

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ



Научная статья

УДК 531.758.4

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-1-5-15>



Перспективы разработки стандартных образцов числа Воббе

Н. А. Мальгинова  , Е. Н. Корчагина , Я. В. Казарцев 

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Россия
 n.a.malginova@vniim.ru

Аннотация: Теплофизические параметры газового топлива, в том числе энергия сгорания и число Воббе, являются одними из его основных параметров при использовании в промышленности. Правильность измерений объемной энергии сгорания газов в настоящее время обеспечена применением комплектов стандартных образцов утвержденного типа низшей объемной энергии сгорания на основе чистых газов: водорода, метана, этана и пропана ГСО 11662–2020 / ГСО 11665–2020 и газовых смесей ГСО 11904–2022 / ГСО 11907–2022, имеющих метрологическую прослеживаемость к ГЭТ 16–2018. Однако при определении числа Воббе возникает необходимость измерения относительной плотности газов по воздуху с установленной прослеживаемостью к ГЭТ 18–2014.

Целью настоящего исследования является повышение точности пикнометрического метода измерения плотности газов для дальнейшей разработки и создания метрологического обеспечения в области измерений числа Воббе. В ходе исследования проведен анализ существующих методов определения плотности газа, в результате которого в основу разрабатываемой методики был положен пикнометрический метод, изложенный в ГОСТ 17310–2002, ГОСТ 34721–2021. Проведена оценка бюджета неопределенности измерений плотности газа пикнометрическим методом. Установлено, что наибольший вклад в суммарную неопределенность вносит определение массы исследуемого газа. Для минимизации неопределенности было решено увеличить внутренний объем пикнометра и использовать модифицированный способ определения его объема.

Для решения поставленной задачи по разработке модифицированной пикнометрической методики измерения плотности газов был изготовлен имитатор пикнометра увеличенного объема в оригинальном конструктивном исполнении. Для опробования разрабатываемой методики была выбрана изготовленная гравиметрическим способом газовая смесь следующего состава: CO_2 – 40,22 мол. %, CH_4 – ост.

Теоретическая значимость полученных результатов заключается в апробации применения модифицированной пикнометрической методики для повышения точности измерений такого параметра газового топлива, как число Воббе. В процессе разработки модифицированной пикнометрической методики опробован алгоритм проведения измерений, получены значения плотности исследуемого газа, проведена оценка бюджета неопределенности измерений плотности.

Практическая значимость полученных результатов настоящего исследования позволит расширить возможность установления метрологических характеристик при проведении метрологического сопровождения анализаторов числа Воббе, а также применить разрабатываемую методику в дальнейшем при контроле точности результатов измерений относительной плотности газов по воздуху.

Ключевые слова: число Воббе, объемная энергия сгорания, относительная плотность газа, методы определения плотности, пикнометрический метод, стандартный образец, газовое топливо

Ссылка при цитировании: Мальгинова Н. А., Корчагина Е. Н., Казарцев Я. В. Перспективы разработки стандартных образцов числа Воббе // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 1. С. 5–15. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-1-5-15>

Статья поступила в редакцию 16.11.2022; одобрена после рецензирования 25.12.2022; принята к публикации 25.12.2022.

REFERENCE MATERIALS

Research Article

Prospects for the Development of Reference Materials of the Wobbe Index

Natalia A. Malginova  , Elena N. Korchagina , Yaroslav V. Kazartsev 

D. I. Mendeleev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia

 n. a.malginova@vniim.ru

Abstract: The thermophysical properties of gaseous fuel, including the calorific value and the Wobbe index, are one of its main properties for industrