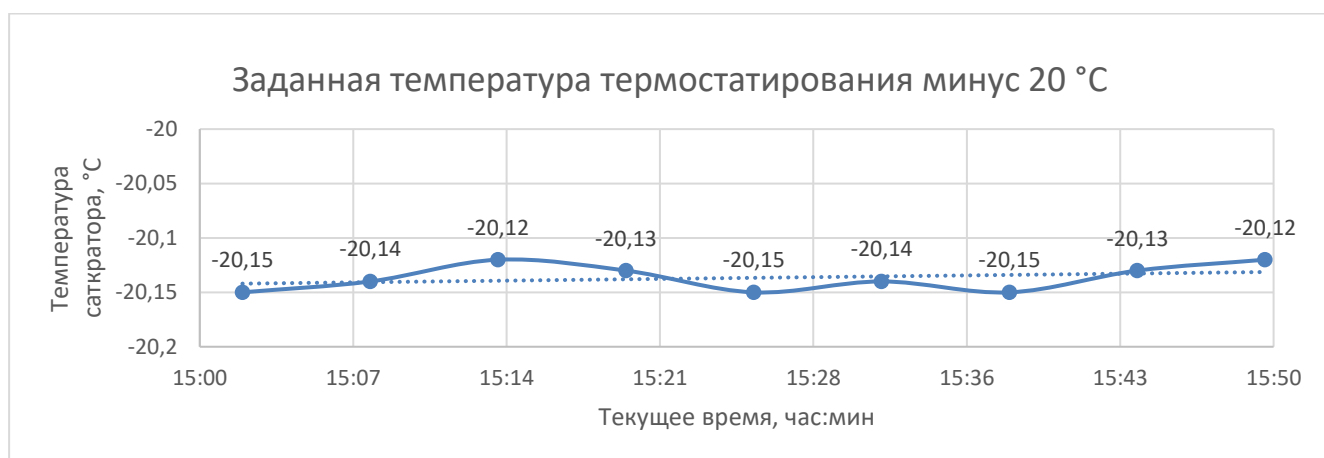


Рисунок 19 – Определение колебаний температуры сатуратора

Колебания температуры сатуратора в течение 30 мин не превышают $\pm 0,02$ °C.

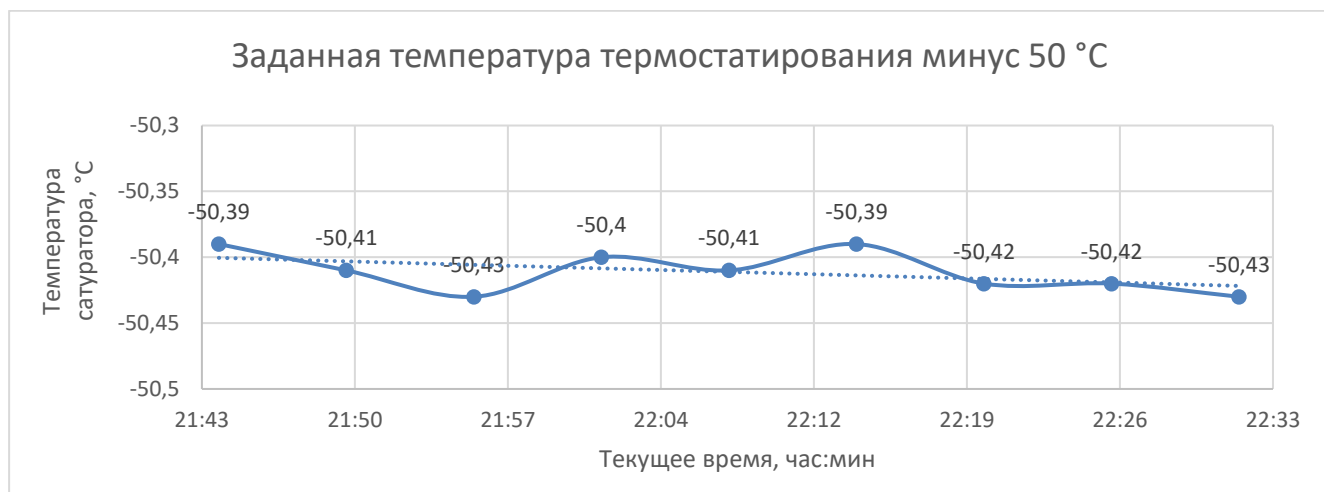


Рисунок 20 – Определение колебаний температуры сатуратора

Колебания температуры сатуратора в течение 30 мин не превышают $\pm 0,02$ °C.

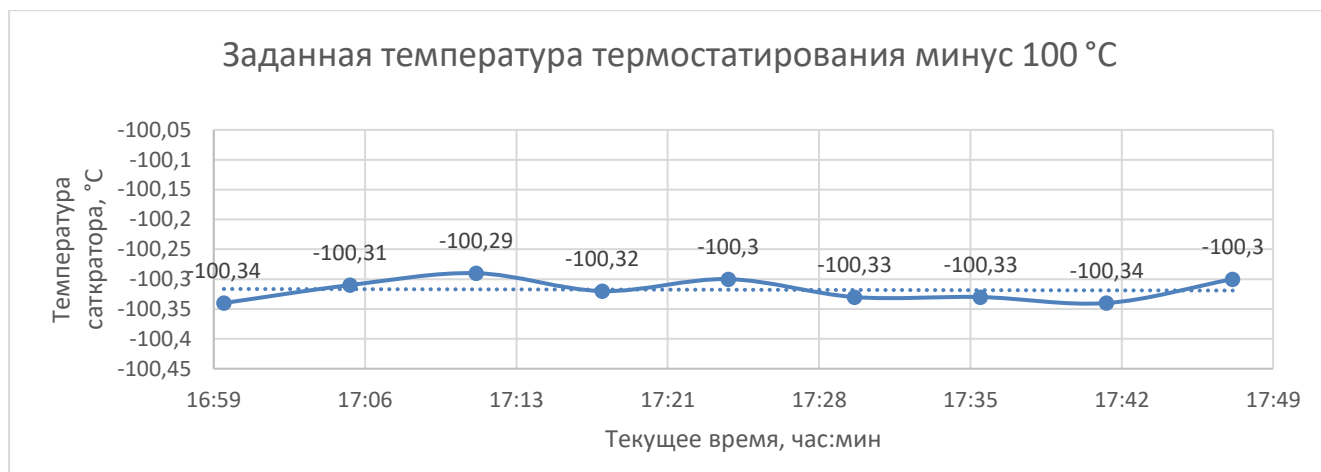


Рисунок 21 – Определение колебаний температуры сатуратора

Колебания температуры сатуратора в течение 30 мин не превышают $\pm 0,03$ °С.

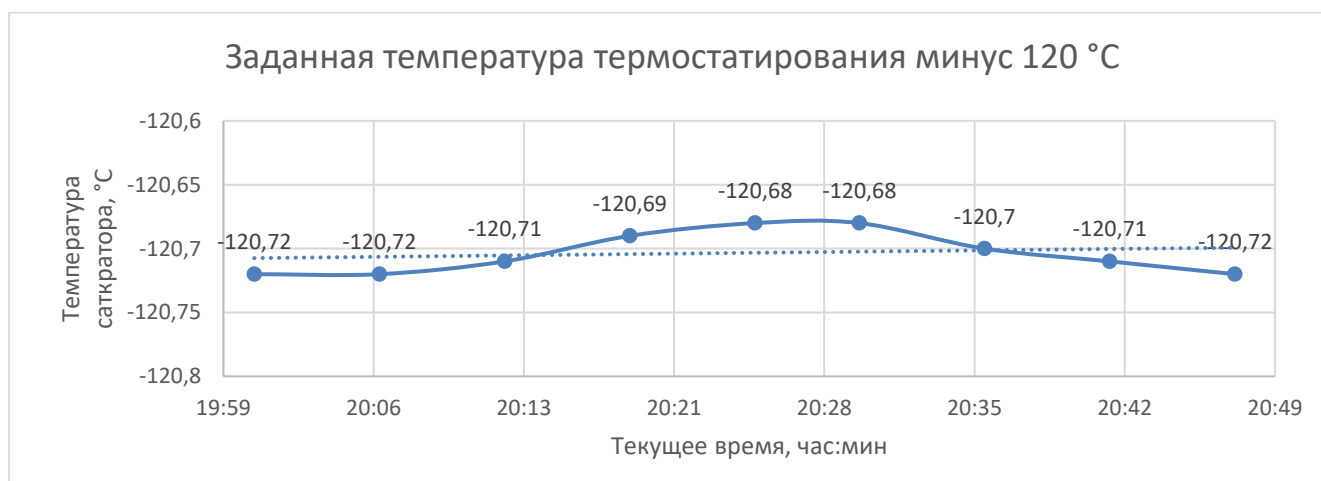


Рисунок 22 – Определение колебаний температуры сатуратора

Колебания температуры сатуратора в течение 30 мин не превышают $\pm 0,02$ °С.

Были определены диапазон и стабильность генератора ТТР. Измерялись: температура газа на выходе ТМОУ, время выхода на установившийся режим поддержания ТТР, стабильность воспроизводимой ТТР в течение часа, погрешность задания значений воспроизводимой ТТР. Проводились прямые измерения ТТР контрольным гигрометром на выходе генератора (в диапазоне от 0 °С до минус 90 °С) и измерение температуры термостатирования в диапазоне ниже минус 90 °С. Результаты исследований приведены на рисунках 23-27.

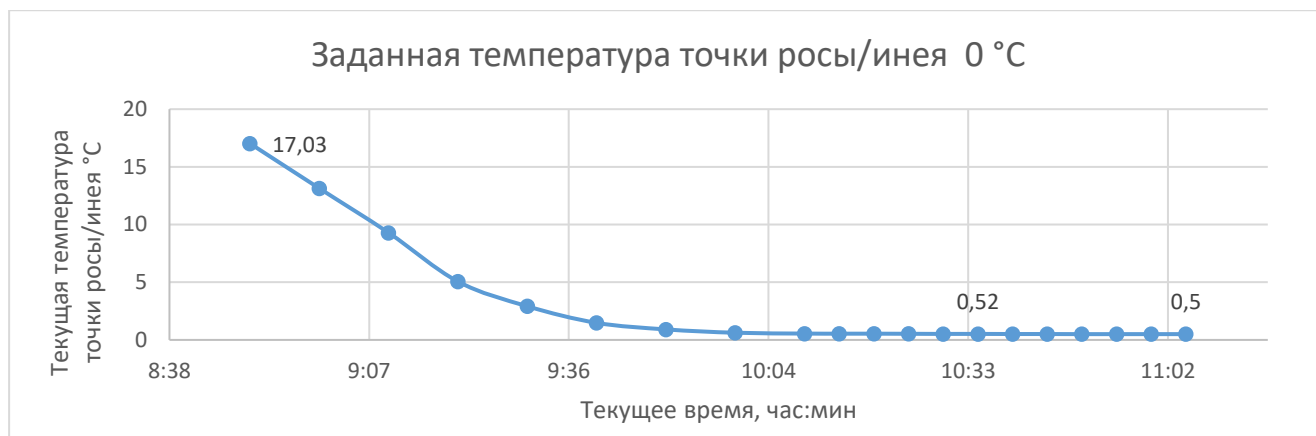


Рисунок 23 – Выход на установившийся режим воспроизведения при ТТР

Погрешность задания ТТР не более $\pm 0,5$ °С.

Время выхода на установившийся режим воспроизведения ТТР составило 1 час 20 минут.

Изменение воспроизводимой ТТР в установившемся режиме не более $\pm 0,03$ °С.

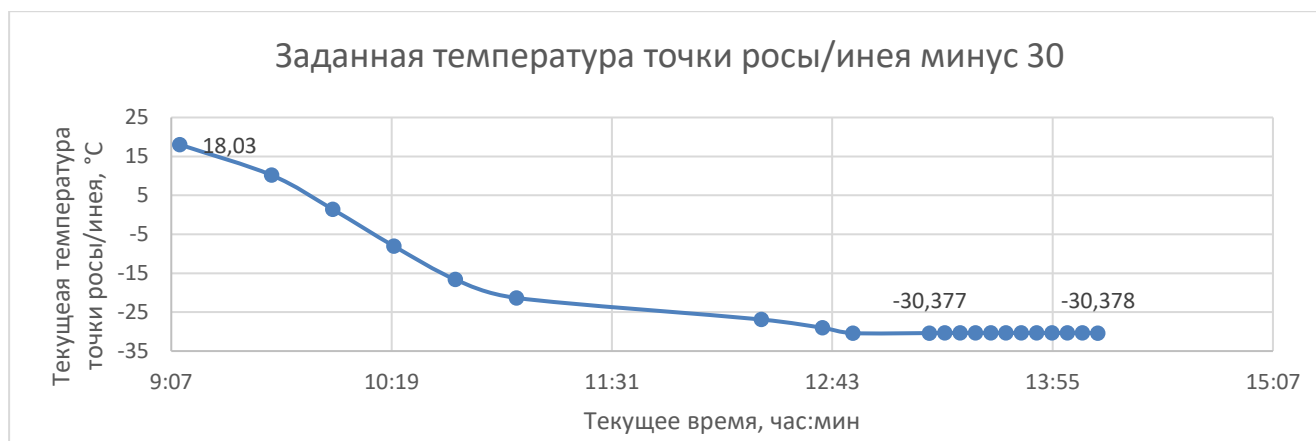


Рисунок 24 – Выход на установившийся режим воспроизведения ТТР

Погрешность задания ТТР не более $\pm 0,4$ °С.

Время выхода на установившийся режим воспроизведения ТТР составило 3 часа 40 минут.

Изменение воспроизводимой ТТР в установившемся режиме не более $\pm 0,02$ °С.

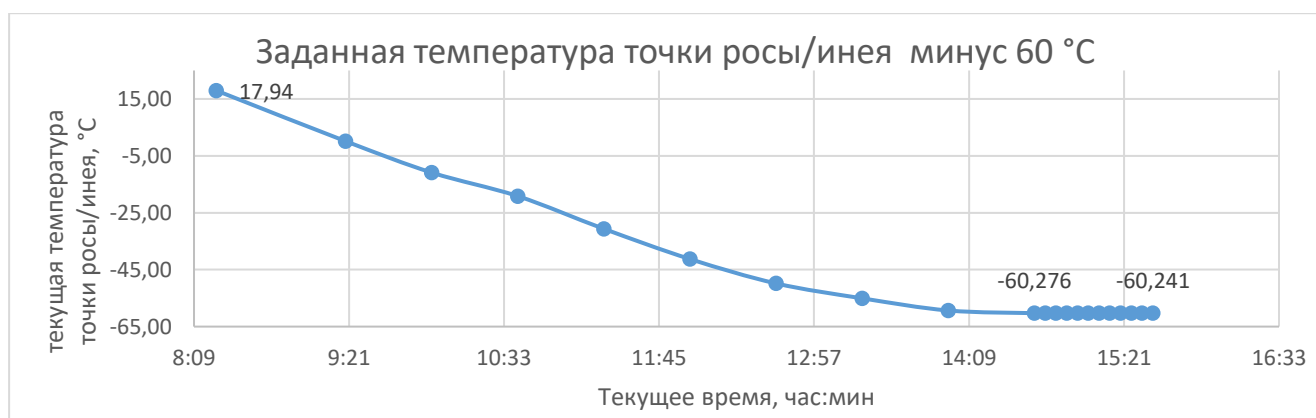


Рисунок 25 – Выход на установившийся режим воспроизведения ТТР

Погрешность задания ТТР не более $\pm 0,3$ °С.

Время выхода на установившийся режим воспроизведения ТТР составило 6 часов 20 минут.

Изменение воспроизводимой ТТР в установившемся режиме не более $\pm 0,03$ °С.

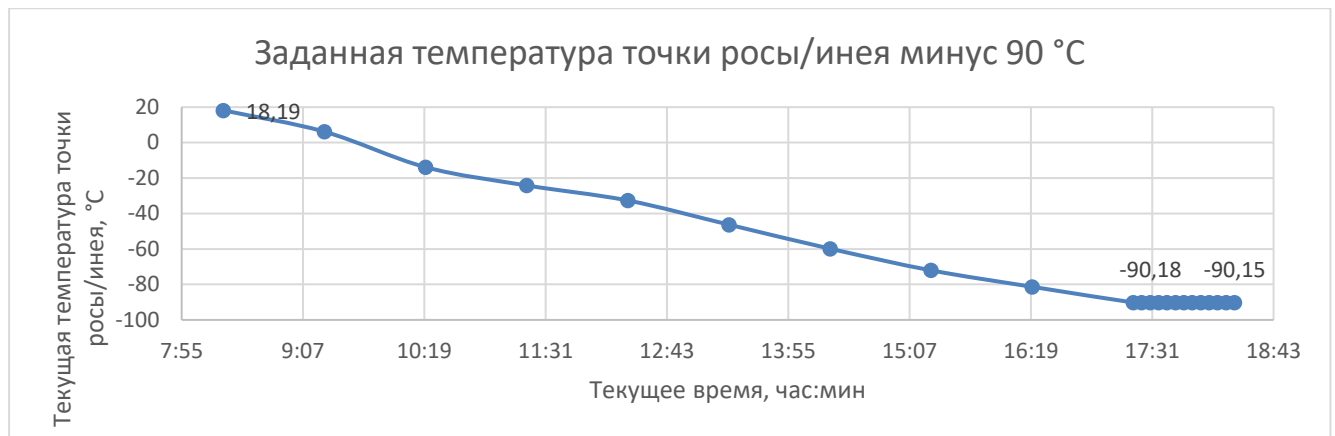


Рисунок 26 – Выход на установившийся режим воспроизведения ТТР

Погрешность задания ТТР не более $\pm 0,2$ °C.

Время выхода на установившийся режим воспроизведения ТТР составило 9 часов.

Изменение воспроизводимой ТТР в установившемся режиме не более $\pm 0,02$ °C.

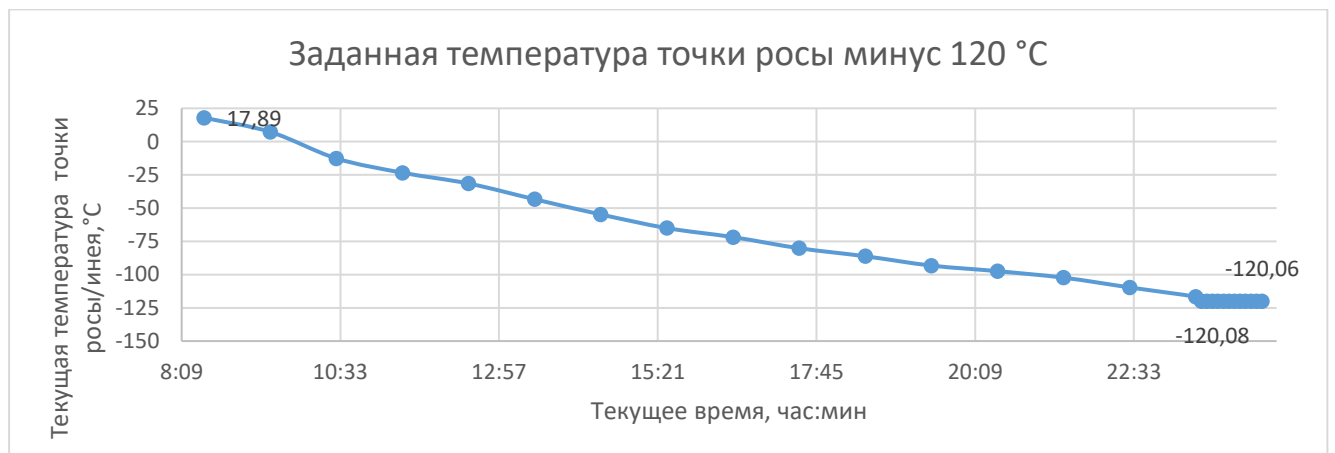


Рисунок 27 – Выход на установившийся режим воспроизведения ТТР

Погрешность задания ТТР не более $\pm 0,2$ °C.

Время выхода на установившийся режим воспроизведения ТТР составило 12 часов.

Изменение воспроизводимой ТТР в установившемся режиме не более $\pm 0,02$ °C.

Были проведены исследования полноты насыщения газа влагой при изменении расхода газа, проходящего через ТМОУ по результатам измерений ТТР на выходе эталонного генератора контрольным гигрометром. Измерения проводились при изменении расхода газа через ТМОУ при температуре термостатирования ТМОУ и давлении газа в пределах рабочих значений. Влияние изменения расхода газа на результат измерений ТТР не выявлено при изменении расхода газа на выходе эталонного генератора вплоть до 3 л/мин.

В результате проведенных исследований были подтверждены предполагаемые на этапе разработки метрологические характеристики созданного генератора, а по некоторым характеристикам – превосходили их. Была подтверждена обоснованность конструкции и методов воспроизве-

дения единицы ТТР разрабатываемым генератором.

Таблица 9 – Результаты исследований разрабатываемого эталонного генератора

Наименование исследований	Метод исследований	Обобщенные результаты исследований
1. Исследование среднеквадратического отклонения (СКО) результатов измерений при воспроизведении ТТР	Расчет по 15 рассчитанным воспроизводимым значениям	Максимальное значение СКО составило $\pm 0,03$ °C
2. Исследование стабильности температуры термостатирования разработанного генератора.	Прямое измерение температуры термостатирования генератора в пяти точках диапазона.	Колебания температуры термостатирования не превышают $\pm 0,03$ °C в течение часа во всем диапазоне температуры термостатирования
3. Исследование перепада давления газа между устройством насыщения и измерительной камерой гигрометра (в условиях фазового равновесия)	Прямое измерение давления в ТМОУ и в рабочей камере гигрометра при избыточном давлении на входе в ТМОУ 100 кПа, при расходе газа 0,5 л/мин и 3 л/мин.	Максимальный перепад давления в газовой линии к гигрометру при расходе газа 0,5 л/мин не превысил 0,1 кПа; при расходе газа 3 л/мин – 0,9 кПа.
4. Исследование достижимости нижней и верхней границы диапазона измерений и стабильности воспроизводимой ТТР. Оценка воспроизводимой температуры точки росы с помощью контрольного измерителя.	Прямое измерение температуры точки росы контрольным измерителем на выходе генератора	Получены значения ТТР росы от 0 °C до минус 120 °C. Изменение ТТР, измеренное контрольным гигрометром, не превысило $\pm 0,03$ °C в течение часа.
5. Исследование полноты насыщения азота влагой в ТМОУ	Прямое измерение ТТР на выходе генератора при разных расходах газа.	Изменение ТТР на выходе генератора при увеличении расхода газа до 3 л/мин не обнаружено.

2.3 Расчет неопределенности воспроизведения единицы ТТР

2.4.1 В соответствии с определением [1] температура точки росы/иней T_d – температура, при которой водяной пар, содержащийся в газе, охлажденном изобарически, становится насыщенным над водой/ льдом, то есть:

$$\frac{(\chi_c)_{p,T}}{(\chi_n)_{p,T_d}} = 1 \quad (2.1)$$

где $(\chi_c)_{p,T}$ - молярная доля влаги газа при давлении p и температуре T , например, в измерительной камере контрольного гигрометра; $(\chi_n)_{p,T_d}$ - молярная доля влаги в данном газе в ТМОУ при условии насыщения $(T = T_d)$. Здесь и далее индекс «с» относится к смеси газов, индекс «п» - к газовой смеси в состоянии насыщения.

При воспроизведении температуры точки росы/иней генераторами, реализующими метод фазового равновесия, при давлении в рабочей камере (внешнем гигрометре) P_c , равном давлению в ТМОУ P_n , температура точки росы/иней влажного газа T_d будет численно равна температуре насыщения t_n .

При давлении в камере внешнего гигрометра P_c , отличном от давления насыщения P_n , температура точки росы/иней влажного газа T_d определяется путем решения методом последовательного приближения уравнения (при начальном значении повышающего коэффициента $f(p_c, T_d) = 1$ [80]):

$$e(T_d) \cdot f(p_c, T_d) = \chi_n(p_n, t_n) \cdot p_c, \quad (2.2)$$

где $e(T_d)$ – давление насыщения чистого водяного пара при температуре T_d ;

Уравнение (2.2) для удобства можно представить в виде:

$$e(t_d) = \frac{e(t_n) \cdot f_n(p_n, t_n) \cdot p_c}{p_n \cdot f_c(p_c, t_d)}, \quad (2.3)$$

где: $e(t_d)$ парциальное давление насыщенного водяного пара в камере контрольного гигрометра ($E(\tau)$ или E), кПа, (при $t = t_c = t_d = \tau$ - температура точки росы/иней, °C);

$e(t_n)$ - парциальное давление водяного пара в ТМОУ (насытителе), кПа;

$f_c(p_c, t_d)$, $f_n(p_n, t_n)$ – повышающий коэффициент для влажного газа в камере контрольного гигрометра и ТМОУ соответственно.

Неопределенность по типу А температуры точки росы/иней, воспроизводимой разработанным генератором, не превышает 0,03 °C (таблица 9). Неопределенность температуры точки росы/иней по типу В обусловлены следующими составляющими (источниками):

1) составляющая неопределенности ТТР, обусловленная наличием эффекта объемной кристаллизации водяного пара в смеси;

- 2) составляющая неопределенности ТТР, обусловленная наличием уноса конденсированного слоя с поверхности конденсации сепаратора/сатуратора ТМОУ;
- 3) составляющая неопределенности ТТР, обусловленная неполным насыщения/конденсации смеси;
- 4) составляющая неопределенности ТТР, обусловленная нестабильностью влажности парогазовой смеси на входе в ТМОУ;
- 5) составляющая неопределенности ТТР, обусловленная нестабильностью расхода парогазовой смеси на входе в ТМОУ;
- 6) составляющая неопределенности ТТР, обусловленная нестабильностью поддержания температуры парогазовой смеси в ТМОУ;
- 7) составляющая неопределенности ТТР, обусловленная погрешностью измерения температуры парогазовой смеси в ТМОУ;
- 8) составляющая неопределенности ТТР, обусловленная нестабильностью давления парогазовой смеси в ТМОУ и на выходе генератора;
- 9) составляющая неопределенности ТТР, обусловленная погрешностью измерений давления и градиента давления в ТМОУ и на выходе генератора;
- 10) составляющая неопределенности ТТР, обусловленные неопределенностью табличных значений парциального давления насыщенных паров воды над поверхностью воды/иней;
- 11) составляющая неопределенности ТТР, обусловленная неопределенностью табличных значений коэффициентов, учитывающих неидеальность парогазовой смеси.

Вклад первых пяти составляющих неопределенности воспроизводимой ТТР оценивался косвенно по результатам измерений ТТР на выходе ТМОУ эталонного генератора контрольным гигрометром. Измерения проводились при изменении расхода газа через ТМОУ при температуре термостатирования ТМОУ и давлении газа в пределах рабочих значений. Влияние указанных составляющих неопределенностей на результат измерений ТТР не выявлено при изменении расхода газа на выходе эталонного генератора вплоть до 3 л/мин. (таблица 9).

Температурная составляющая неопределенности воспроизводимой ТТР обусловлена погрешностью измерения температуры на выходе ТМОУ, нестабильностью и неравномерностью температуры термостатирования ТМОУ. В свою очередь, погрешность измерения температуры включает погрешности измерительного преобразователя и вторичного устройства. Измерение температуры насыщения производится платиновыми термометрами сопротивления с абсолютной погрешностью измерения $\pm 0,005$ °С. Погрешность вторичного устройства в диапазоне, соответствующем диапазону температуры от минус 120 °С до 0 °С, не превышает $\pm 0,004$ °С. Для термостатирования ТМОУ используются двухконтурный воздушный термостат собственной

разработки, позволяющий обеспечить нестабильность температурного поля в рабочем объеме не более $\pm 0,03$ °C

Составляющая неопределенности ТТР вследствие нестабильности измерения давления в ТМОУ и измерительной камере гигрометра определяется погрешностями используемых средств измерения давления. Для измерения абсолютного давления в ТМОУ используется двухканальный многопредельный калибратор давления, предел допускаемой основной (приведенной) погрешности которого не превышает $\pm 0,008$ %. В рабочей камере в качестве измерителя давления используется барометр с пределом допускаемой основной (приведенной) погрешности, не превышающим $\pm 0,01$ %. Использование указанных средств измерения, перекрывающих весь диапазон давления в ТМОУ и измерительной камере контрольного (поверяемого) гигрометра, позволяет производить измерение давления в рабочем диапазоне давлений с относительной погрешностью не более $\pm 0,02$ %. Неопределенность используемой аналитической зависимости (формулы) давления насыщенного водяного пара от температуры в этом диапазоне температур изменяется от 0,01 % до 0,22 % [59].

Отклонение свойств влажного газа от свойств идеального учитывается с помощью повышающих коэффициентов $f_c(p_c, t_d)$, $f_n(p_n, t_n)$. Неопределенность справочных данных по повышающим коэффициентам влажного азота (воздуха) в анализируемом диапазоне рабочих условий эталонного генератора не превышает 1,4 % [74,75].

Теоретический расчет используемого в генераторе ТМОУ, а также экспериментальные исследования, проведенные при разработке генератора [20, 21], позволяют сделать вывод, что составляющая неопределенности, обусловленная неполнотой насыщения газа влагой (или неполной конденсацией влаги из газа) – на порядок меньше остальных составляющих.

2.4.2 Исходя из (2.3) неопределенность по типу В (u_B) парциального давления влажного газа на выходе эталонного генератора (в камере калибруемого гигрометра) в состоянии насыщения в условии фазового равновесия в ТМОУ, может быть представлена как:

$$u_B^2(E) = \left(\frac{d}{de}E\right)^2 \cdot u^2(e) + \left(\frac{d}{df_n}E\right)^2 \cdot u^2(f_n) + \left(\frac{d}{df_c}E\right)^2 \cdot u^2(f_c) + \left(\frac{d}{dp_c}E\right)^2 \cdot u^2(p_c) + \left(\frac{d}{dp_n}E\right)^2 \cdot u^2(p_n), \quad (2.4)$$

где: $\frac{d}{de}E = \frac{f_n p_c}{p_n f_c} = c_e$ – коэффициент чувствительности – производная парциального давления влажного газа на выходе эталонного генератора;

$$u(e) = \left(\frac{d}{dt_n} e \right) \cdot u(t_n) - \text{неопределенность парциального давления влажного газа в}$$

ТМОУ;

$u(t_n) = \sqrt{u^2(T) + u^2(t_{ni})}$ – неопределенность давления водяного пара, обусловленная температурными составляющими погрешности:

$u(T)$ – неопределенность давления водяного пара, обусловленная погрешностью термометра и вторичного блока;

$u(t_{ni})$ – неопределенность давления водяного пара, обусловленная неоднородностью и нестабильностью температуры в газовой системе генератора.

Неопределенность парциального давления влажного газа за счет неопределенности формулы для расчета повышающих коэффициентов влажного газа:

$$\frac{d}{df_c} E = \frac{e(t_n) \cdot p_c}{p_n \cdot f_c} = c_{fn} - \text{в объеме ТМОУ (насытителе);}$$

$$\frac{d}{df_c} E = \frac{-e(t_n) \cdot p_c \cdot f_n}{p_n \cdot (f_c)^2} = c_{fc} - \text{на выходе генератора (в камере гигрометра).}$$

Неопределенность парциального давления влажного газа за счет неопределенности давления газа:

$$\frac{d}{dp_c} E = \frac{e(t_n) \cdot f_n}{p_n \cdot f_c} = c_{pc} - \text{на выходе генератора (в камере гигрометра);}$$

$$\frac{d}{dp_n} E = \frac{-e(t_n) \cdot p_c \cdot f_n}{p_n^2 \cdot f_c} = c_{pn} \text{ в объеме ТМОУ (насытителе)}$$

В итоге неопределенность по типу В парциального давления, воспроизводимого эталонным генератором влажного газа:

$$u_B(E) = \sqrt{u^2(e) \cdot c_e^2 + u^2(f_n) \cdot c_{fn}^2 + u^2(f_c) \cdot c_{fc}^2 + u^2(p_c) \cdot c_{pc}^2 + u^2(p_n) \cdot c_{pn}^2} \quad (2.5)$$

Расчет неопределённостей выполнялся программно и был проверен (апробирован) при выполнении международных сличений ССТ-К6 «Ключевые сличения эталонов влажности по температуре точки росы/иней от минус 50 °С до +20 °С» [81].

Ниже приведены значения составляющих неопределенности воспроизведения ТТР эталонным низкотемпературным генератором.

Таблица 10 - Неопределенность воспроизведения ТТР

Источники неопределенностей	Температура точки росы/иней (°C)	
	-120	+0
Неопределенность по типу В давления насыщенного водяного пара (относительная)	0,008	0,007
Неопределенность по типу В для ТТР (абс.)	0,050	0,045
Неопределенность по типу А для ТТР (абс.)	0,030	0,030
Суммарная стандартная неопределенность для ТТР	0,060	0,055
Расширенная неопределенность для ТТР (k=2)	0,12	0,11

С целью проверки правильности принятых решений проведены сличения разработанного генератора, реализующего метод фазового равновесия, (ГФР) с ранее разработанными и исследованными генераторами из состава ГЭТ 151 реализующими метод двух давлений при положительной температуре термостатирования (ГПТ) и отрицательной температуре термостатирования (ГОТ) в общих для них диапазонах воспроизведения. Результаты сличений показали, что отклонения характеристик разработанного генератора от ГЭТ 151 не превышают значения погрешности примененного гигрометра-компаратора $\pm 0,05$ °C (рисунок 28). В процессе выполнения сличений были отработаны процедуры передачи единицы ТТР эталонам (методом сличений с помощью компаратора) и высокоточным средствам измерений методом (методом прямых измерений).

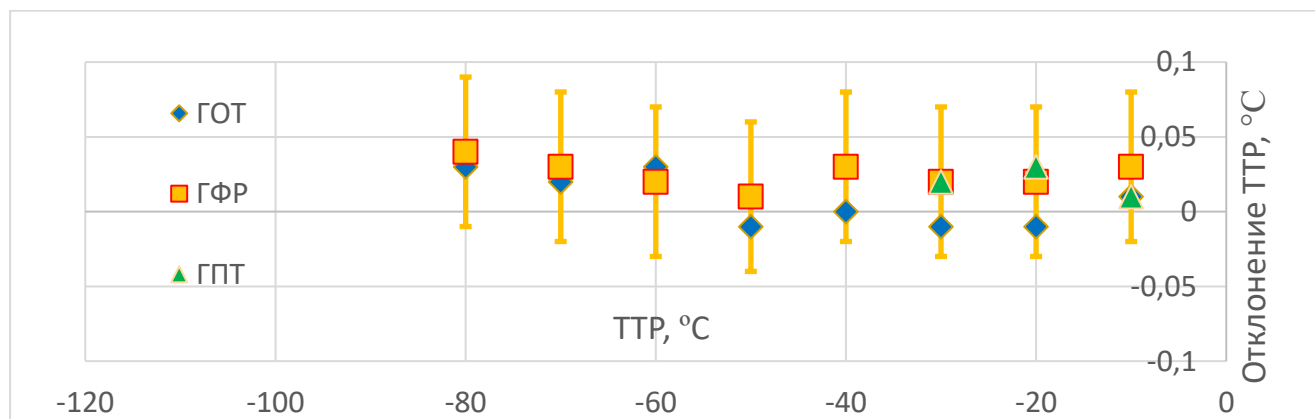


Рисунок 28 – Сличение разработанного генератора с ГЭТ 151

В результате исследований, выполненных автором при разработке и определении метрологических характеристик низкотемпературного генератора ТТР, отраженных во второй главе диссертационной работы, получены следующие результаты:

1) Впервые предложено, обосновано и разработано ТМОУ комбинированного типа с последовательно расположенными сепаратором и сатуратором, объединенными в моноблок. Параметры конструкции ТМОУ рассчитаны исходя из математической модели фазового равновесия для условий решаемой задачи.

2) Разработан эталонный генератор с ТМОУ комбинированного типа и экспериментально определены его метрологические характеристики.

3) Исследованы источники неопределённости воспроизведения ТТР низкотемпературным генератором и выполнен расчёт неопределённости. Суммарная стандартная неопределённость по типу В воспроизводимой генератором ТТР не превышает 0,06 °С.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ЭТАЛОННОГО ГЕНЕРАТОРА ТТР И ТКУ ДЛЯ ШИРОКИХ ДИАПАЗОНОВ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

3.1 Конструкция эталонного генератора ТТР и ТКУ

Теоретические основы метода фазового равновесия при воспроизведении ТТР и ТКУ рассмотрены в главе 1. ТТР влажного газа T_d определяется решением методом последовательного приближения уравнения (1.15) (при начальном значении $f(p_c, T_d) = 1$). В качестве тепло-массообменного устройства генератора ТТР при отрицательной термодинамической температуре воспроизводимого влажного газа, как при низком, так и при высоком давлении применён сепаратор, математическая модель процессов в котором аналогична рассмотренной в главе 2. В качестве тепло-массообменного устройства генератора ТТР при положительной термодинамической температуре воспроизводимого влажного газа применён сатуратор - барботер. Подробное описание физических процессов в сатураторе (насытителе) барботажного типа также рассмотрено в главе 2.

Метод фазового равновесия при воспроизведении температуры конденсации углеводородов (ТКУ), реализован в генераторе ТКУ и имеет ту же теоретическую основу и подобное инструментальное воплощение, что и при воспроизведении ТТР, реализованном в сатураторе - барботере. Диапазон ТКУ соответствует диапазону температуры тепло-массообменного устройства генератора, обеспечивающего равновесное состояние системы углеводородный газ – жидкий флюид.

Внешний вид эталонного генератора ТТР и ТКУ представлен на рисунке 29.



Рисунок 29 – Эталонный генератор ТТР и ТКУ для давлений до 30 МПа

В качестве рабочего газа в эталонном генераторе применяется как азот, так и углеводородные газы, что позволяет передавать единицы ТТР и ТКУ средствам измерений в соответствии с условиями их эксплуатации.

В состав разработанного эталонного генератора для воспроизведения ТТР и ТКУ вошли следующие средства измерений, вспомогательное и технологическое оборудование:

а) эталонный генератор температуры точки росы и температуры конденсации углеводородов высокого давления (УБЖК.413000.003, ВСФ ФГУП «ВНИИФТРИ») в составе:

- генератор влажного углеводородного газа в области отрицательных температур термостатирования Р52.844.045 (далее – генератор «ТТР-»),

- генератор влажного углеводородного газа в области положительных температур термостатирования Р52.844.046 (далее – генератор «ТТР+»),

- два генератора температуры конденсации углеводородов Р52.844.047 (далее – генераторы «ТКУ+» в положительной области температур термостатирования и «ТКУ-» в отрицательной области температур термостатирования),

б) пульт управления эталонным генератором ТТР и ТКУ высокого давления (УБЖК. 413000. 003, ВСФ ФГУП «ВНИИФТРИ») в составе:

- блок регулировки давления,

- блок измерения давления 1,

- блок измерения давления 2,

- блок бесперебойного питания,

- барометр образцовый переносной БОП-1М-3,

- многоканальный прецизионный измеритель температуры МИТ-8.15,

- панель оператора,

- персональный компьютер;

в) азотная станция (УБЖК.064100.001, ВСФ ФГУП «ВНИИФТРИ»);

г) система кондиционирования и вентиляции (УБЖК.632000.001, ВСФ ФГУП «ВНИИФТРИ»);

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. Процессы в ТМОУ сепараторного и сатураторного типов аналогичны рассмотренным ранее. Конструкция сепараторов и сатураторов для генераторов ТТР и генераторов ТКУ различна и учитывает особенности процессов насыщения-конденсации газа при высоких давлениях и физические свойства рабочих газов. Конструкция сепаратора подобна тарельчатому сепаратору низкотемпературного генератора

ТТР, рассмотренному в главе 2. Конструктивное отличие сепаратора высокого давления – в площади поверхности тепло-массообмена и прочности корпуса, выдерживающего 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. Для определения основных параметров сатураторов выполнены исследования времени насыщения пузыря и скорости его всплытия (1.33), (1.46). При заданной степени насыщения $(m(t) - m_m)$ минимальный путь пузырька газа в насыщающей жидкости до полного насыщения зависит от его радиуса. При высоких давлениях рабочей среды для обеспечения полного насыщения пузырька газа в жидкости требуется значительно увеличить путь пузырька в жидкости и (или) уменьшить его диаметр. Экспериментальная проверка теоретических расчетов радиуса отрывающегося пузырька была проведена в специально для этого собранной установке, которая позволяла наблюдать всплывающие пузырьки через стеклянную стенку. Размер пузырька т.е. радиус сечения в направлении движения b и радиус сечения перпендикулярный направлению движения c определялся путём сравнения с тонкой проволокой, помещенной в воду. Радиус проволоки составлял $r = 0,5$ мм. Радиус отверстия, через которое поступал испытуемый газ, в данном случае воздух, составлял 0,8 мм или 0,0008 м. При таком значении радиуса отверстия, радиус отрыва, рассчитанный по формуле (1.28), составляет $2,5826 \cdot 10^{-3}$ м, а объём пузырька, вычисленный по формуле $V = \frac{4}{3} \pi R^3$ составит $7,2154 \cdot 10^{-8}$ м³. При таких размерах уже следует учитывать влияние неравномерности распределения давления по контуру пузырька, которое приводит к его сплющиванию (см. рисунок 6) [65]. Была предложена нестационарная модель диффузии, учитывающей сплюснутую форму всплывающих пузырей [64]. Если учесть эти поправки на отклонение формы пузырька от сферической, то экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими расчётами.

Анализ классических насытител с дроссельными отверстиями для формирования газовых пузырьков и опыт, накопленный при разработке аналогичных устройств [17 -22], показал, что применение их даже при эффективности насыщения 90 % не представляется возможным из-за большого отрывного диаметра (значительного объёма насыщаемого газа в пузырьке) (рисунок 30). В связи с этим, для уменьшения диаметра пузырька газа и увеличения эффективной площади

их образования автором в рамках выполняемой работы был предложен и исследован способ насыщения, основанный на образовании и последующем дроблении пузырьков (или резком возрастании площади поверхности пузырька относительно объёма) при прохождении газа через мелкодисперсное сыпучее вещество, помещённое в сатуратор с насыщающей жидкостью [28] (рисунок 30).

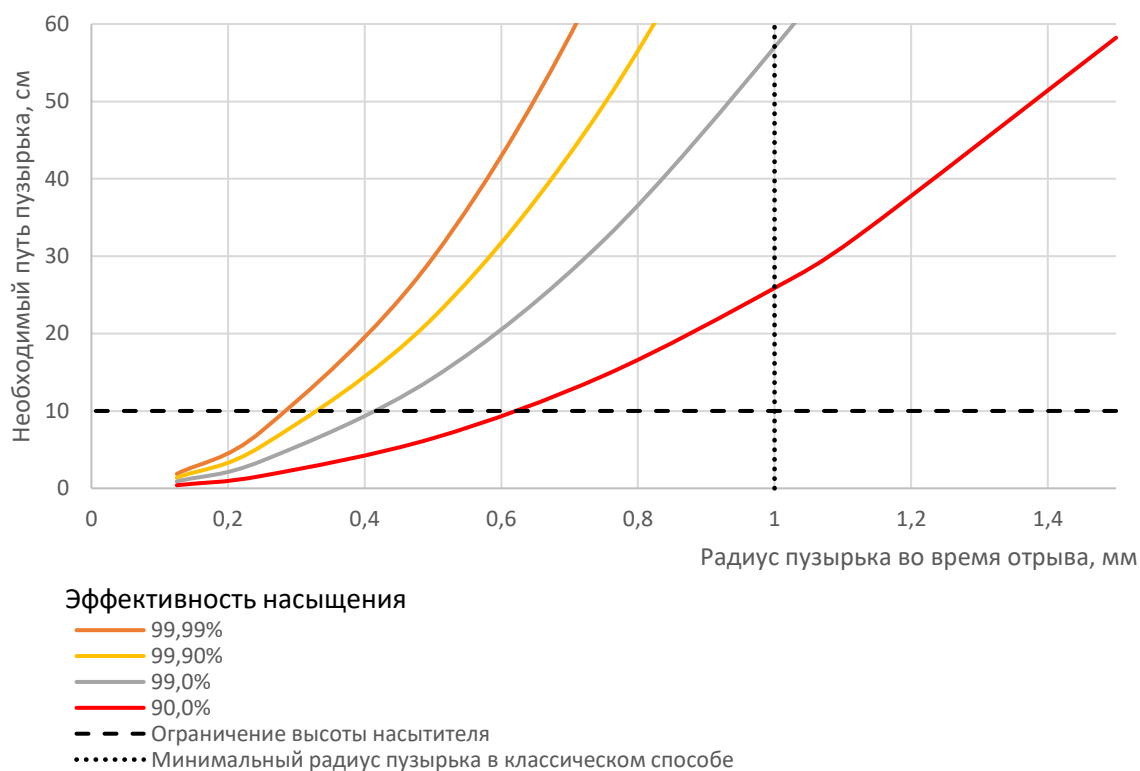


Рисунок 30 – Зависимость пути насыщения от радиуса пузырька

Устройство сатуратора-барботёра, реализующего предложенный способ насыщения показано на рисунке 31. Однако, в объеме такого насытителя при граничных условиях создаётся существенный градиент температуры, не позволяющий достигнуть значений неопределённости воспроизведения, требуемой поставленной задачей. Для минимизации градиента температуры автором предложено модифицировать барботажный способ насыщения путём использования каскадной схемы, в которой после каскада с высокопроизводительным насыщением при прохождении через мелкодисперсное вещество, добавляется каскад с барботажными камерами, обладающими высокой теплопроводностью поверхности и высокой теплопередачей (рисунок 32). Во втором каскаде барботажные камеры чередуются с камерами, свободными от насыщающей жидкости, в которых насыщаемый газ перемешивается, достигая однородности и происходит интенсивный теплообмен с поверхностями камеры, хорошо передающими температуру от термостата.

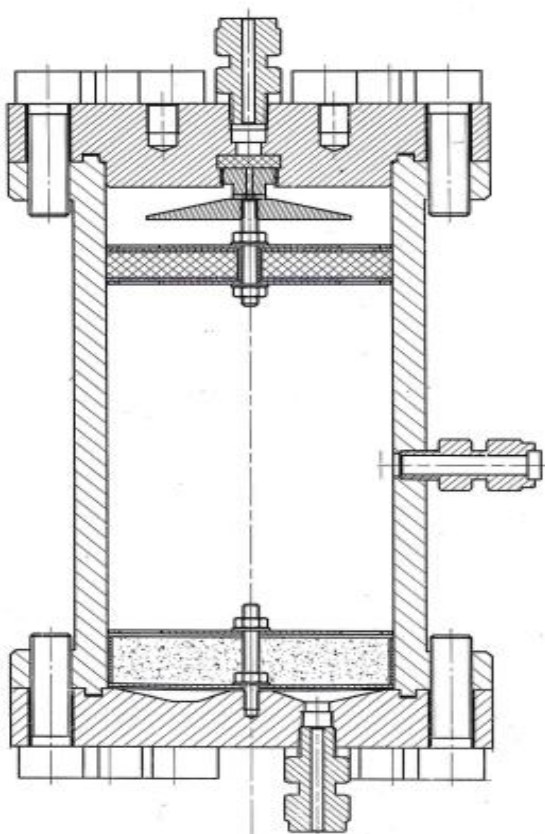


Рисунок 31 – Сатуратор-барботёр
с эффективной поверхностью насыщения

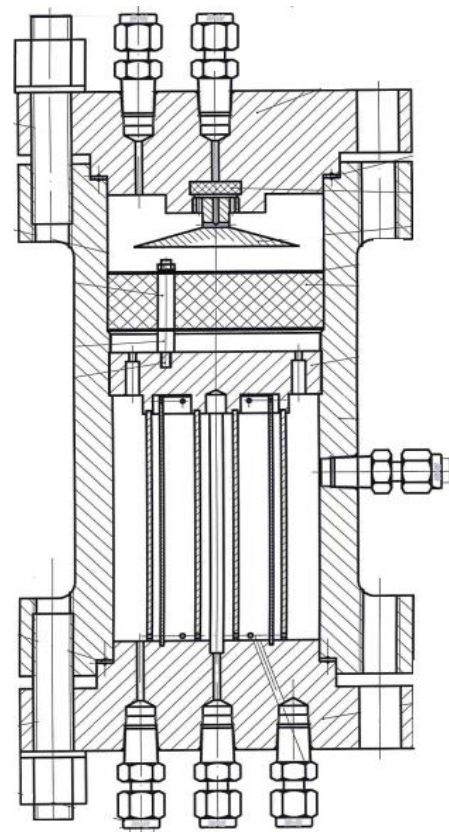


Рисунок 32 - Сатуратор-барботёр
с эффективной теплоотдачей

На графике (рисунок 33) представлены результаты исследования зависимости от температуры насыщения перепада температуры внутри сатуратора 1-го каскада насыщения (зелёная кривая) и 2-го каскада насыщения: для двухкамерного сатуратора (оранжевая кривая) и трехкамерного сатуратора (красная кривая). Из графика видно, что заданный в задаче градиент температуры обеспечивается трехкамерным сатуратором второго каскада ТМОУ. Для различных насыщающих жидкостей был определён максимальный путь, который должен пройти пузырьёк 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).

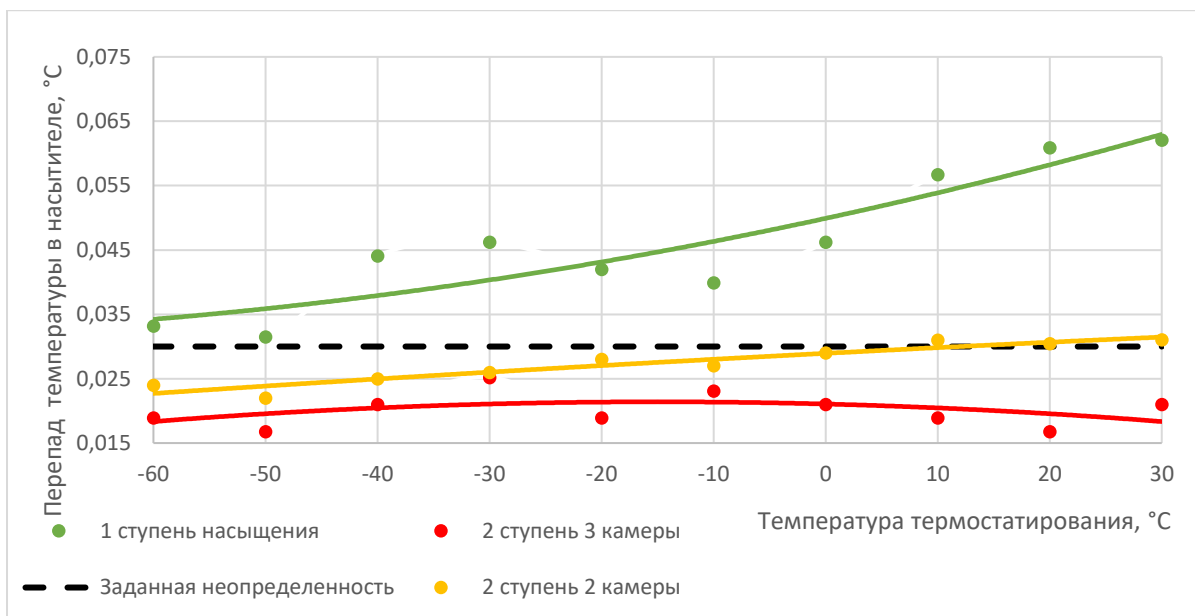


Рисунок 33 – Перепад температуры в каскадном насытителе

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. Многосекционная модель сатуратора описана в [28]. Термостатируемые ТМОУ генератора «ТТР+», генератора «ТТР-» и двух генераторов температуры конденсации углеводородов представлены на рисунках 34 – 36.

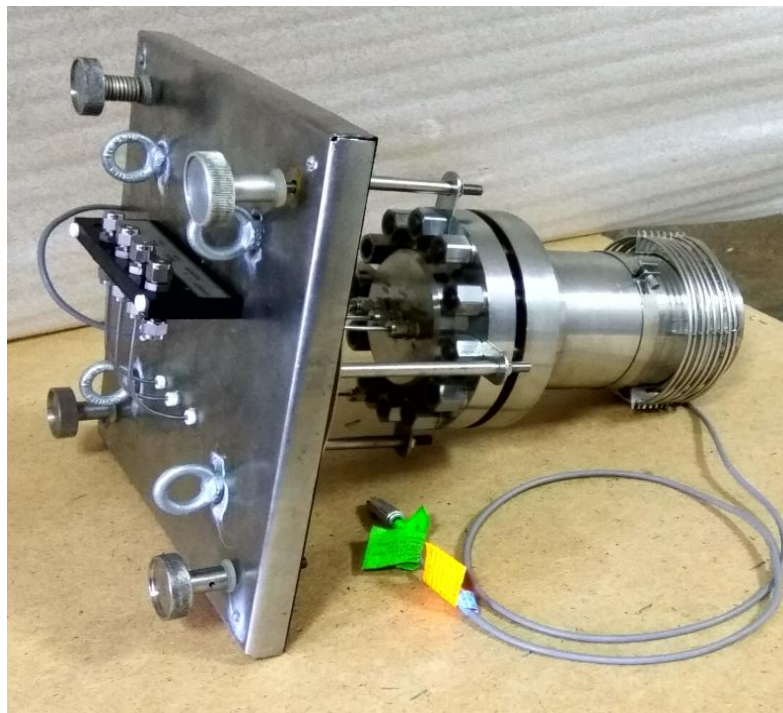


Рисунок 34 – Блок газовый термостатируемый генератора ТТР на область отрицательных температур термостатирования

Блок газовый термостатируемый генератора ТТР на область отрицательных температур термостатирования (рисунок 34) имеет конструкцию насытителя тарельчатого типа и предполагает насыщение газа влагой над плоской поверхностью льда при давлении рабочего газа до 30 МПа.

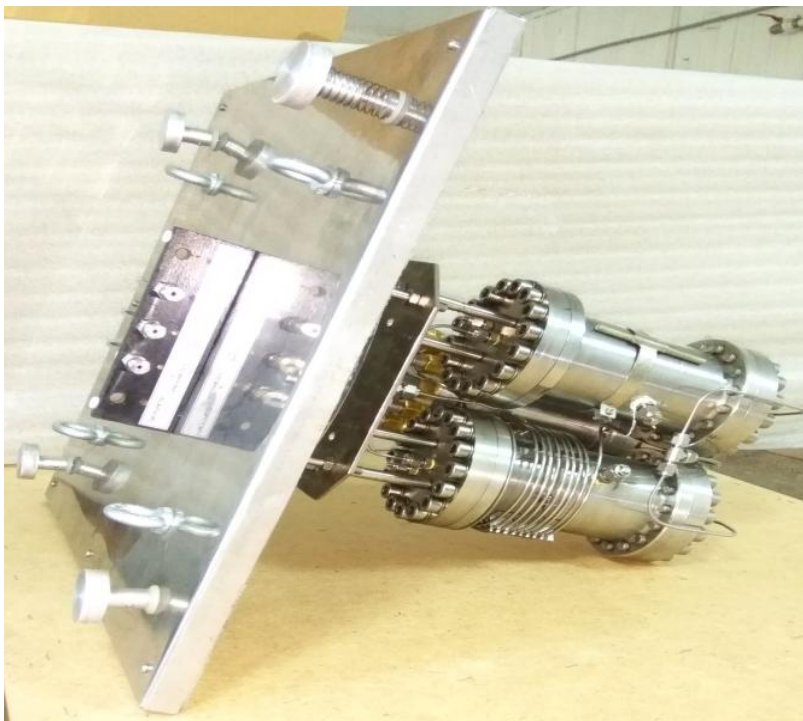


Рисунок 35 – Блок газовый термостатируемый генератора ТТР на область положительных температур термостатирования

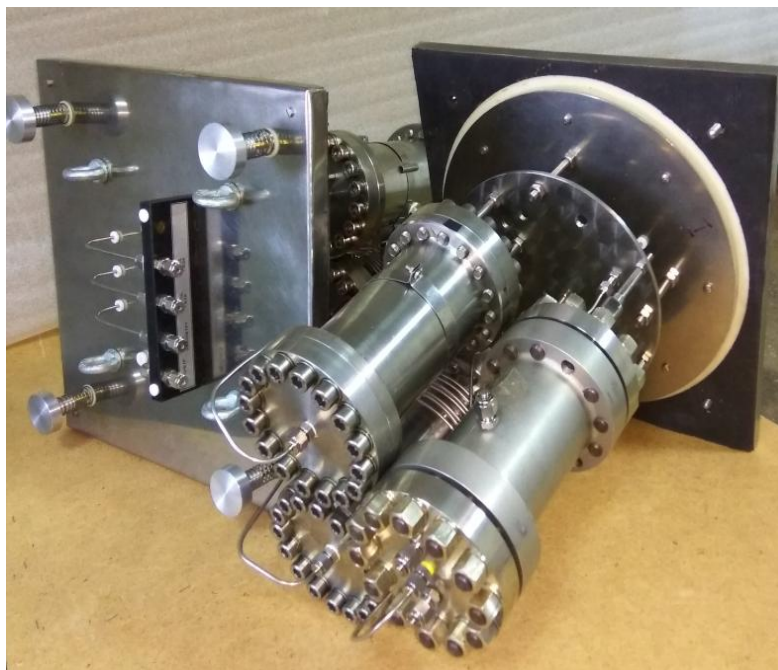


Рисунок 36 – Блоки газовые термостатируемые генератора ТКУ на область положительных и отрицательных температур термостатирования

Блок газовый термостатируемый генератора ТТР на область положительных температур термостатирования (рисунок 35) обеспечивает насыщение газа влагой путем барботирования газа через слой воды при давлении рабочего газа до 30 МПа. Блоки газовые термостатируемые генератора ТКУ имеют устройства насыщения, упрощенная модель которых показана на рисунках 31-32.

В качестве термостатирующих устройств выбран термостат жидкостный низкотемпературный КРИО-МТ-07 отечественного производства, имеющий метрологические характеристики, не уступающие зарубежным аналогам, при большем рабочем термостатируемом объеме.

В пульте управления эталонным генератором ТТР и ТКУ применены пневмоуправляемые коммутирующие клапаны высокого давления, управление которыми осуществляется программно от персонального компьютера. В качестве измерителей давления и температуры выбраны модули давления и термометры отечественного производства, по метрологическим характеристикам не уступающие зарубежным аналогам. Внешний вид блоков измерения давления представлен на рисунке 37.



Рисунок 37 – Блоки измерения давления 1 и 2

Для питания эталонного генератора ТТР и ТКУ газом высокого давления разработана азотная станция (рисунок 38), обеспечивающая необходимые для условий применения эталонного генератора чистоту азота (99,95 %) и давление (35 МПа).



Рисунок 38– Азотная станция

Управление эталонным генератором ТТР и ТКУ выполняется программно с персонального компьютера, расположенного в смежном взрывобезопасном помещении. Корректировка режимов работы эталонного генератора может выполняться из помещения, где расположен эталонный генератор, с помощью дублирующей сенсорной панели оператора (планшета) с упрощенной схемой визуализации и адаптированным для сенсорного управления интерфейсом.

На рисунке 39 приведена структурная схема эталонного генератора.

Рабочий газ подается от азотной станции на блок регулировки давления. В блоке регулировки давления задаются давления газа, подаваемого в линию питания генераторов ТТР и ТКУ, в линию питания системы управления пневмоклапанами, а также в технологическую линию (продувка магистрали сброса углеводородных газов, проверка герметичности пневматических узлов и элементов эталона, продувка и осушка контрольных и поверяемых гигрометров). Измерение характеристик, влияющих на значения воспроизводимых ТТР и ТКУ (давление, температура) выполняют преобразователи давления в количестве 12 штук, верхние пределы измерения которых распределены во всем рабочем диапазоне давлений генераторов, барометр образцовый и набор платиновых термометров сопротивления, опрашиваемых многоканальным вторичным блоком.

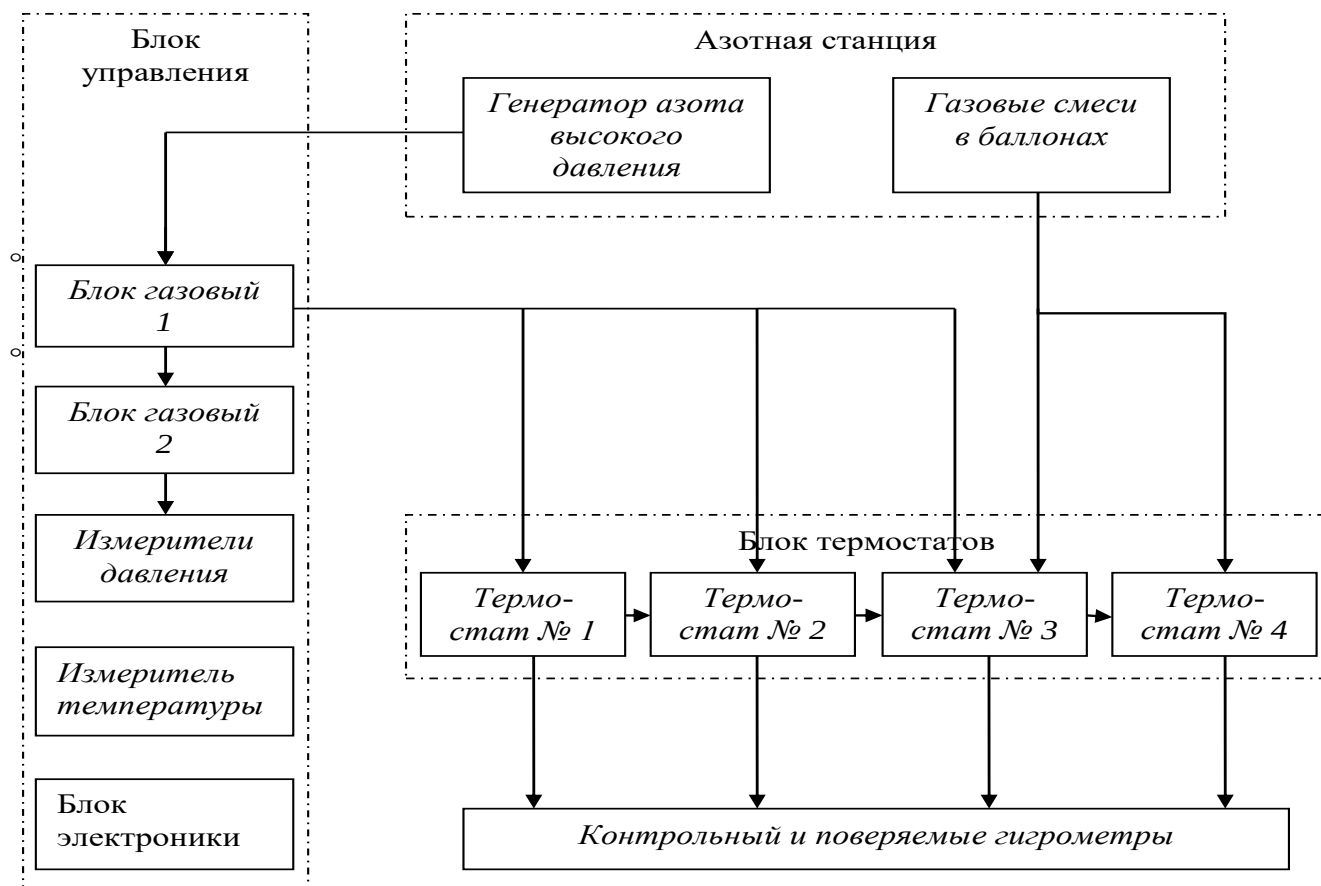


Рисунок 39 – Структурная схема эталонного генератора

Управление работой разработанного эталонного генератора осуществляет персональный компьютер с применением нескольких программ, общающихся друг с другом по TCP соединению. Для создания программного обеспечения использовалась среда C++ Builder XE3, как наиболее подходящая как для решения математических задач, так и для управления периферийным оборудованием генератора. Ядром системы является программа «Сервер», отвечающая за аппаратную работу со средствами измерения и коммутации, входящих в состав эталонного генератора, по цифровым последовательным интерфейсам USB, UART, RS-232 и RS-485. Программа «Сервер» создает TCP сервер на компьютере, к которому подключаются программы-клиенты для получения всей измерительной информации, а также передает управляющие сигналы на исполнительные устройства. Две программы-клиента «Контроль давления» обеспечивают работу с блоками измерения давления в насытителе и камере поверяемого (калибруемого) гигрометра, отвечают за подключение к газовой системе модуля давления с необходимым пределом измерения и за установку нуля шкалы модулей давления. Четыре расчетных клиентских модуля, для каждого эталонного генератора, отвечают за установку температуры термостатирования, сбор измерительной информации, расчет единиц влажности и архивирование измерительной информации.

Блок-схема разработанного программно-аппаратного комплекса эталонного генератора «ЭТАЛОН 2019» приведена на рисунке 40.

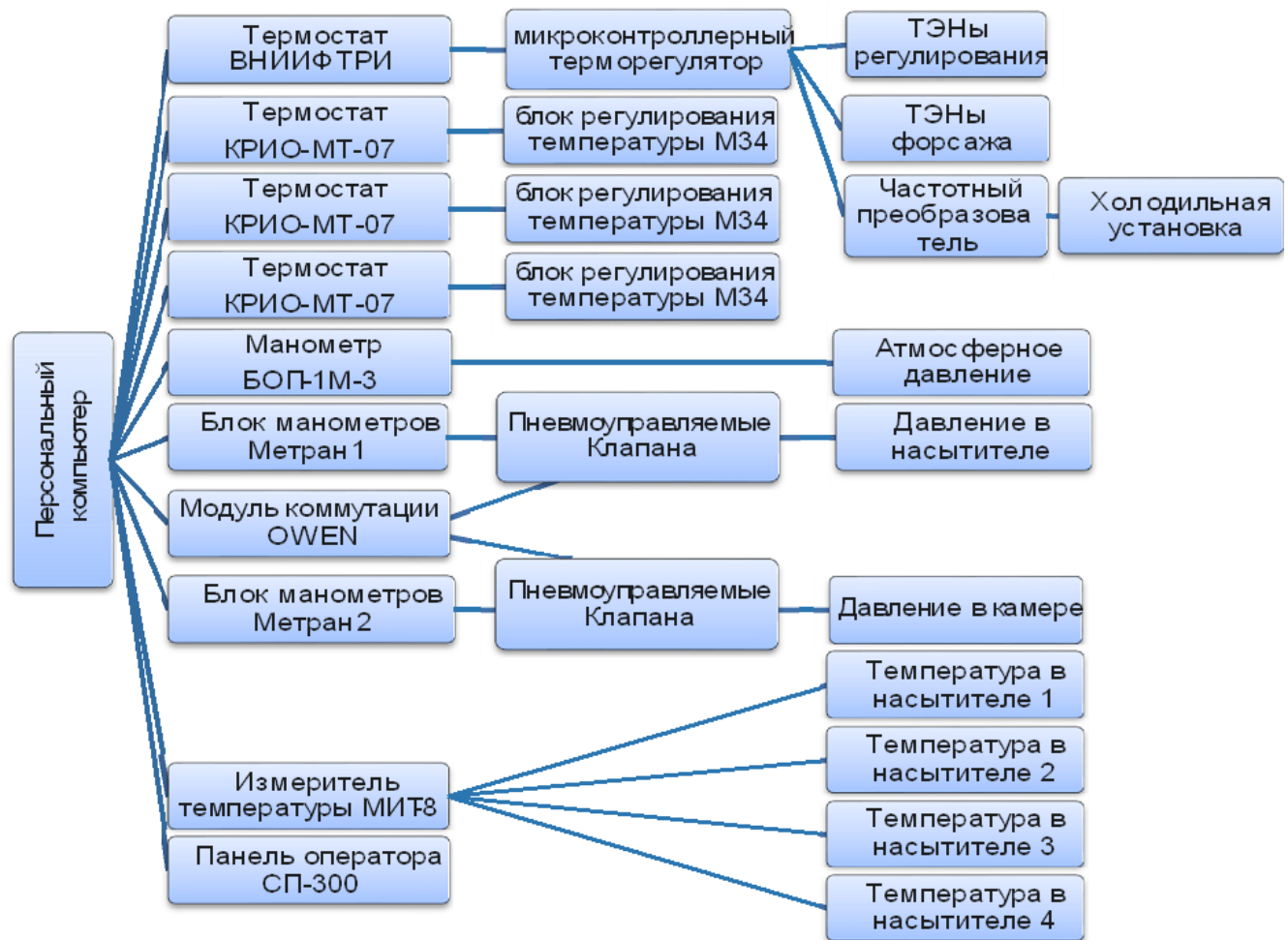


Рисунок 40– Блок-схема программно-аппаратного комплекса эталонного генератора

3.2 Исследование метрологических характеристик эталонного генератора ТТР и ТКУ

Исследования разработанного генератора ТТР и ТКУ проводились на всех этапах его создания и при его адаптации в состав ГЭТ 151.

1) Метрологические исследования температурных составляющих погрешности эталонного генератора ТТР в области положительных температур термостатирования включали в себя следующие этапы:

- определение отклонения температуры термостатирования от заданных значений;
- определение кратковременной стабильности температуры термостатирования;
- определение долговременной стабильности температуры термостатирования;
- определение градиентов температуры по объему термостата.

В результате исследований получены следующие результаты:

Отклонение температуры термостатирования от заданных значений не превышает $0,22\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 41):

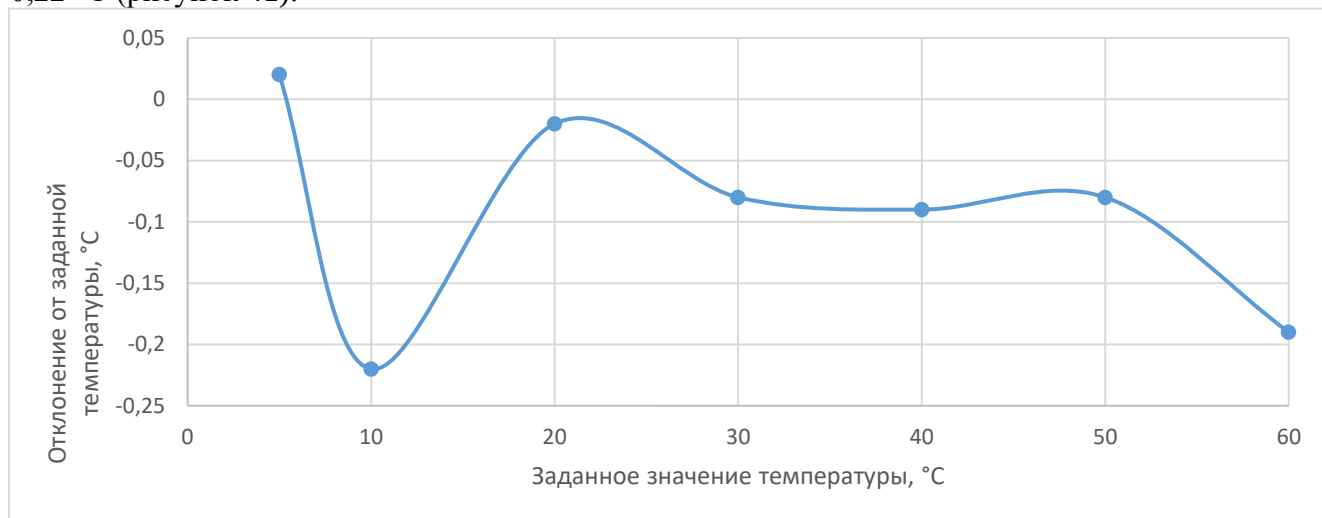


Рисунок 41 – Отклонение температуры термостатирования от заданных значений для эталонного генератора ТТР в области положительных температур термостатирования

Определение кратковременной стабильности температуры термостатирования выполнялось в течение 10 минут после выхода эталонного генератора на установившийся режим термостатирования. Максимальный размах колебаний температуры термостатирования в области положительных значений составил $0,006\text{ }^{\circ}\text{C}$. Результаты исследований приведены на графике (рисунок 42):

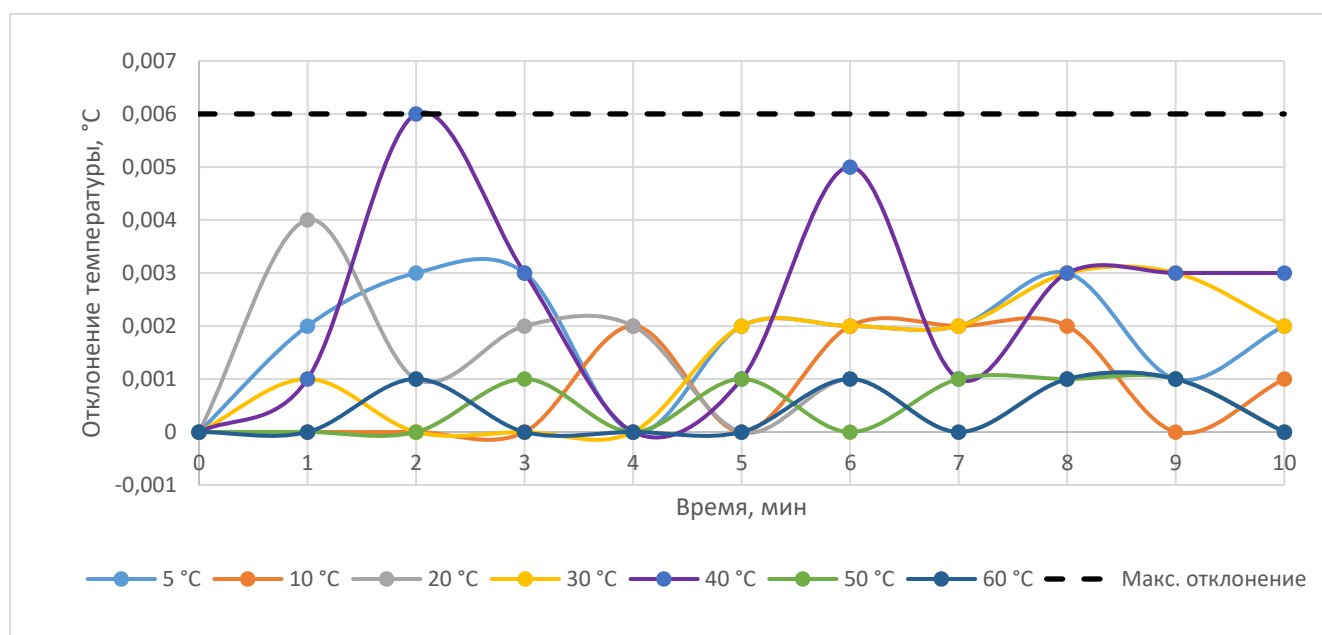


Рисунок 42 – Отклонение температуры термостатирования от заданных значений для эталонного генератора ТТР в области положительных температур термостатирования

Определение долговременной (не менее двух часов) стабильности температуры термостатирования выполнялось после выхода эталонного генератора ТТР на установившийся режим термостатирования. Максимальный размах колебаний температуры термостатирования в области положительных значений в течение двух часов составил 0,012 °С. Результаты исследований приведены на графике (рисунок 43):

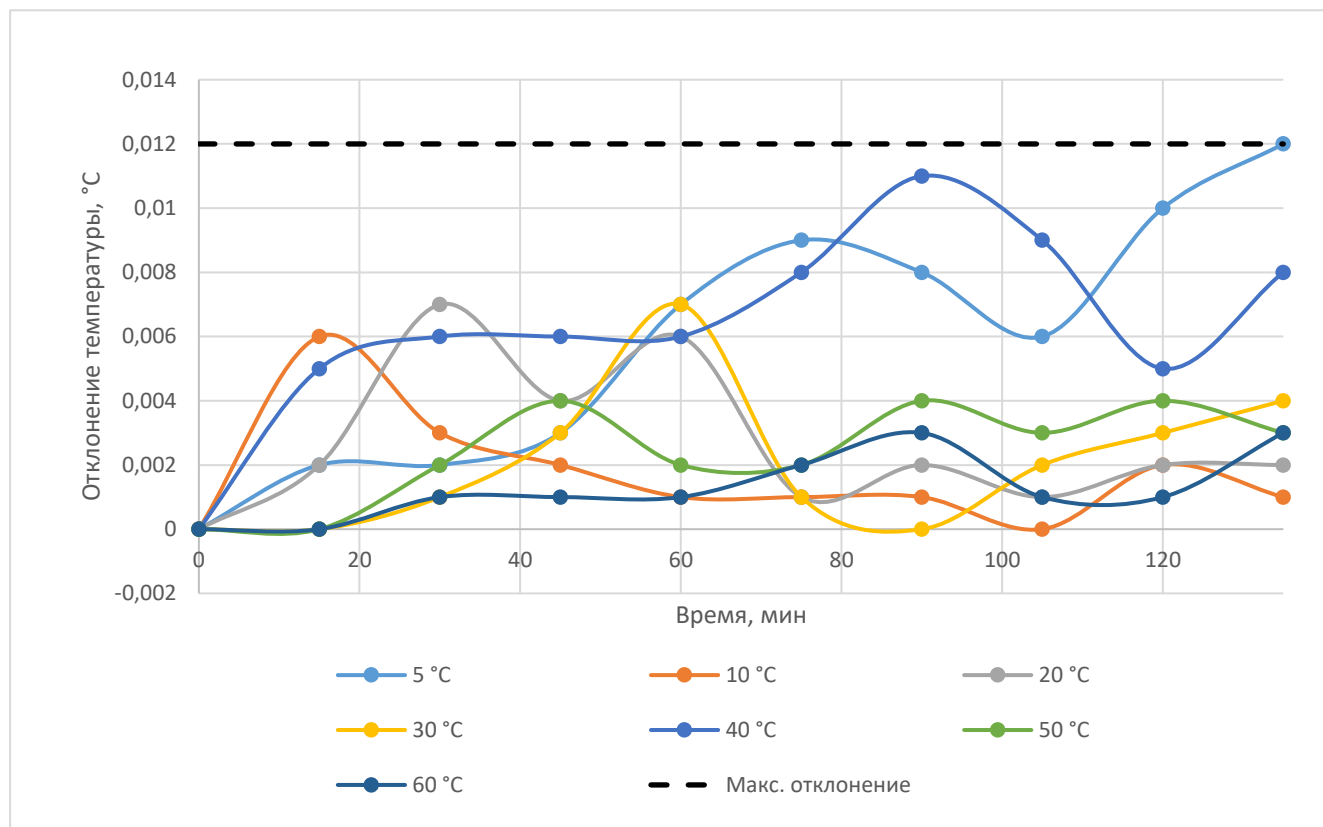


Рисунок 44 – Определение долговременной стабильности температуры термостатирования эталонного генератора ТТР в области положительных температур термостатирования

Определение перепада температуры по объему термостата выполнялось платиновыми термометрами сопротивления, расположенными в трех точках рабочего объема термостата эталонного генератора ТТР в области положительных температур термостатирования. Максимальный перепад температуры по объему термостата не превышает 0,004 °С и находится в пределах допускаемой погрешности термометров ($\pm 0,005$ °С). Результаты исследований приведены на графике (рисунок 44):

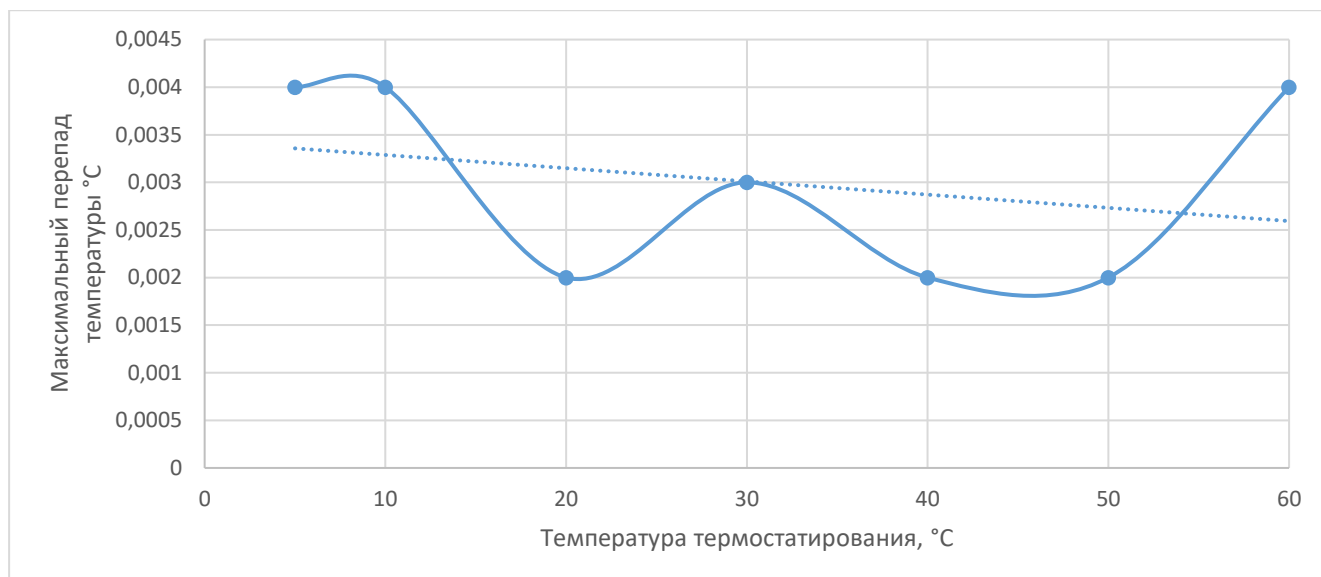


Рисунок 44 – Перепад температуры по объему термостата эталонного генератора ТТР в области положительных температур термостатирования

Метрологическое исследование температурных составляющих погрешности эталонного генератора ТТР в области отрицательных температур термостатирования, включали в себя те же этапы, что и для эталонного генератора ТТР в области положительных температур.

Отклонения температуры термостатирования от заданных значений выполнялись платиновым термометром сопротивления, погруженным в рабочий объем термостата эталонного генератора ТТР в области отрицательных температур. Измерения выполнялись после выхода генератора на установившийся режим термостатирования (когда изменения температуры в течение 30 мин не превышают 0,01 °C). Отклонение температуры термостатирования генератора не превышает 0,28 °C. Результаты исследований приведены на рисунке 45:

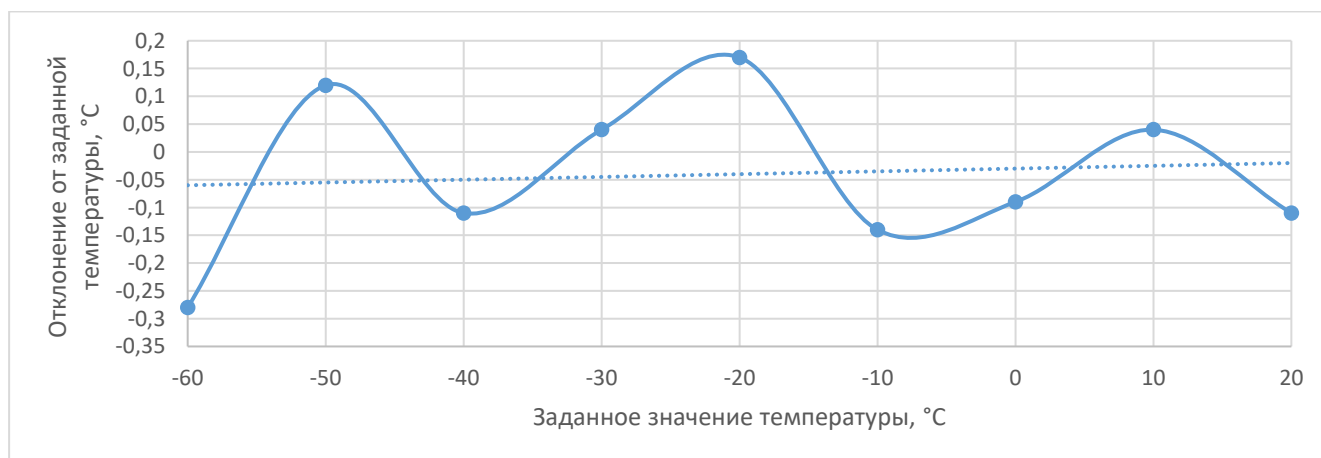


Рисунок 45 – Отклонения температуры термостатирования от заданных значений для эталонного генератора ТТР в области отрицательных температур термостатирования

Определение кратковременной стабильности температуры термостатирования выполнялось в течение 10 минут после выхода генератора на установившийся режим термостатирования. Максимальный размах колебаний температуры термостатирования генератора ТТР в области отрицательных температур термостатирования в течение 10 минут составил 0,006 °С. Результаты исследований генератора ТТР приведены на рисунке 46.

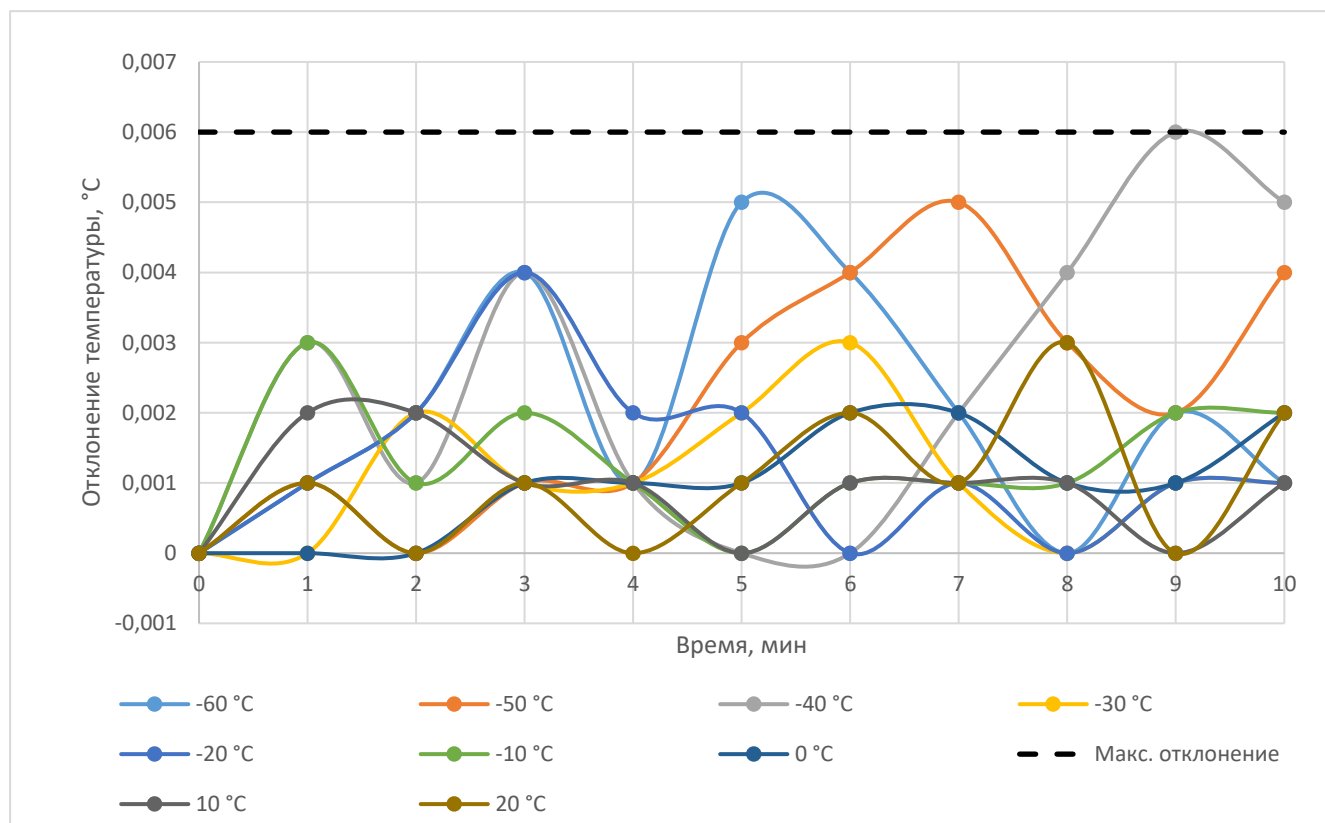


Рисунок 46 – Определение кратковременной стабильности температуры термостатирования генератора ТТР в области отрицательных температур термостатирования

Определение долговременной (не менее двух часов) стабильности поддержания температуры термостатирования выполнялось после выхода генератора на установившийся режим термостатирования. Максимальный размах колебаний температуры термостатирования генератора ТТР в области отрицательных температур термостатирования в течение двух часов составил 0,011 °С. Результаты исследований приведены на рисунке 47.

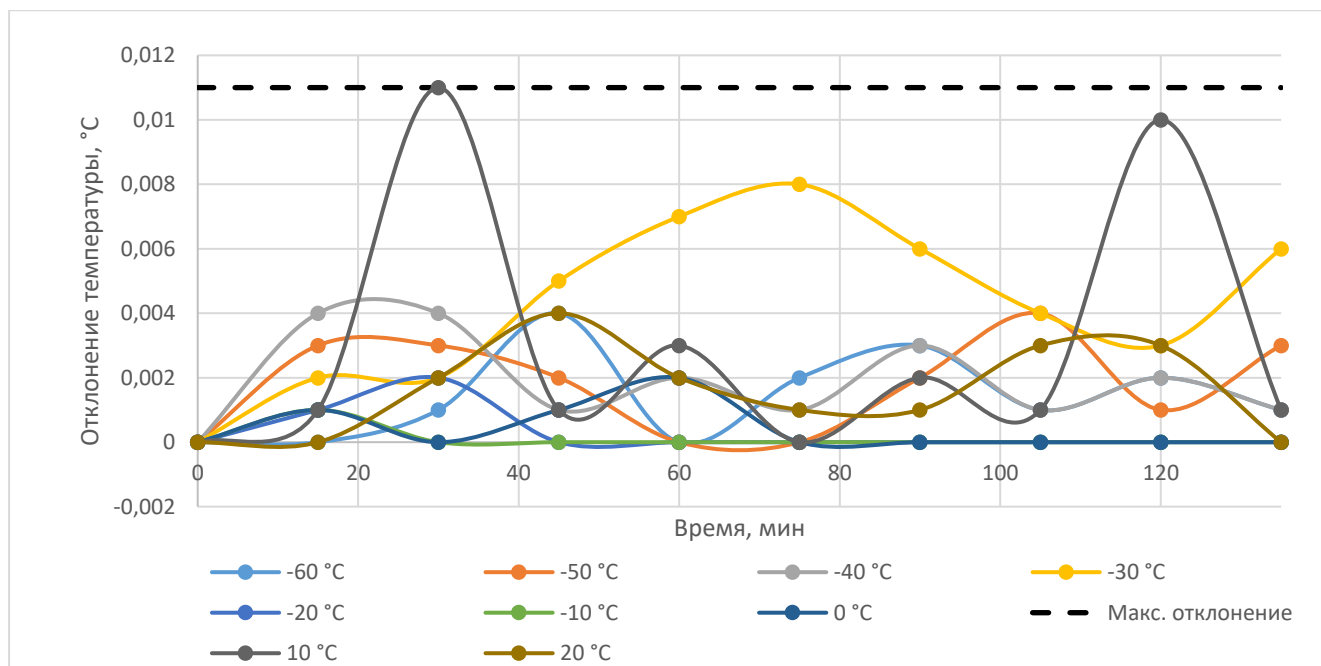


Рисунок 47 – Определение долговременной стабильности температуры термостатирования генератора ТТР в области отрицательных температур термостатирования

Определение перепада температуры по объему термостата выполнялось платиновыми термометрами сопротивления, расположенными в трех точках рабочего объема термостата генератора ТТР в области отрицательных температур термостатирования. Максимальный перепад температуры по объему термостатов не превышает 0,005 °C и находится в пределах допустимой погрешности термометров ($\pm 0,005$ °C). Результаты исследований приведены на рисунке 48.

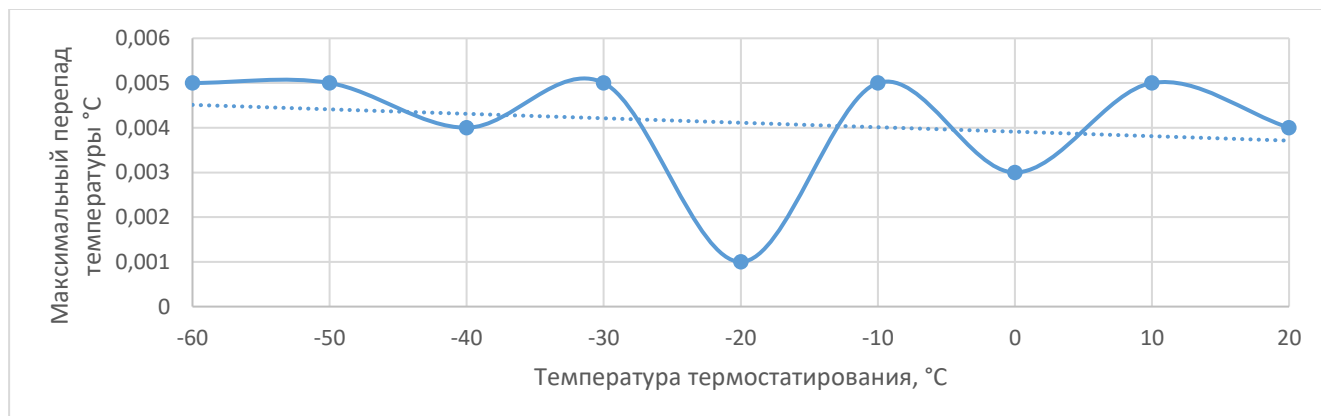


Рисунок 48 – Определение перепада температуры по объему термостата генератора ТТР в области отрицательных температур термостатирования

Метрологические исследование температурных составляющих погрешности генераторов, воспроизводящих температуру конденсации углеводородов в положительной и отрицательной области температур термостатирования, включали в себя следующие этапы:

- определение отклонения температуры термостатирования от заданных значений;

- определение кратковременной стабильности температуры термостатирования;
- определение долговременной стабильности температуры термостатирования;
- определение градиентов температуры по объему термостата.

Определение отклонения температуры термостатирования от заданных значений выполнялось платиновым термометром сопротивления, погруженным поочередно в рабочий объем термостатов генераторов температуры конденсации углеводородов в положительной и отрицательной области температур термостатирования. Измерения выполнялись после выхода генераторов на установившийся режим термостатирования (когда изменение температуры в течение 30 мин. не превышает $0,03\text{ }^{\circ}\text{C}$). Отклонение температуры термостатирования генератора ТКУ в положительной и отрицательной областях температур термостатирования от заданных значений не превышают $\pm 0,23\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\pm 0,27\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно. Результаты исследований приведены на рисунках 49 и 50:

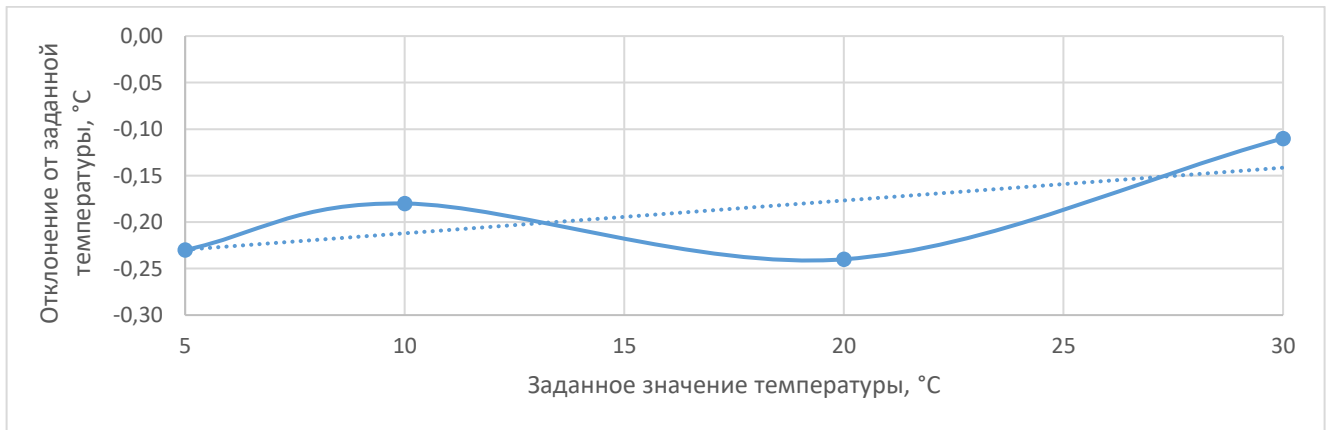


Рисунок 49 – Отклонения температуры термостатирования от заданных значений для генератора ТКУ в положительной области температур термостатирования

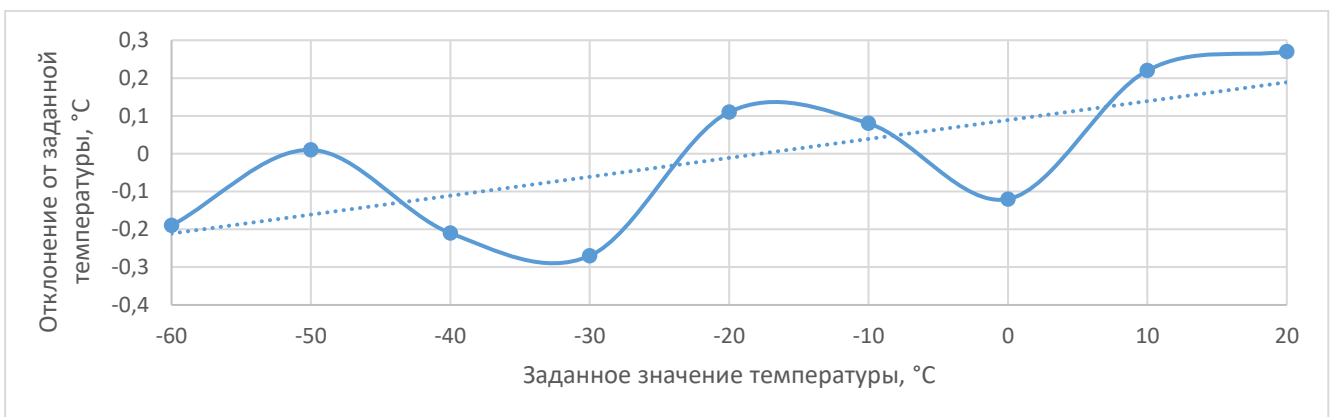


Рисунок 50 – Отклонения температуры термостатирования от заданных значений для генератора ТКУ в отрицательной области температур термостатирования

Определение кратковременной стабильности поддержания температуры термостатирования выполнялось с помощью средств измерений, указанных выше. Стабильность определялась в течение 10 минут после выхода генераторов на установившийся режим термостатирования. Максимальный размах колебаний температуры термостатирования генератора ТКУ в положительной и отрицательной областях температур термостатирования в течение 10 мин. составил 0,007 °C и 0,009 °C соответственно. Результаты исследований генератора ТКУ в положительной и отрицательной областях температур термостатирования приведены на рисунках 51 и 52 соответственно.

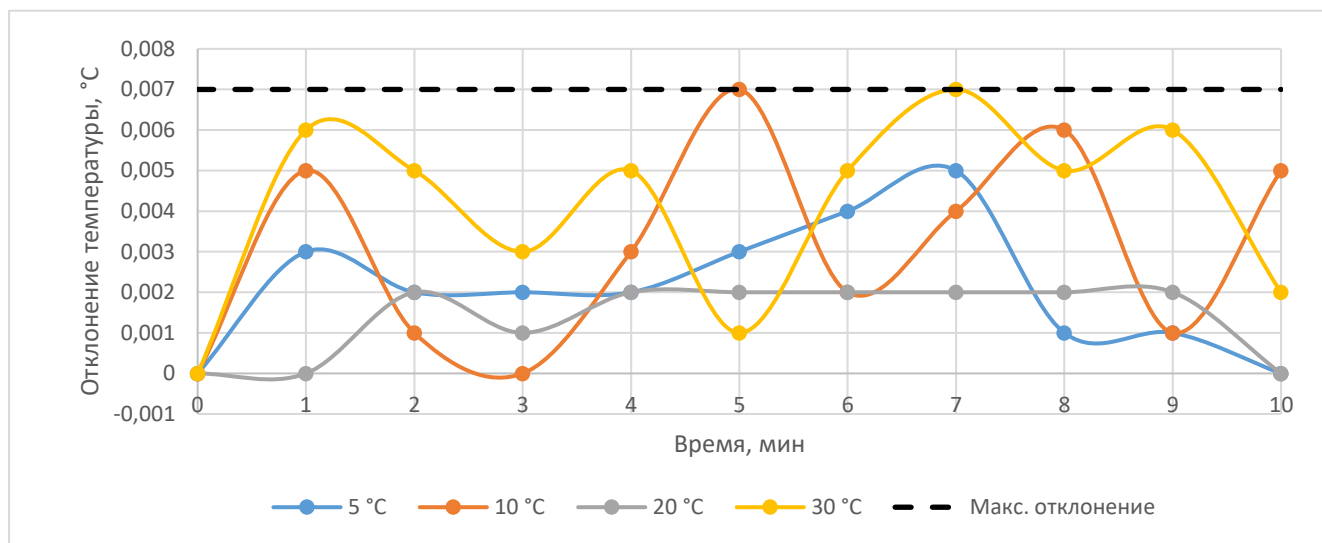


Рисунок 51 – Определение кратковременной стабильности температуры термостатирования для генератора ТКУ в положительной области температур термостатирования

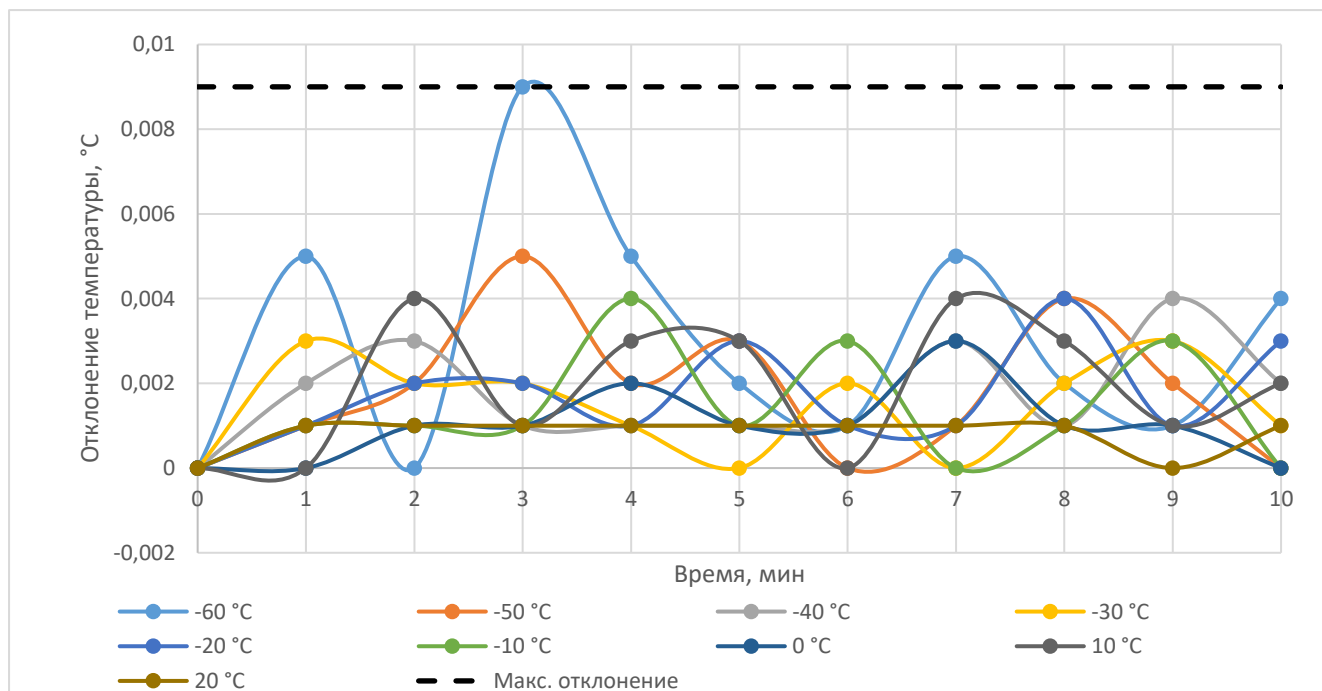


Рисунок 52 – Определение кратковременной стабильности температуры термостатирования для генератора ТКУ в отрицательной области температур термостатирования

Определение долговременной (не менее двух часов) стабильности поддержания температуры термостатирования выполнялось с помощью средств измерений, указанных выше. Измерения выполнялись после выхода генераторов на установившийся режим термостатирования. Максимальный размах колебаний температуры термостатирования генератора ТКУ в положительной и отрицательной областях температур термостатирования в течение двух часов составил $0,009\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $0,012\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно. Результаты исследований приведены на рисунках 53 и 54.

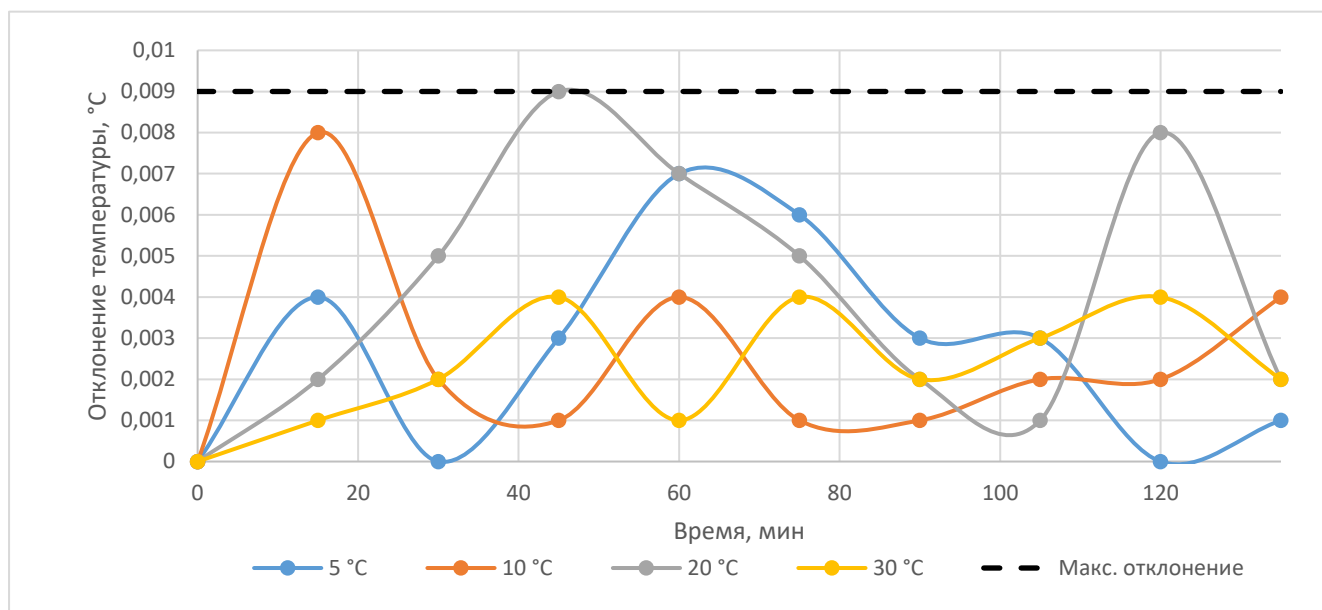


Рисунок 53 – Определение долговременной стабильности температуры термостатирования для генератора ТКУ в положительной области температур термостатирования

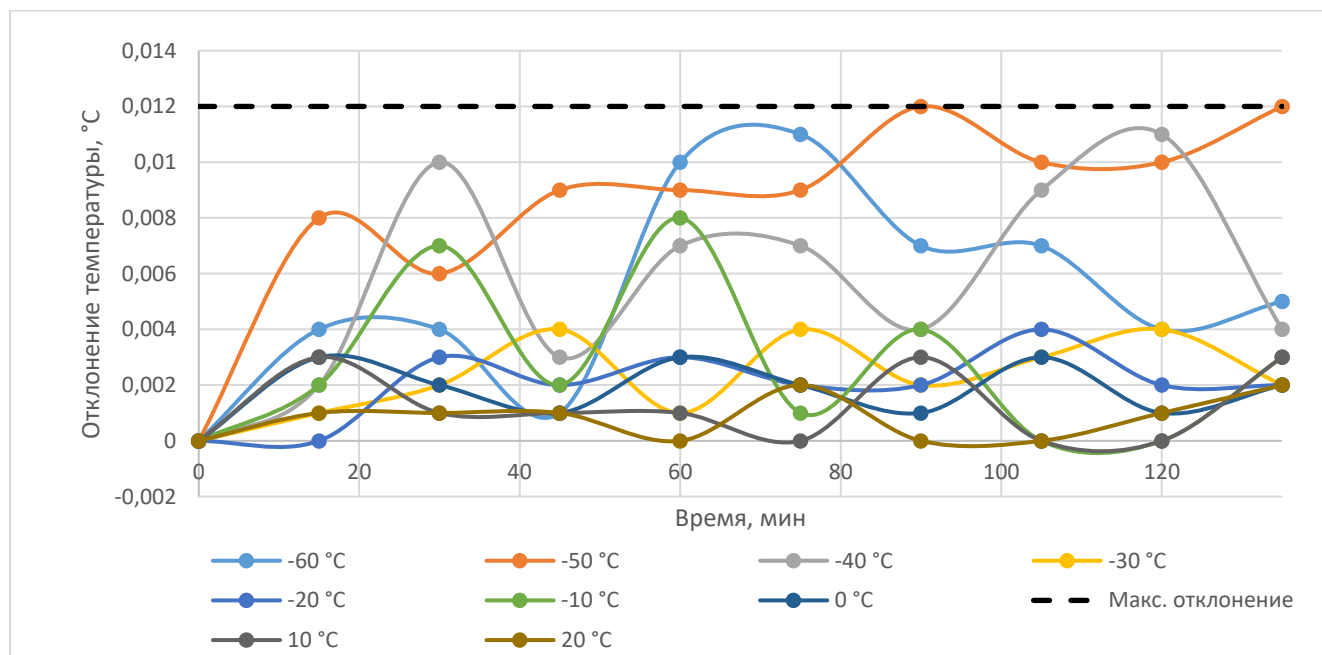


Рисунок 54 – Определение долговременной стабильности температуры термостатирования для генератора ТКУ в отрицательной области температур термостатирования

Определение перепада температуры по объему термостатов генератора ТКУ в положительной и отрицательной областях температур термостатирования выполнялось платиновыми термометрами сопротивления, расположенными в трех точках рабочего объема термостата каждого генератора. Максимальный перепад температуры по объему термостата не превышает 0,006 °C и 0,007 °C для положительной и отрицательной области температуры термостатирования соответственно. Результаты исследований приведены рисунках 55 и 56 соответственно.

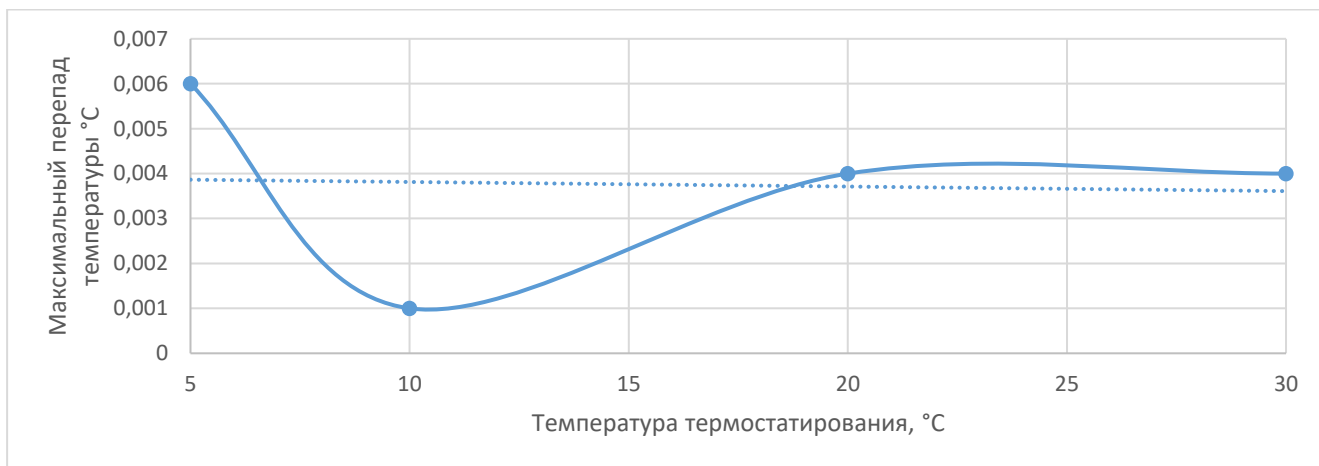


Рисунок 55 – Определение перепада температуры по объему термостата генератора ТКУ в положительной области температур термостатирования

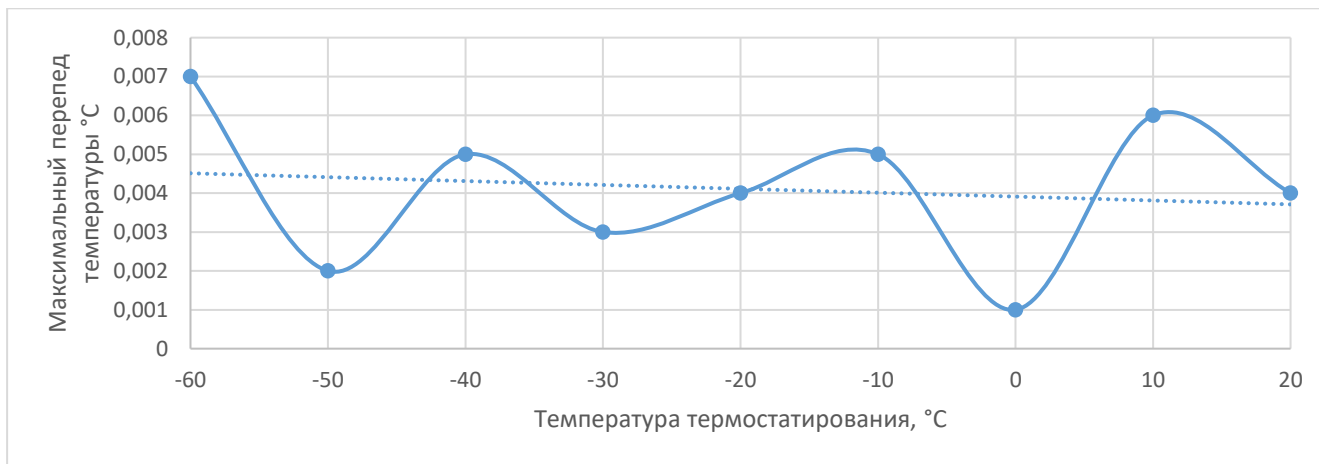


Рисунок 56 – Определение перепада температуры по объему термостата генератора ТКУ в отрицательной области температур термостатирования

Метрологические исследования эталонного генератора ТТР и ТКУ как единого целого показали, что разработанный аппаратно-программный комплекс «ЭТАЛОН 2019» обеспечивает одновременное управление термостатами всех четырех генераторов, входящих в его состав, и позволяет производить независимое одновременное измерение температуры насыщения газа в ТМОУ всех генераторов.

Исследования подтвердили возможность как полностью независимой работы двух любых генераторов, так и работоспособность связки из двух последовательно включенных генераторов (для одновременного воспроизведения требуемых значений температуры точки росы и температуры конденсации углеводородов на одном рабочем газе-носителе).

Исследование кратковременной и долговременной стабильности поддержания давления в газовой системе генератора «ТТР+», воспроизводящего температуру точки росы в положительной области температуры термостатирования выполнялись методом прямых измерений давления. Исследования выполнены при трех значениях давления газа в системе. Максимальные колебания давления в насытителе генератора в течение 10 мин. не превышают $\pm 0,025$ %. Максимальные колебания давления в насытителе генератора в течение двух часов не превышают $\pm 0,045$ %. Результаты исследований приведены на рисунках 57 и 58.

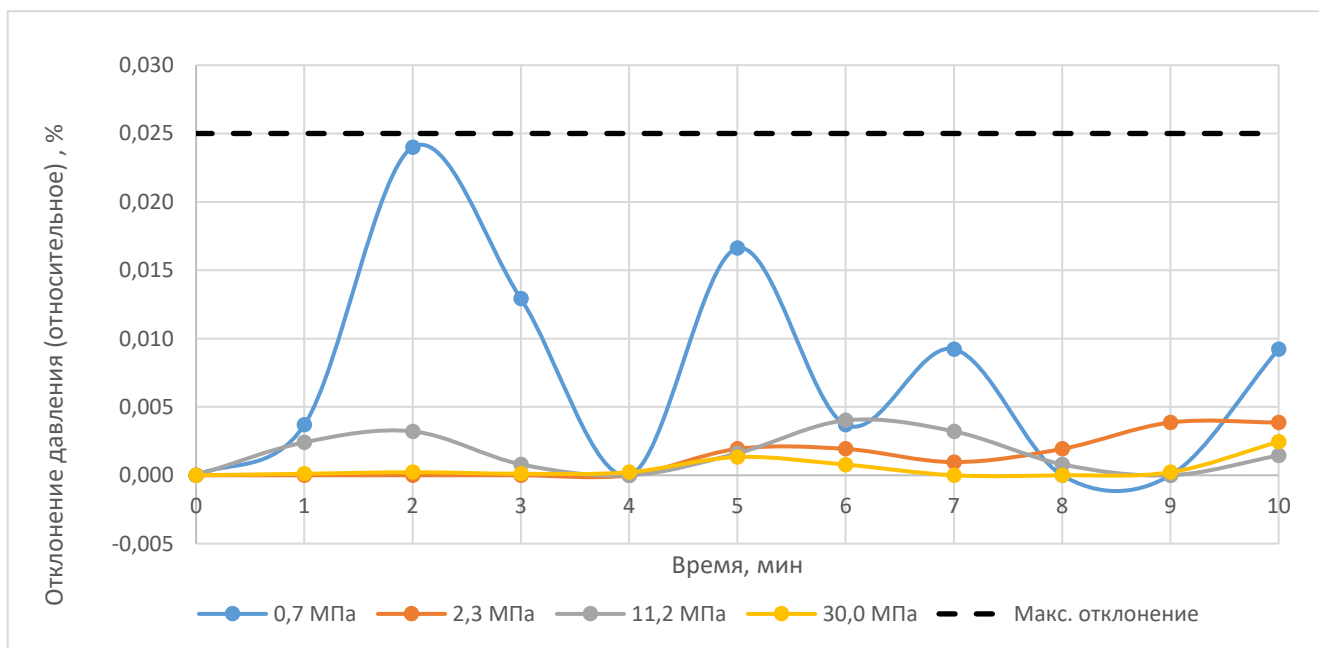


Рисунок 57 – Определение кратковременной стабильности давления в газовой системе генератора «ТТР+»

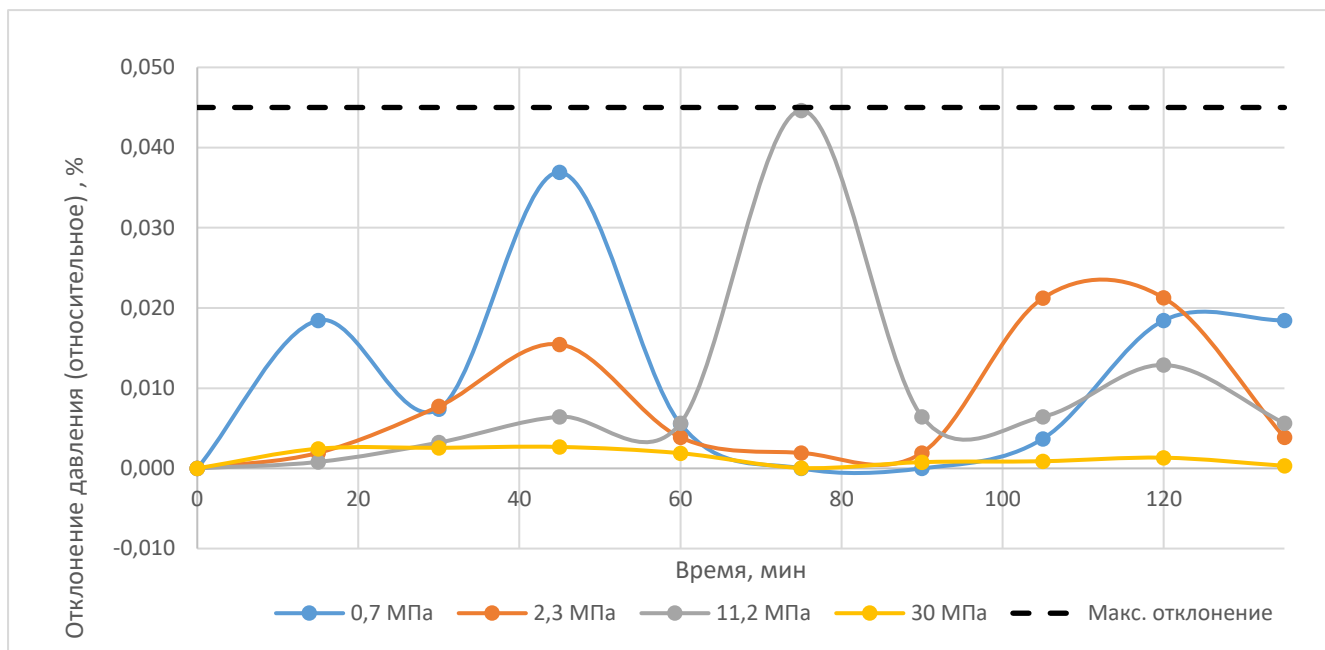


Рисунок 58 – Определение долговременной (в течение 2 часов) стабильности давления в газовой системе генератора «ТТР+»

Исследование кратковременной и долговременной стабильности поддержания давления в газовой системе генератора «ТТР-», воспроизводящего ТТР в отрицательной области температуры термостатирования, выполнялись методом прямых измерений давления. Исследования выполнены при трех значениях давления газа в системе. Максимальные колебания давления в насытителе генератора в течение 10 мин. не превышают $\pm 0,025$ %.

Максимальные колебания давления в насытителе генератора в течение двух часов не превышают $\pm 0,040$ %. Результаты исследований приведены на рисунках 59 и 60.

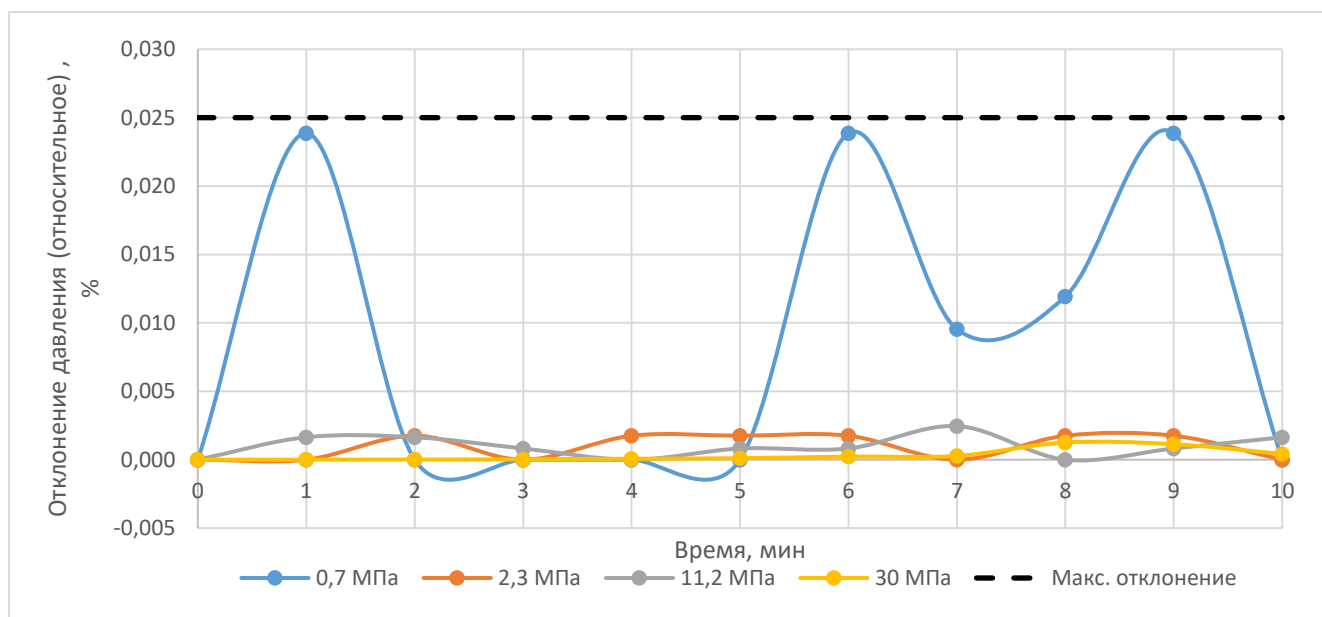


Рисунок 59 – Определение кратковременной стабильности давления в системе генератора «ТТР-»

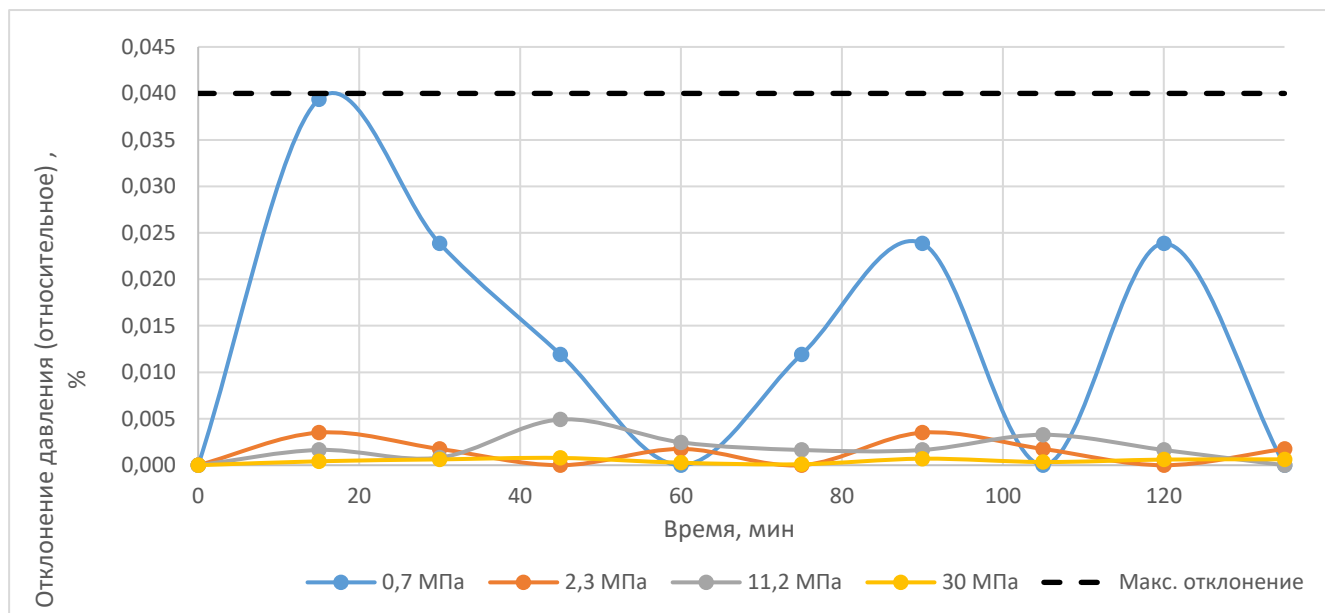


Рисунок 60 Определение долговременной (в течение 2 часов) стабильности давления в газовой системе генератора «ТТР-»

Среднеквадратическое отклонение результатов измерений при воспроизведении температуры точки росы (иней) генератором «ТТР-» определялось по 15 измерениям характеристик: температура термостатирования, давления в насытителе, давление в рабочей камере контрольного гигрометра, атмосферное давление. Результаты расчетов приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Определение СКО при воспроизведении ТТР генератором «ТТР-»

$t_n, ^\circ\text{C}$	$P_n, \text{кПа}$	$P_a, \text{кПа}$	$P_k, \text{кПа}$	$T_d \pm S(T_d), ^\circ\text{C}$
-59,552	1968,820	94,673	1961,271	-59,564 $\pm$ 0,001
-51,589	1866,452	94,675	1861,149	-51,599 $\pm$ 0,002
-41,583	210,345	94,680	206,587	-41,689 $\pm$ 0,020
-30,419	976,404	94,839	971,397	-30,460 $\pm$ 0,003
-9,988	8966,613	94,992	8959,377	-9,988 $\pm$ 0,009
-6,548	827,762	94,985	818,214	-6,663 $\pm$ 0,043
-5,930	192,690	96,944	189,593	-6,053 $\pm$ 0,006
+10,987	90,325	96,950	89,114	+10,890 $\pm$ 0,021
+10,974	869,390	96,585	864,147	+10,896 $\pm$ 0,016
+10,994	9226,884	96,376	9217,473	+10,990 $\pm$ 0,022

Максимальное значение СКО не выходит за пределы $\pm 0,05 ^\circ\text{C}$.

Среднеквадратическое отклонение результатов измерений при воспроизведении температуры точки росы генератором «ТТР+» определялось по 15 измерениям характеристик: температура термостатирования, давления в насытителе, давление в рабочей камере контрольного гигрометра, атмосферное давление. Результаты расчетов приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Определение СКО при воспроизведении ТТР генератором «ТТР+»

$t_n, ^\circ\text{C}$	$P_n, \text{кПа}$	$P_a, \text{кПа}$	$P_k, \text{кПа}$	$T_d \pm S(T_d), ^\circ\text{C}$
+5,882	31,747	96,585	26,409	+5,272±0,001
+5,842	1046,69	96,944	1040,98	+5,775±0,001
+5,851	9786,22	95,662	9771,59	+5,846±0,001
+10,160	19,873	97,117	16,128	+9,676±0,001
+10,139	1039,11	96,630	1033,11	+10,065±0,002
+10,006	9820,13	96,754	9811,42	+10,006±0,004
+17,100	20,130	96,526	17,001	+16,672±0,005
+17,905	9898,83	96,976	9889,59	+17,903±0,001
+29,817	99,212	95,908	94,486	+29,393±0,013
+29,880	9266,62	96,755	9258,01	+29,874±0,041

Максимальное значение СКО не выходит за пределы $\pm 0,05 ^\circ\text{C}$.

Среднеквадратическое отклонение результатов измерений при воспроизведении температуры конденсации углеводородов определялось по 15 измерениям характеристик: температура термостатирования, давления в насытителе, давление в рабочей камере контрольного измерителя, атмосферное давление. Результаты расчетов приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Определение СКО при воспроизведении ТКУ

$t_n, ^\circ\text{C}$	$P_n, \text{кПа}$	$P_a, \text{кПа}$	$P_k, \text{кПа}$	$T_k \pm S(T_k), ^\circ\text{C}$
-50,438	31,3545	96,691	25,1604	-50,824±0,004
-49,922	2485,29	96,807	2485,00	-49,990±0,042
-49,9207	28430,3	96,807	28428,5	-49,893±0,008
-40,252	31,2621	96,356	24,8841	-40,687±0,001
-15,010	2669,41	96,755	2668,64	-14,981±0,005
29,944	2489,60	96,806	2489,24	30,006±0,001

Максимальное значение СКО не выходит за пределы $\pm 0,05 ^\circ\text{C}$.

Основные результаты проведенных метрологических исследований обобщены в таблице 14.

Таблица 14 – Обобщённые результаты исследований эталонного генератора ТТР и ТКУ

Наименование исследований	Метод исследований	Обобщенные результаты
Исследование СКО при воспроизведении ТТР при высоких давлениях	Расчет по 15 измерениям	Максимальное значение СКО не превышает 0,05 °С
Исследование СКО при воспроизведении ТКУ	Расчет по 15 измерениям	Максимальное значение СКО составило 0,05 °С
Исследование стабильности температуры термостатирования эталонного генератора ТТР и ТКУ	Прямое измерение температуры термостатирования генераторов в трех точках диапазона.	Колебания температуры не превышают $\pm 0,01$ °С в течение часа во всем диапазоне температуры термостатирования для всех генераторов.
Исследование перепада давления газа между устройством насыщения генератора и рабочей камерой измерителя ТКУ в условиях фазового равновесия.	Прямое измерение давления в последней ступени устройства насыщения и в рабочей камере измерителя ТКУ при минимально достижимом давлении: 100 кПа, 1 МПа и 10 МПа при расходе газа 0,5 л/мин и 5 л/мин.	Максимальный перепад давления в газовой линии к измерителям ТКУ при расходе газа 0,5 л/мин не превысил 1 кПа; при расходе газа 5 л/мин – 4 кПа.
Исследование достижимости нижней и верхней границы диапазона воспроизведения и стабильности воспроизводимой ТКУ. Оценка воспроизводимой ТКУ с помощью контрольного СИ	Прямое измерение ТКУ контрольным измерителем на выходе генератора при давлении 100 кПа и 30 МПа.	Получены значения ТКУ на уровне минус 60 °С и плюс 30 °С. Изменение ТКУ в течение часа не превышает 0,05 °С
Проверка полноты насыщения азота углеводородами в устройстве насыщения барботажного типа	Прямое измерение ТКУ на выходе генератора при разных расходах газа.	Изменения ТКУ на выходе генератора при увеличении расхода газа до максимально допустимого (5 л/мин) не обнаружено.

В результате проведенных исследований были подтверждены предполагаемые на этапе разработки метрологические характеристики разработанного эталонного генератора, а по некоторым характеристикам – превзошли их. Была подтверждена обоснованность конструкции и методов воспроизведения единиц ТТР и ТКУ разрабатываемым генератором.

3.3 Расчет неопределенности воспроизведения единиц ТТР и ТКУ

3.3.1 При воспроизведении ТТР в эталонном генераторе реализуется метод фазового равновесия. В этом случае при давлении на выходе эталонного генератора (во внешнем гигрометре)

$f(p_c, T_n) = 1$, равном давлению в системе насыщения p_n , температура точки росы/инея влажного газа T_d будет численно равна температуре насыщения T_n .

При давлении во внешнем гигрометре p_c , отличном от давления насыщения p_n , температура точки росы/инея влажного газа T_d определяется в соответствии с выражением (1.14) при решении методом последовательного приближения уравнения (1.15) (при начальном значении $f(p_c, T_n) = 1$). Таким образом, с учетом корреляционных связей составляющих, неопределенность по типу В температуры точки росы/инея - u_θ при давлении p_c (отличном от давления насыщения p_n) определяется следующей формулой:

$$\delta e(T_d) = \sqrt{\delta p_c^2 + \delta p_n^2 + \delta e_t^2 + \delta e_f^2 + \delta f(p_n, T_n)^2}, \quad (3.1)$$

где символом δ обозначена относительная погрешность измерения соответствующей величины.

3.3.2 Результирующие неопределенности воспроизведения ТТР вновь разработанным эталонным генератором, обусловлены следующими составляющими (источниками):

- 1) Неопределенность измерения ТТР за счет перепада давления между устройством насыщения и рабочей камерой гигрометра, включающая в себя:
 - погрешность измерения давления в устройстве насыщения (последней ступени) и рабочей камере измерителя, подключаемого к выходу эталонного генератора,
 - нестабильность давления,
- 2) Погрешность измерения температуры насыщения/конденсации (температуры термостатирования), включая неравномерность и нестабильность температуры в термостате;
- 3) Неопределенность эмпирической зависимости (формулы) температуры насыщения от парциального давления насыщенных паров воды;
- 4) Неопределенность справочных данных по повышающим коэффициентам;
- 5) Неполнота насыщения газа влагой (или неполная конденсация влаги из газа).

Неопределенность измерения ТТР за счет перепада давления между устройством насыщения и измерительной камерой измерителя ТТР, подключаемого к выходу эталонного генератора, возрастает с понижением давления и достигает максимального значения при давлении близком

к атмосферному. Погрешность измерения давления в устройстве насыщения/конденсации и измерительной камере определяется погрешностями используемых преобразователей избыточного давления и барометра. Для измерения избыточного давления в устройстве насыщения / конденсации и рабочей камере используются многопредельные преобразователи давления Метран 518 (ПГ не более $\pm 0,03$ % при избыточном давлении 10 кПа) и барометр образцовый БОП-1М-3 (ПГ не более $\pm 0,01$ %). Поскольку измерения атмосферного давления выполняются одним барометром, на результат расчета перепада давления они не влияют. Использование нескольких многопредельных преобразователей Метран 518, перекрывающих весь диапазон давления в устройстве насыщения/конденсации и рабочей камере, позволяет производить измерение давления с относительной погрешностью не более $\pm 0,05$ %, а перепад давления с относительной погрешностью не более $\pm 0,07$ %.

Нестабильность давления определяется нестабильностью применяемых редукторов и в установившемся режиме работы генератора при низких давлениях достигает $\pm 0,1$ %.

Температурная составляющая погрешности включает погрешность измерения температуры термостатирования, нестабильность и неравномерность температуры. В свою очередь, погрешность измерения температуры включает погрешности измерительного преобразователя и вторичного устройства. Измерение температуры насыщения выполняется платиновыми термометрами сопротивления ПТСВ-2К-1. Данные термометры имеют абсолютную погрешность $\pm 0,005$ °С. Погрешность вторичного устройства – измерителя МИТ 8.15 в диапазоне, соответствующем диапазону температуры от минус 60 °С до плюс 30 °С, не превышает $\pm 0,004$ °С. Для термостатирования устройств насыщения / конденсации используются жидкостные термостаты КРИО-МТ-07, имеющие неравномерность температурного поля в рабочем объеме не более $\pm 0,02$ °С, при нестабильности температуры не более $\pm 0,01$ °С.

Таким образом, температурная составляющая неопределенности при воспроизведении единицы не превышает $\pm 0,025$ °С.

Вклад составляющей неопределенности, обусловленной отклонением свойств влажного газа от свойств идеального становится соизмеримым с остальными составляющими лишь при давлениях рабочего газа, близком к атмосферному и учитывается с помощью повышающих коэффициентов $f(p_c, T_c)$, $f(p_n, T_n)$. Неопределенность справочных данных по повышающим коэффициентам влажного азота (воздуха), в анализируемом диапазоне рабочих условий разработанного генератора – не превышает 1,4 % [59, 74].

Теоретический расчет используемых конструкций насытител, трехступенчатая система насыщения, а также экспериментальные исследования, проведенные при разработке эталонного

генератора, показывают, что составляющая погрешности, обусловленная неполнотой насыщения (конденсации) – на порядок меньше остальных составляющих (рисунок 61).

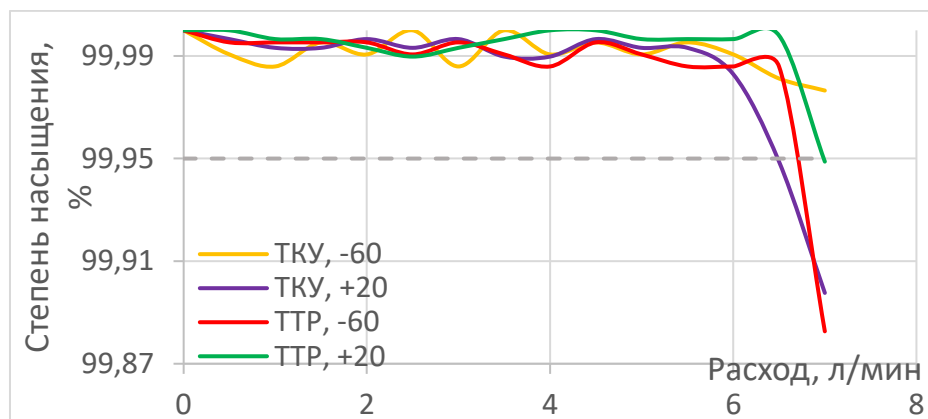


Рисунок 61 – Зависимость степени насыщения от расхода парогазовой смеси

3.3.3 Расчет неопределенности по типу В ($u_B(E)$) парциального давления влажного газа, соответствующего значению ТТР на выходе эталонного генератора (в камере калибруемого гигрометра) для разработанного эталонного генератора производился по аналогии с расчетом неопределенности воспроизводимой ТТР для эталонного низкотемпературного генератора по формуле (2.5), приведенной в главе 2:

$$u_B(E) = \sqrt{u^2(e) \cdot c_e^2 + u^2(f_n) \cdot c_{fn}^2 + u^2(f_c) \cdot c_{fc}^2 + u^2(p_c) \cdot c_{pc}^2 + u^2(p_n) \cdot c_{pn}^2},$$

где: $u(e) \cdot c_e$ – составляющая неопределенности парциального давления влажного газа на выходе эталонного генератора;

$u(f_n) \cdot c_{fn}$; $u(f_c) \cdot c_{fc}$ – составляющие неопределенности парциального давления влажного газа за счет неопределенности формулы для расчета повышающих коэффициентов влажного газа в последней ступени насыщения и в камере поверяемого гигрометра соответственно;

$u(p_c) \cdot c_{pc}$; $u(p_n) \cdot c_{pn}$ – составляющие неопределенности парциального давления влажного газа за счет неопределенности давления газа в камере поверяемого гигрометра и в последней ступени насыщения соответственно.

Расчет выполнялся с помощью программы расчета, доработанной с учетом специфики применяемых средств измерений и граничных значений влияющих величин (температура и давление газа).

В таблице 15 приведена неопределенность воспроизведения ТТР с учетом рассмотренных выше составляющих.

Таблица 15 – Неопределенность воспроизведения ТТР

Источники неопределенностей	Температура точки росы/иней (°C)	
	-60	+30
Неопределенность по типу В давления насыщенного водяного пара	0,005	0,002
Неопределенность по типу В для ТТР	0,03	0,02
Неопределенность по типу А для ТТР	0,05	0,05
Суммарная стандартная неопределенность для ТТР	0,06	0,05
Расширенная неопределенность ТТР (k=2)	0,12	0,10

3.3.4 Неопределенности воспроизведения единицы ТКУ разработанными эталонными генераторами, реализующими метод фазового равновесия, обусловлена следующими составляющими (источниками):

- неопределенность измерения ТКУ за счет перепада давления между устройством насыщения и рабочей камерой измерителя ТКУ, включающая в себя:
 - погрешность измерения давления в устройстве насыщения (последней ступени) и рабочей камере измерителя ТКУ, подключаемого к выходу эталонного генератора,
 - нестабильность давления,
 - неопределенность справочных данных зависимости температуры конденсации компонентов углеводородов от давления;
 - погрешность измерения температуры насыщения / конденсации (температуры термостатирования);
 - нестабильность и неравномерность температуры;
 - неопределенность эмпирической зависимости (формулы), учитывающей изменение температуры конденсации за счет перепада давления между устройством насыщения/конденсации и рабочей камерой измерителя;
 - неполнота насыщения (или перенасыщение) газа углеводородами.

Источники неопределенности при воспроизведении единицы ТКУ по физической сути аналогичны источникам неопределенности для ТТР, рассмотренные в главе 2 и в пп. 3.3.1 и 3.3.2.

Неопределенность воспроизведения ТКУ за счет перепада давления между устройством насыщения и рабочей камерой измерителя температуры конденсации, подключаемого к выходу эталонного генератора, возрастает с понижением давления и достигает максимального значения

при давлении близком к атмосферному. Погрешность измерения давления в устройстве насыщения / конденсации и рабочей камере определяется погрешностями используемых преобразователей избыточного давления и барометра. Для измерения избыточного давления в устройстве насыщения / конденсации и рабочей камере используются многопредельные преобразователи давления Метран 518 (ПГ не более $\pm 0,03$ % при избыточном давлении 10 кПа) и барометр образцовый БОП-1М-3 (ПГ не более $\pm 0,01$ %). Поскольку измерения атмосферного давления выполняются одним барометром, то на результат расчета перепада давления они не влияют. Использование нескольких многопредельных преобразователей Метран 518, перекрывающих весь диапазон давления в устройстве насыщения / конденсации и рабочей камере, позволяет производить измерение давления с относительной погрешностью не более $\pm 0,05$ %, а перепад давления с относительной погрешностью не более $\pm 0,07$ %.

Нестабильность давления определяется нестабильностью применяемых редукторов и в установившемся режиме работы генератора при низких давлениях достигает $\pm 0,1$ %.

Неопределенность справочных данных зависимости температуры конденсации компонентов углеводородов (например, пропана) от давления в диапазоне температуры конденсации от минус 60 °С до плюс 25 °С не превышает $\pm 0,06$ %.

Составляющая погрешности измерения перепада давления, с учетом нестабильности давления и неопределенности табличных значений давления насыщения, не превышает $\pm 0,12$ %. Для рассматриваемых условий измерений, это приводит к неопределенности измерения температуры конденсации углеводородов не более $\pm 0,004$ °С.

Температурная составляющая погрешности включает погрешность измерения температуры термостатирования, нестабильность и неравномерность температуры. В свою очередь, погрешность измерения температуры включает погрешности измерительного преобразователя и вторичного устройства. Измерение температуры насыщения производится платиновыми термометрами сопротивления ПТСВ-2К-1. Данные термометры имеют абсолютную погрешность $\pm 0,005$ °С. Погрешность вторичного устройства – измерителя МИТ 8.15 в диапазоне, соответствующем диапазону температуры от минус 60 °С до плюс 30 °С, и не превышает $\pm 0,004$ °С.

Для термостатирования устройств насыщения / конденсации используются жидкостные термостаты КРИО-МТ-07, имеющие неравномерность температурного поля в рабочем объеме не более $\pm 0,02$ °С, при нестабильности температуры не более $\pm 0,01$ °С. Таким образом, суммарная температурная неопределенность при воспроизведении единицы не превышает $\pm 0,025$ °С.

Неопределенность эмпирической формулы, учитывающей изменение температуры конденсации за счет перепада давления между устройством насыщения/конденсации и рабочей камерой измерителя (10), при эксплуатационном ограничении перепада давления значением 5 кПа, составляет 0,03 % [78] и приводит к неопределенности измерения ТКУ не более 0,001 °С.

Теоретический расчет используемых конструкций насытителей, трехступенчатая система насыщения, а также экспериментальные исследования, проведенные при разработке эталонного генератора, показывают, что составляющая погрешности, обусловленная неполнотой насыщения (конденсации) – на порядок меньше остальных составляющих (см. рисунок 61).

3.3.5 С учетом рассмотренного в п. 3.1 и п. 3.3.4 и с учетом отмеченной физической аналогии процессов воспроизведения ТКР и ТКУ, неопределенность разработанного эталонного генератора при воспроизведении температуры конденсации углеводородов (T_k) можно представить формулой:

$$\delta T_k = \sqrt{\delta T_p^2 + \delta T_t^2 + \delta T_f^2 + \delta T_{нас}^2}, \quad (3.2)$$

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

δT_t – составляющая неопределенности, обусловленная погрешностью измерения и стабильностью 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.

Расчет неопределенности воспроизводимой ТКУ для разработанного эталонного генератора производился с помощью программного обеспечения ГПЭ, доработанного под характеристики и особенности применяемых средств измерений, эмпирических соотношений, лежащих в основе расчета поправок на систематические эффекты и справочных данных физических свойств рабочего газа. Предельное расчетное значение стандартной неопределенности воспроизведения ТТР по типу В во всем диапазоне ТТР и во всем диапазоне рабочих давлений газа составило 0,03 °С. Предельное расчетное значение стандартной неопределенности по типу В во всем диапазоне воспроизведения ТКУ и во всем диапазоне рабочих давлений газа не превысила 0,08 °С.

Неопределенность по типу А воспроизведения ТТР и ТКУ не превысила 0,05 °С.

Исследования генератора показали, что предложенная конструкция обеспечивает насыщенное состояние газа в генераторе при расходе газа до 5 л/мин, что достаточно для передачи единицы величины существующим СИ.

В таблице 16 приведена неопределенность воспроизведения ТКУ с учетом рассмотренных выше составляющих.

Таблица 16 – Неопределенность воспроизведения ТКУ

Источники неопределенностей	Температура точки росы/иней (°C)	
	-60	+30
Температурная составляющая	0,025	0,025
Перепад давления между устройством насыщения и камерой поверяемого измерителя ТКУ	0,07	0,06
Неопределённость поправки ТКУ (формула)	0,01	0,01
Неопределенность по типу В для ТТР	0,08	0,07
Неопределенность по типу А для ТТР	0,05	0,05
Суммарная стандартная неопределенность для ТТР	0,09	0,085
Расширенная неопределенность ТТР (k=2)	0,19	0,17

Учитывая, что эталонный генератор с такими характеристиками разработан впервые, для подтверждения правильности решений, принятых при разработке, проведены его сличения (ГТТР) с генераторами из состава ГЭТ 151 (ГПТ и ГОТ), отличающимися принципом действия, в общих для них диапазонах давлений рабочего газа (рисунок 62). Исследования показали, что расхождения ТТР, воспроизводимой генераторами, не превышают 0,05 °C.

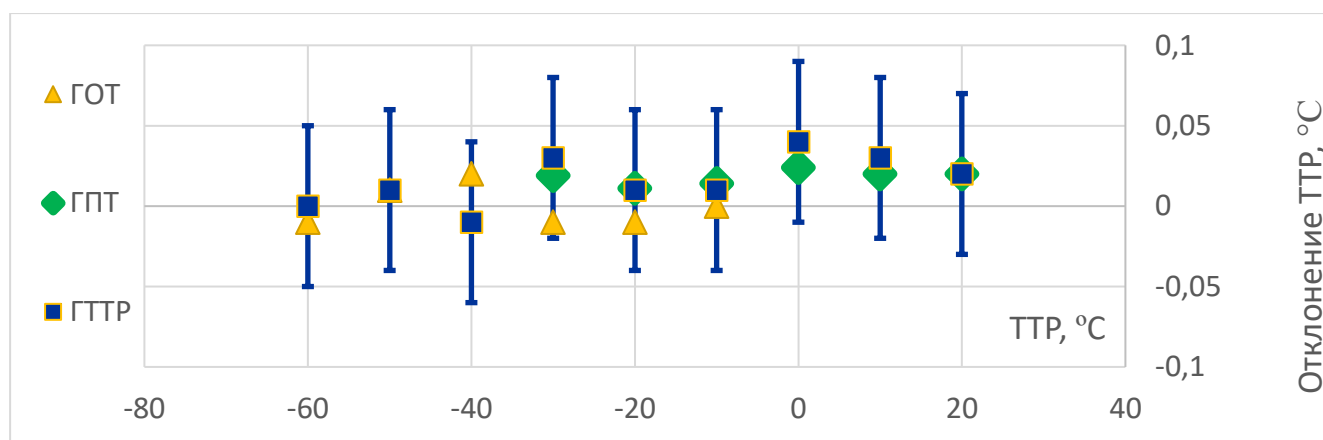


Рисунок 62 – Сличение генераторов ТТР и ТКУ высокого давления с ГЭТ 151 в общей области воспроизведения ТТР (P=2,2 МПа)

В процессе выполнения сличений были отработаны процедуры передачи единицы ТТР эталонам (методом сличений с помощью компаратора) и высокоточным средствам измерений методом (методом прямых измерений).

В результате исследований, выполненных автором при разработке и определении метрологических характеристик эталонного генератора ТТР и ТКУ для широких диапазонов давлений

и температур, отраженных в третьей главе диссертационной работы, получены следующие результаты:

1) Предложен и экспериментально исследован способ насыщения газа при высоком давлении, заключающийся в пропускании газа через мелкодисперсное сыпучее вещество, помещённое в насыщающую жидкость, что позволило повысить скорость насыщения за счёт кратного дробления газового пузырька при прохождении через влажное мелкодисперсное вещество;

2) Предложен и экспериментально исследован каскадный способ насыщения газа при высоком давлении, при котором после каскада с высокопроизводительным насыщением при прохождении через мелкодисперсное вещество, добавляется каскад с чередующимися барботажными камерами, обладающими высокой теплопроводностью поверхности и высокой теплопередачей, что позволило обеспечить степень насыщения газа жидкостью в соответствии с требованиями решаемой задачи;

3) Исследованы источники неопределённости воспроизведения ТТР и ТКУ эталонным генератором и выполнен расчёт неопределённости. Суммарная стандартная неопределённость воспроизводимой генератором ТТР не превысила 0,06 °С, ТКУ – 0,09 °С

ГЛАВА 4 МЕТОД РАСШИРЕНИЯ ДИАПАЗОНА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ ГЭТ 151. РАЗРАБОТКА ГОСУДАРСТВЕННОЙ ПОВЕРОЧНОЙ СХЕМЫ

4.1 Метод расширения диапазона относительной влажности ГЭТ 151

Изначально реализованный в ГЭТ 151 метод воспроизведения относительной влажности – метод двух давлений имеет ограниченный диапазон воспроизведения от 5 % до 98 %. Ограничение диапазона снизу вызвано значительным увеличением давления в системе эталонного генератора. Так, при приближении значения воспроизводимой относительной влажности к 1 %, перепад давления в системе эталонного генератора должен превышать 10 МПа, тогда как эталонные генераторы из состава ГЭТ 151 конструктивно ограничены давлением в 2 МПа (рисунок 10). Достижение требуемой неопределённости воспроизводимой относительной влажности становится невозможным из-за увеличения вкладов дроссельного эффекта, эффекта насыщения и неопределённости 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 63).

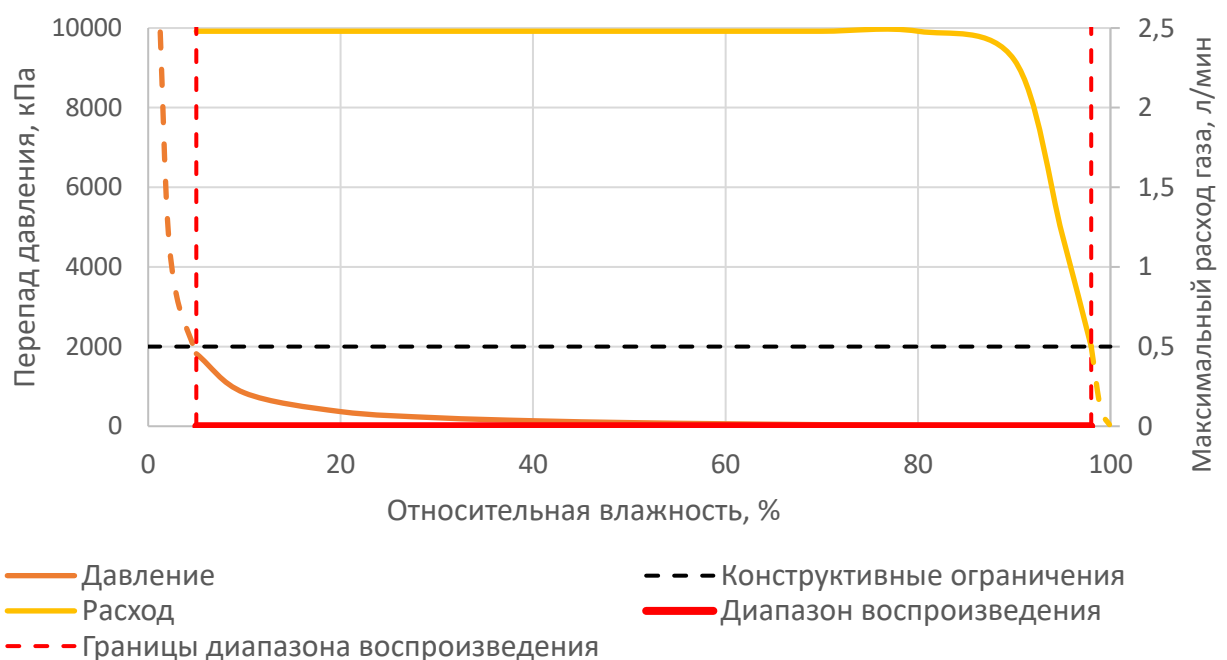


Рисунок 63 – Зависимость перепада давления и расхода газа в генераторе, реализующем метод двух давлений, от воспроизводимого значения относительной влажности.

Возможное применение метода двух температур при воспроизведении относительной влажности 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 при небольшом увеличении неопределенности воспроизведения.

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 изменяется и зависит от перепада давления и температуры. Если в рабочей камере генератора влажного газа (генератор 1) (рисунок 64) задать какое-либо значение относительной влажности при определённых температуре (T_1) и перепаде давлений (P_1, P_2), а затем этот газ изобарически направить в рабочую камеру другого генератора (генератор 2), термостатированную при другой температуре (T_2), то, в зависимости от температуры газа в генераторе 2, относительная влажность либо уменьшится, либо увеличится в соответствии с методом двух температур.

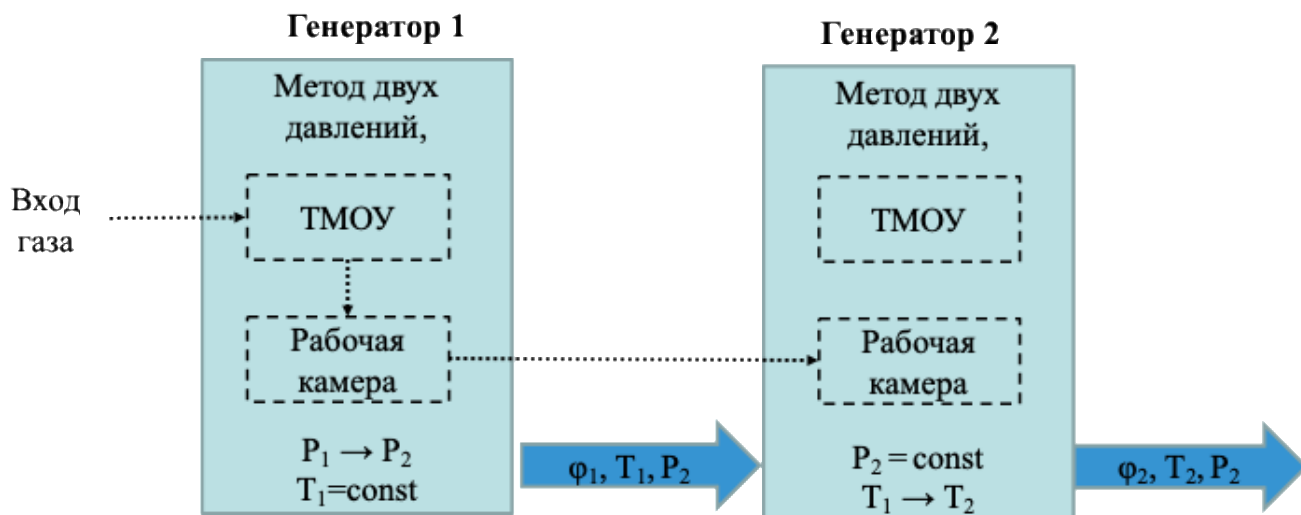


Рисунок 64 – Иллюстрация комбинированного метода воспроизведения относительной влажности

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 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». По результатам работы расширена 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. Расхождения значений относительной влажности, воспроизводимых различными методами, не превышают СКО применяемых гигрометров-компараторов, что подтверждает адекватность принятых решений (рисунок 65). Результаты исследований показали, что применение комбинированного метода воспроизведения относительной влажности позволяет расширить диапазон относительной влажности, в котором ГПЭ передаёт единицу, не изменяя состав и конструкцию входящих в него генераторов.

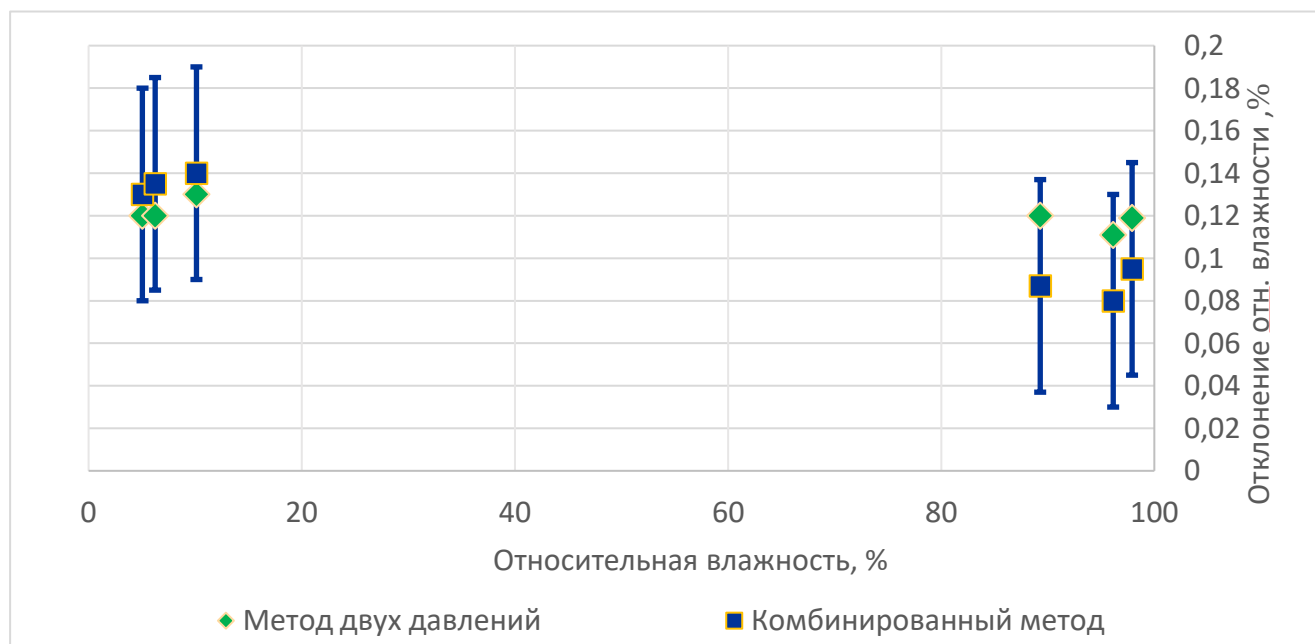


Рисунок 65 – Расхождение воспроизводимых значений относительной влажности при реализации комбинированного метода и метода двух давлений

4.2 Разработка государственной поверочной схемы

Созданные при выполнении работы средства и предложенные методы воспроизведения единиц влажности и температуры конденсации углеводородов стали основой новой Государственной поверочной схемы для средств измерений влажности газов и температуры конденсации углеводородов (ГПС). Выполненные работы впервые обеспечили и позволили оформить в ГПС цепь метрологической прослеживаемости СИ температуры конденсации углеводородов к ГЭТ 151. В ГПС впервые детально оформлена цепь метрологической прослеживаемости 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 от 21.11 2023 г. №2415.

Разработка Государственной поверочной схемы для средств измерений влажности газов и температуры конденсации углеводородов (ГПС) связана с изменением состава и метрологических характеристик государственного первичного эталона ГЭТ 151-2020 [28] (номенклатура воспроизводимых единиц величин, диапазоны значений величин, в которых воспроизводятся единицы, диапазоны влияющих величин) и изменением на современном этапе метрологических характеристик рабочих эталонов и средств измерений, применяемых в сфере государственного регулирования обеспечения измерений. Разработка ГПС выполнена путем актуализации государственной поверочной схемы для средств измерений влажности газов по ГОСТ 8.547-2009 [37] на основе достигнутых результатов совершенствования ГЭТ 151-2020.

Для удобства использования ГПС, графическая часть схемы разбита на 4 части (рисунка), иллюстрирующие прослеживаемость к ГЭТ 151-2020 рабочих и эталонных средств измерений по каждой отдельной единице величин влажности газов и температуры конденсации углеводородов. Части ГПС связаны между собой возможностью передачи единицы от эталонов одной величины

средствам измерений других величин методом косвенных измерений. Использование пересчётных соотношений, обеспечивает возможность поверки СИ в более широких диапазонах величин влажности и диапазонах влияющих величин за счет применения имеющихся эталонов величин влажности и эталонов, заимствованных из других поверочных схем. В методиках поверки СИ методом косвенных измерений должна быть оценена неопределенность передачи единиц этим методом, которая зависит от:

- неопределенности пересчетных соотношений;
- погрешности измерений влияющих величин;
- погрешности, вносимой вспомогательным оборудованием.

В ГПС приведены необходимые формулы пересчетных соотношений и даны ссылки на рекомендуемые стандартные справочные данные.

В ГПС введено требование к соотношению характеристик точности эталонов и СИ при выполнении поверки. Введение этой нормы связано с имеющейся практикой нарушений, связанных с неучтенностью погрешности гигрометров-компараторов, применяемых при передаче единиц от эталонных генераторов нижестоящим по ГПС генераторам. К таким нарушениям можно отнести также отсутствие учета влияния характеристик рабочей камеры (как правило, применяют стандартизованные климатические камеры), в которой устанавливаются эталонный и поверяемый гигрометры при передаче единиц методом непосредственного сличения. Во всех разрядах ГПС установлено единое отношение (1:2) доверительных границ погрешности вышестоящего эталона (с учетом неопределенности метода передачи единицы) и нижестоящего эталона (СИ). Из-за большого числа факторов, влияющих на неопределённость передачи единиц величин влажности и нормирование погрешности эталонов областью предельных значений во всём рабочем диапазоне эталона при воспроизведении относительной влажности, в частных методиках поверки возникали ошибки при выборе вышестоящего эталона в цепи метрологической прослеживаемости.

Государственная поверочная схема для средств измерений влажности газов и температуры конденсации углеводородов утверждена приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21.11.2023 г. № 2415 [82].

В результате исследований, выполненных автором при разработке метода расширения диапазона относительной влажности ГЭТ 151 и разработки государственной поверочной схемы, отраженных в четвёртой главе диссертационной работы, получены следующие результаты:

- 1) Предложен, экспериментально исследован и реализован в ГЭТ 151-2020 комбинированный метод воспроизведения и передачи единицы относительной влажности газа, позволивший расширить диапазон в котором ГПЭ (без изменения его состава) воспроизводит единицу

относительной влажности до предельных значений этой физической величины и обеспечить прослеживаемость результатов измерений к ГПЭ в этом диапазоне.

2) Результаты диссертационной работы впервые обеспечили и позволили оформить в ГПС цепь метрологической прослеживаемости СИ температуры конденсации углеводородов к ГЭТ 151.

Таким образом, в результате выполненной диссертационной работы созданы эталонный генератор, воспроизводящий единицу ТТР в области низких значений ТТР и генератор ТТР и ТКУ для условий высоких давлений рабочего газа и в широком диапазоне температуры влажного газа. Обеспечена возможность проведения испытаний с целью утверждения типа СИ ТТР и ТКУ в условиях их эксплуатации. Получен задел для проектирования и серийного производства генераторов ТТР и ТКУ для обеспечения государственных и ведомственных метрологических служб востребованными современными эталонами. Получена экспериментальная база для исследований свойств влажных газов и получения справочных данных в широком диапазоне температуры и давления, а также уточнения взаимного пересчёта значений величин влажности газов, в том числе углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным итогом проведенных исследований является обеспечение метрологической прослеживаемости средств измерений ТТР и ТКУ. 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 средств измерений величин влажности газов и температуры конденсации углеводородов к Государственному первичному эталону, что имеет существенное значение для развития гигрометрии в Российской Федерации.

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТТР – температура точки росы/инея (температура точки росы по водной фазе) (стр. 4)

ГПЭ – государственный первичный эталон (стр.4)

СИ – средство измерений (стр.4)

ТКУ – температура конденсации углеводородов (температура точки росы по углеводородам) (5)

ГПС – государственная поверочная схема (стр. 6)

ТМОУ – тепло-массообменное устройство (стр. 7)

СКО – среднее квадратическое отклонение результатов измерений (стр. 61)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. РМГ 75 – 2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения влажности веществ. Термины и определения Рекомендации по межгосударственной стандартизации.
2. Hyland R. W. Journal of the Res.NBS.-1975.-Vol.79A.-№ 4.-p.551-560.
3. Система газ-вода. Растворимость льда в азоте и воздухе в диапазоне от минус 50 °С до минус 2 °С и давлений от 0,2 МПа до 61 МПа. /М.Б. Иомтев, В.Г. Пискунов, В.Л. Каджаев и др.// Таблицы РСД. - ГСССД Р 88-84. – ВНИЦ СМВ Госстандарта СССР - М.-1984. -Деп. Во ВНИИКИ 10.12.84. - № 220.
4. Таблицы стандартных справочных данных ГСССД 168-94. Влажный азот. Термодинамические свойства в диапазоне температур 200...400 К, давлений 0,1 ... 10 МПа и относительной влажности 0,2 ...1,0. / Бекетов В.Г., Рабинович В.А., Роговин М.Д., Всеросс. науч.-исслед. центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ Госстандарта РФ. – 46 с.: Илл. -Библиогр. 6 назв. - Рус. - Деп. Во ВНИЦСВ 25.10.94. - № 748-кк.
5. Таблицы стандартных справочных данных ГСС 207-2004. Влажный азот. Повышающие коэффициенты в диапазоне температур 283...323 К и давлений 0,1...10,0 МПа /Гудков О.И., Дубовиков Н.И., Подмурная О.А.; Всеросс. науч.-исслед. центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ Госстандарта РФ. – 2003. – 15 с.: Ил.-Библиогр. 20 назв. – Рус. – Деп. во ВНИИЦСМВ 25.05. 2004. - № 808-04кк.
6. Carl C. Yaws, Physical & Thermodynamic Properties — Part 24: Correlation Constants for Chemical Compounds. Chemical Engineering, November 22, 1976. P. 153–162.
7. Влажность. Измерение и регулирование в научных исследованиях и технике. Материалы международного симпозиума по влагометрии, т. I - IV, Вашингтон, 1963г.- Л. – Гидрометеоиздат. -1969.
8. Берлинер М.А. Измерение влажности. М.: Энергия, - 1973. – 400 с.
9. Спенсер-Грэгори К. Гигрометрия. - 1963. - М.-Металлургиздат.
10. Соков И.А., Вапняр Г.Д. Метрологическое обеспечение гигрометрии. Обзорная информация. - 1982. - М.- ВНИИКИ.
11. BS 1339 –1:2002 Humidity – Part 1: Terms: Definitions and Formulae.
12. Соков И.А. Принципы построения системы метрологического обеспечения гигрометрии/ Измерительная техника. - 1986.- № 3.- с. 33-36.
13. Дубовиков Н.И., Соков И. А., Подмурная О. А. О метрологических возможностях генератора влажного газа на методе двух давлений/ Измерительная техника. - № 7.- 1985 г.

14. Дубовиков Н.И., Соков И.А., Подмурная О.А. О построении единой поверочной схемы в гигрометрии. /Измерительная техника – 1986 - №3.
15. Дубовиков Н.И., Платонов А.А. Генератор влажного газа// Авторское свидетельство № 38936113/25 от 31.10.86 г.
16. Дубовиков Н.И., Дозорцев А. Р., Подмурная О. А., Фридзон М. Б. Анализ погрешностей методов получения газа с заданной влажностью// Измерительная техника. - № 3.- 1986 г.
17. Государственный первичный эталон единицы относительной влажности газов. Доклад Государственному комитету СССР по стандартам. Всесоюзный научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений. Сибирский филиал. Иркутск. – 1985. - 60 с.
18. Dubovikov N.I., Podmurnaya O.A., Skryabikov N. P., Sokov I.A., Vinge A.F. The Russian national standard of gases humidity and traceability system of humidity measurements. / TEMP-MEKO&ISHM 2010 – Proceedings of Abstracts.- 2010.
19. Государственный первичный эталон единиц влажности газов. Доклад Федеральному агентству по техническому регулированию и метрологии. Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, Восточно-Сибирский филиал, г. Иркутск. – 2010.
20. Государственный первичный эталон единиц влажности газов. Доклад Федеральному агентству по техническому регулированию и метрологии. Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, Восточно-Сибирский филиал, г. Иркутск. – 2014.
21. 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.
22. Анашко А.А., Винге А.Ф., Винге М.А., Морозов С.А. Метрологические возможности государственного первичного эталона единиц относительной влажности газов, молярной (объёмной) доли влаги, температуры точки росы/инея ГЭТ 151-2014. Измерительная техника. 2017. № 2. С. 3-6.
23. Подмурная О.А., Винге М.А. Государственный первичный эталон единиц относительной влажности газов, молярной (объёмной) доли влаги, температуры точки росы/инея ГЭТ 151-2014. В книге: Российская Метрологическая Энциклопедия. В двух томах. Под редакцией В.В. Окрепилова. Санкт-Петербург, 2015. С. 369-370.
24. 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.
25. Винге М.А. Метрологическое обеспечение измерений величин влажности газов. Состояние и перспективные направления развития эталонной базы. Доклад на заседании Международного делового конгресса ИВС, МО. г. Дедовск. 28-30 ноября 2017 г.
 26. Винге М.А. Измерение влажности газов в РФ. Состояние, проблемы, перспективы. Обзорный доклад на заседании технического комитета ТК 1.10 КООМЕТ в рамках VIII Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. г. Якутск. 3-7 июля 2018 г.
 27. Прокопов С.В., Бабушкин Л.А. Влияние давления газа на измерение точки росы сорбционно-ёмкостными датчиками. Ж. «Газовая промышленность». № 9. 2019. С. 36-41.
 28. Государственный первичный эталон единиц относительной влажности газов, молярной (объемной) доли влаги, температуры точки росы/иней, температуры конденсации углеводородов. Доклад Федеральному агентству по техническому регулированию и метрологии. Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, Восточно-Сибирский филиал, г. Иркутск. – 2019.
 29. А.А. Анашко, А.Ф. Винге, М.А. Винге, С.А. Морозов. Содержание, применение и перспективы развития Государственного первичного эталона единиц относительной влажности газов, молярной (объёмной) доли влаги, температуры точки росы/иней ГЭТ 151 -2014, Альманах современной метрологии. 2017, № 4 (12), С. 81 – 91.
 30. Газ природный. Словарь. ИСО 14532:2014.
 31. Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Утвержденные типы средств измерений. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4>.
 32. Technical Report GERG PC1 / Project 1.64 – Installation, calibration and validation guidelines for online hydrocarbon dew point analyzers. Open Grid Europe, Germany, 2014.
 33. Деревягин А.М., Деревягин Г.А., Селезнев С.В. Актуальность и проблемы измерения температуры конденсации углеводородов в природном газе. Газовая промышленность, № 10, 2017 26
 34. Винге М.А., Морозов С.А. Государственный первичный эталон единиц относительной влажности газов, молярной (объёмной) доли влаги, температуры точки росы/иней, температуры конденсации углеводородов ГЭТ 151-2020. Измерительная техника. 2022. № 10. С. 3-10.
 35. 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.

36. Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Утвержденные типы средств измерений. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/cm/etalons>.
37. ГОСТ 8.547-2009 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений влажности газов». Стандартиформ, 2010 г.
38. Государственной службой стандартных справочных данных. Термодинамические свойства пропана В.В. Сычев, А.А. Вассерман, А.Д. Козлов, В.А. Цымарный, - М., Издательство стандартов, 1989 г.
39. 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.
40. РМГ 29-2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения Рекомендации по межгосударственной стандартизации.
41. Wexler A., Hyland R. The NBS standard hygrometer. "Humidity and Moisture", vol. 3. New York, Reinhold, 1965
42. Bell S A 1998 Validation of the NPL primary gravimetric hygrometer, Proc. of the 3rd International Symposium on Humidity and Moisture (Teddington:NPL), vol. 1, pp20-27.
43. Hasegawa S 1986 National basis of accuracy in humidity measurements ISA Transactions 25, No.3, pp 15-24.
44. A guide to the measurement of humidity 1996 Institute of Measurement and Control, 68p.
45. C. Takahashi, T. Inamatsu 1985 Construction of a gravimetric hygrometer, in: Humidity and Moisture. Measurement and Control in Science and Industry, vol. III, N.Y., Reinhold Publishing Corp., pp. 389-432.
46. A.G. Forton, R.F. Pragnell 1985 Development of the primary gravimetric hygrometer for the UK national humidity standard facility, in: Moisture and Humidity. Measurement and Control in Science and Industry, vol. III, Washington, Instrument Society of America pp. 79-90.
47. L. Greenspan Low-frost-point humidity generator. // J. Of Research NBS. - 1973 - №5 -с. 145.
48. K.F. Poulter, J.L. Hales, A.G. Forton, R.F. Pragnell 1986 The UK national humidity standard - Justification and Concept, ISA Transactions 25, pp. 9-13.
49. Heinonen M 1999 National basis for traceability in humidity measurements, Doctor of Technology Thesis (Helsinki: Helsinki University of Technology), pp 4-6.
50. ГОСТ 34807-2021 «Газ природный. Методы расчета температуры точки росы по воде и массовой концентрации водяных паров». М. Стандартиформ, 2019.
51. Technical Report GERG PC1 / Project 1.64 – Installation, calibration and validation guidelines for online hydrocarbon dew point analyzers. Open Grid Europe, Germany, 2010.

52. 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/иная ГЭТ 151-2014. Измерительная техника. 2016. № 7. С. 3-8.
53. C. J. Cowper. Analysis of treated natural gas for dewpoint determination; Advantica gas quality symposium, Loughborough, 2002
54. A. Actis, M. Banfo, V. C. Femicola, R. Galleano, S. Merlo 1998 Metrological performances of the IMGC two-temperature primary humidity generator for the temperature range -15°C to 90°C, in: Papers and Abstracts from the Third International Symposium on Humidity and Moisture, vol. 1, Teddington, National Physical Laboratory, pp.2-9.
55. M. de Groot 1998 A standard for humidity on the basis of a recirculating dew- point generator, in: Papers and Abstracts from the Third International Symposium on Humidity and Moisture, vol. 1, Teddington, National Physical Laboratory, pp. 53-61.
56. M. Stevens 1999 The new NPL frost point generator, in: J. F. Dubbeldam, M. de Groot (ed.), Abstracts of the 7th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, Delft, NMi Van Swinden Laboratorium, p.50.
57. 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
58. М. Стандартиформ, 2019. Таблицы психрометрические. Построение, содержание, расчетные соотношения. М. Стандартиформ, 2019.
59. 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.
60. Подмурная О. А. Исследование условий фазового равновесия термодинамической системы «азот-вода» при давлениях до 10 МПа и температурах до + 50 °С: Автореф. дис. на соиск. учён. степ. канд. физ.-мат. наук. Иркутск, 2003.
61. Бухмиров, В.В. Теоретические основы теплотехники. Основы теплообмена / В.В. Бухмиров; ФГБОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина». – Иваново, 2011. – 68 с.
62. Смирнов Н.И., Полюта С.Е. Истечение пузырьков воздуха в жидкую среду. - ЖПХ, 1949, т. 22, вып. 11, стр 1208 – 1211.
63. Эрикссон Т. Вынужденное испарение воды. Измерение и регулирование в научных исследованиях и технике. Материалы международного симпозиума по влагометрии, т. III, Вашингтон, 1963г.- Л. – Гидрометеиздат. -1969. С 447 – 453.

64. Kronig R., Brink J. C., On the theory of extraction from falling droplets. – Appl.Sci. Ser. A., 1950, v. 39, p.442-443 (3 том).
65. Кутателадзе С.С., Накоряков В.Е. Тепломассообмен и волны в газожидкостных системах. – Нс. «НАУКА», 1984.
66. Гирлфельдер Дж.О., Кэртисс К.Ф., Бэрд Р.Б. Молекулярная теория газов и жидкостей. ИЛ, 1961.
67. Saxena M.P., Saxena S.C. Indian Jurnal Pure and Appl. Phys. 4(3) 109 (1966).
68. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим сво́лствам газов и жидкостей, М., НАУКА, 1972. - 721 с.
69. Chen N.H., Othmer D.F., J. Chem. End. Data 7 (1), 37 (1962).
70. Вышенская В.Ф., Косов Н.Д. Исследование процессов переноса. Труды КазГУ, Алма-Ата, 1959.
71. Вышенская В.Ф., Косов Н.Д., Тепло- и массоперенос. 1962.
72. Лойцянский Л.Г. Гидродинамика жидкостей и газов, М., НАУКА, 1963.
73. Харрисон Л.П. Основные понятия и определения, относящиеся к влажности. СИзмерение и регулирование в научных исследованиях и технике. Материалы международного симпозиума по влагометрии, т. III, Вашингтон, 1963г.- Л. – Гидрометеиздат. -1969. С 8 – 71.
74. Goff J.A., Gratch S. Termodinamic Properties jf Moist Air. Trans. Am. Soc. Heating Ventilating Engineers/ 51, 125 (1945) (4 том).
75. List R.J. Smithsonian Meteorological Tables, pp. 332-333. 6 th revised edition, first reprint. Washington. D.S., Smithson-ian Institution, 1958. (4 том).
76. Peng D.Y., Robinson D.B. A new two–constant equation of state // Ind. Eng. Chem. Fun-dam. 1976. V. 15. P. 59-64.
77. В.И. Фаловский, А.С. Хорошев, В.Г. Шахов. Современный подход к моделированию фазовых превращений углеводородных систем с помощью уравнения состояния Пен-га-Робинсона. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, т. 13, №4, 2011.
78. 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.
79. 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.
80. Дубовиков Н.И., Дозорцев А.Р., Подмурная О.А.,Фридзон М.Б. Анализ погрешностей методов получения газа с заданной влажностью// Измерительная техника.- № 3.-1986 г.

81. 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 realisations of dew-point temperature scales in the range -50 °C to +20 °C. NPL. London.
82. Государственная поверочная схема для средств измерений влажности газов и температуры конденсации углеводородов. Утверждена приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11 ноября 2023 г. № 2415.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Рабочие СИ ТТР и ТКУ [29]

Наименование СИ	Метрологические характеристики					Производитель
	Диапазон измерений, °С	Рабочий газ (поверочный газ)	Давление рабочего газа (давление поверочного газа), МПа	Температура рабочего газа (температура поверочного газа), °С	Погрешность измерений СИ, °С	
СИ ТТР воздуха и нейтральных газов						
Гигрометры «ИВА-8», ГР № 13560-11	ТТР от -80 до +20	Воздух, инертные газы и их смеси (воздух, азот)	до 1 (атмосферное)	от 0 до плюс 35, (23)	±2	ООО НПК «МИКРОФОР», Россия
Гигрометры «ИВА-9», ГР № 49912-12	ТТР от -100 до -60	Воздух, инертные газы и их смеси (воздух, азот)	атмосферное (атмосферное)	Нет сведений в ОТ	±2	ООО «НПК «Наука», Россия
Гигрометры «ИВА-10М», ГР № 67840-17	ТТР от -60 до +20	Воздух, инертные газы и их смеси (воздух, азот)	до 1 (атмосферное)	От минус 15 до плюс 50 (23)	±2	ООО НПК «МИКРОФОР», Россия
Гигрометры ГТВ-002 ГР № 51229-12	ТТР от -30 до +20	Воздух, инертные газы и их смеси (воздух, азот)	атмосферное (атмосферное)	Нет сведений в ОТ	±2	ООО «ИТЦ «Радуга-БП»
Гигрометры точки росы Michell Instruments модификации S8000 RS ГР № 59944-15	от -90 до +20	газовые среды, (воздух, азот)	до 1 (атмосферное)	от +10 до +30 (нормальные условия)	±0,2	Фирма «Michell Instruments Ltd», Великобритания

Продолжение таблицы

СИ ТТР природного и технических газов						
Анализаторы температуры точки росы углеводородов CONDUMAX II, ГР № 25918-13	ТТР от -100 до +20	газовые среды, природный газ (воздух, азот)	до 10 (атмосферное)	от -40 до +60 (нормальные условия)	± 2 ± 1 (для ТТР от -60 до +20)	Фирма «Michell Instruments Ltd», Великобритания
Преобразователи влажности измерительные DMT340 ГР №42938-09	ТТР от -60 до +45	неагрессивные газы (воздух, азот)	до 5 (атмосферное)	от 0 до +80 (нормальные условия)	± 3 ± 2 (для ТТР от -10 до +45)	Фирма «Vaisala Oyj» Финляндия
Гигрометры лазерные «ГЛ-02» ГР № 64435-16	ТТР от -60 до +20	газовые среды, природный газ (воздух, азот)	до 1 (атмосферное)	от -30 до +50 (нормальные условия)	± 2 ± 1 (для ТТР от -50 до +20)	ООО «Галан», РФсия
Гигрометры портативные MDM300 ГР № 72593-18	ТТР от -100 до +20	газовые среды, природный газ	до 25 (атмосферное)	от -20 до +50 (нормальные условия)	± 2 ± 1 (для ТТР от -60 до +20)	Фирма «Michell Instruments Ltd», Великобритания
Гигрометры Торос-3-2 ГР № 61863-15	ТТР от -40 до +20	неагрессивные газы, природный газ (воздух, азот)	атмосферное (атмосферное)	от -20 до +40 (нормальные условия)	± 1	ЧП «Прибор-центр», Украина
Гигрометры точки росы SHAW ГР № 71320-18	ТТР от -100 до +20	газовые среды, (воздух, азот)	атмосферное (атмосферное)	от -20 до +40 (нормальные условия)	± 4 ± 2 (для модификации DHmini)	Компания «Shaw Moisture Meters (UK) Ltd», Великобритания
Измерители влажности газов ИВГ-1 ГР № 15501-12	ТТР от -80 до 0	неагрессивные технические газы (воздух, азот)	до 40,5 (атмосферное)	от -40 до +50 (нормальные условия)	± 2	АО «Практик-НЦ», Россия
Термогигрометр DM70 ГР № 51 632-12	ТТР от -40 до +60	неагрессивные газы, (воздух, азот)	до 2 (атмосферное)	от -40 до +60 (нормальные условия)	± 2	Фирма «Vaisala Oyj», Финляндия

Продолжение таблицы

Термогигрометр HygroPro ГР № 61365-15	ТТР от -80 до +20	технические газы, природный газ, попутный нефтяной газ (воздух, азот)	до 34,5 (атмосферное)	от -30 до +30 (нормальные условия)	± 3 ± 2 (для ТТР от -80 до -65)	Фирма «GE Sensing EMEA», Ирландия
Анализаторы влажности Aurora 51 244-12	ТТР от -65 до +20	технические газы, природный газ, (воздух, азот)	до 10 (атмосферное)	от -20 до +60 (нормальные условия)	± 1	Фирма «GE Sensing EMEA», Ирландия
Гигрометры 8800 ГР № 61863-15	ТТР от -100 до +20	газовые среды, природный газ (воздух, азот)	до 34 (атмосферное)	от -30 до +50 (нормальные условия)	± 3	Фирма «TELEDINE Analytical Instru- ments», США
Гигрометры EdgeNech ГР № 36858-08	ТТР от -90 до +90	технические газы (воздух, азот)	до 10 (атмосферное)	от -10 до +60 (нормальные условия)	$\pm 0,4$ ± 2 (для ТТР от -90 до +54)	Компания «EdgeNech», США
Анализаторы точки росы «Hygrovision- BL» ГР № 60683-15	ТТР от -60 до +30	газовые среды, природный газ (воздух, азот)	до 30 (атмосферное)	от -20 до +50 (нормальные условия)	$\pm 0,25$ $\pm 0,5$ $\pm 1,5$	ООО «НПО «Вымпел», РФ
Анализаторы влажно- сти MOISTURE ANALYZERS модели MIS1, MMS3, MMS35, MTS6, PM880, VeriDri ГР № 51453-12	ТТР от -110 до +20	газовые среды, природный газ (воздух, азот)	атмосферное (атмосферное)	от -40 до +60 (нормальные условия)	± 3 ± 2 (для ТТР от -110 до - 66)	Фирма "GE Sensing EMEA", Ирландия

Продолжение таблицы

Измерители точки росы и температуры конденсации углеводородов «Hygrovision-mini» ГР № 54772-13	ТТР от -50 до +30	газовые среды, природный газ (воздух, азот, природный газ)	до 30 (атмосферное)	от -20 до +50 (нормальные условия)	$\pm 1,0$	ООО «НПО «Вымпел», РФ
Анализаторы влажности «Ametek» модели 5000 с системой подготовки пробы ГР № 65491-16	ТТР от -60 до +30 (при пересчете измеренной объемной доли)	газовые среды, природный газ (воздух, азот)	атмосферное (атмосферное)	от -20 до +50 (атмосферное)	± 1	ЗАО НИЦ «ИНКОМСИСТЕМ», РФ
Преобразователи точки росы FAS-SW ГР № 74313-2019	ТТР от -100 до +20	газовые среды, природный газ (воздух, азот, природный газ)	до 30 (до 30)	от -40 до +60 (не нормируется)	± 3 ± 2 (в диапазоне ТТР от -80 до +20)	ООО «НПО «Вымпел», РФ
Анализаторы влажности FAS исполнения FAS-W ГР № 72752-18	ТТР от -80 до +60	газовые среды, природный газ (воздух, азот, природный газ)	до 10 (до 10)	от -20 до +80 (не нормируется)	$\pm 3,0$ $\pm 2,0$ (в диапазоне ТТР от -65 до -30) $\pm 1,5$ (в диапазоне ТТР от -30 до +60)	ООО «НПО «Вымпел», РФ
Преобразователи точки росы «КОНГ-Прима-2М» ГР № 66783-17	ТТР от -60 до +50	газовые среды, природный газ (воздух, азот, природный газ)	до 30 (до 30)	от -20 до +50 (не нормируется)	$\pm 0,5$	ООО «НПО «Вымпел», РФ

Продолжение таблицы

СИ ТКУ						
Анализаторы температуры точки росы углеводородов CONDUMAX II, ГР № 25918-13	ТКУ от -34 до +20	природный газ (пропан)	до 10 (от атмосферного до 1)	от -40 до +60 (нормальные условия)	$\pm 0,5$	Фирма «Michell Instruments Ltd», Великобритания
Анализаторы точки росы «Hygrovision-BL» ГР № 60683-15	ТКУ от -30 до +30	природный газ (пропан)	до 30 (от атмосферного до 1)	от -20 до +50 (нормальные условия)	± 1	ООО «НПО «Вымпел», РФ

122
ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Эталоны единиц ТТР и ТКУ [29]

Наименование эталона	Метрологические характеристики						Производитель
	Диапазон измерений, °C	Рабочий газ	Давление рабочего газа, МПа	Темпера- тура рабочего газа, °C	Погрешность воспроизве- дения (изме- рений), °C	Основные средства Поверки и условия поверки по методике поверки	
ТТР воздуха и нейтральных газов							
Генераторы влажного воздуха HygroGen, ГР 32405-11	ТТР от -50 до +60	воздух	атмосфер- ное	от 0 до +60	±0,2	Генератор влажного газа «Полюс» по П9Л.000.000ТУ Гигрометр-компаратор Rotronic мод. HygroPalm, ГР 26379-10 Диапазон относительной влажности от 0 до 100 % (по ТТР не нормирован). Поверочный газ – азот. Давление атмосферное. Температура не нормиро- вана	Фирма «Rotronic AG», Швейцария
Генераторы влажного газа динами- ческие «ГВГ» ГР № 26126- 04	ТТР от -80 до +20	воздух, азот, инертные газы	атмосфер- ное	от 15 до +25	±1,0	Генератор влажного газа «Полюс» по П9Л.000.000ТУ Генератор влажного газа Родник-2 Поверочный газ – азот. Давление атмосферное. Температура не нормиро- вана	ООО "МОНИТОРИНГ", РФ

Продолжение таблицы

Генераторы влажного газа образцовые «Полюс-1», ГР 6333-77	ТТР от -60 до +20	воздух, азот	атмосферное	не нормирована	$\pm 0,2$	Абсолютная погрешность определяется поэлементным методом Поверочный газ – азот. Давление атмосферное. Температура не нормирована	Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР
Генераторы влажного газа образцовые динамические Родник-2М ГР № 11739-99	ТТР от -33 до +54	чистые нейтральные газы	до 2,5	не нормирована	$\pm 0,1$	Поэлементная (по МП в составе РЭ). Гигрометр-компаратор из состава ГЭТ 151 (по МИ 2948-2005) Поверочный газ – азот. Давление до 2,5 МПа. Температура не нормирована	ОЗ «Эталон», РФ
Генераторы влажного газа Michell Instruments HG-1, HG-10, DG-3, DG-4, DG-5, VDS, Opti-Cal ГР № 28367-04	ТТР от -100 до +20	чистые нейтральные газы	атмосферное	не нормирована	$\pm 0,2$	Генератор влажного газа «Полюс» по П9Л.000.000ТУ Генератор влажного газа «Родник-2», ГР № Гигрометр-компаратор Rotronic мод. HygroPalm, ГР 26379-10 (по ТТР не нормирован). Поверочный газ – азот. Давление атмосферное. Температура не нормирована	Фирма «Michell Instruments Ltd», Великобритания

Продолжение таблицы

Гигрометр эталонный 1 разряда Optica ГР № 52700- 13	ТТР от -35 до +25	чистые нейтральные газы	до 2,1	от 15 до 25	$\pm 0,2$	ГЭТ 151 Поверочный газ – азот Давление до 2,1 МПа. Температура не нормиро- вана	«GE Infrastructure Sensing», США
Генераторы влажного газа MG101	ТТР от -75 до +15	азот	атмосфер- ное	от 18 до 30	$\pm 1,0$	Гигрометр точки росы Michell Instruments моди- фикация S4000 TRS Поверочный газ – азот Давление атмосферное Температура нормальная	Фирма "GE Sens- ing EMEA", Ир- ландия
Генераторы влажного газа ГВГ модифи- кации ГВГ- 901, ГВГ-902 ГР № 60571- 15	ТТР от -80 до +20	азот, воздух	атмосфер- ное	от 10 до 30	$\pm 1,0$	Гигрометр точки росы Michell Instruments S4000RS, ГР № 31015-06 Поверочный газ азот, воз- дух Давление атмосферное Температура не нормиро- вана	ООО "МОНИТОРИНГ"
Гигрометры точки росы Michell Instru-ments модификации S8000 RS ГР № 59944- 15	от -90 до +12	чистые нейтральные газы	до 1	не норми- руется	$\pm 0,2$	ГЭТ 151 Поверочный газ – азот Давление атмосферное Температура не нормиро- вана	Фирма «Michell Instruments Ltd», Великобритания

Продолжение таблицы

Генератор влажного газа эталонный САРМА ГР № 77256- 2020	ТТР от -80 до +60	чистые нейтральные газы	до 3	от +1 до + 60	$\pm 0,15$	ГЭТ 151 Поверочный газ – азот Давление до 3 МПа. Температура не нормиро- вана	Восточно-Сибир- ский филиал ФГУП «ВНИИФТРИ»
ТТР природного и технических газов							
Генератор влажного газа высокого давления ГВГ-03 ВД, ГР № 38222- 08	ТТР от -40 до +10	азот, воздух, гелий, метан	до 10	от 15 до 25	$\pm 0,5$ ± 1 (для ме- тана)	Анализатор точки росы интерференционный «КОНГ-Прима-10», ГР 28228-04 Поверочный газ – азот, воздух, метан. Давление до 10 МПа. Температура от 15 до 25 °С	ООО «Монито- ринг», РФ
ТКУ							
Вторичный эталон еди- ницы темпе- ратуры точки росы и объ- емной доли влаги при давлении до 30 МПа «ВЫМПЕЛ- ЭД 300»	ТТР от -100 до +30 ТКУ от -30 до +30	азот, воздух, углеводо- роды	30,0	от -60 до +30	$\pm 0,2$	ГЭТ 151 Поверочный газ – азот, воздух. Давление до 30 МПа. Температура не нормиро- вана	ООО «НПО «Вымпел», РФ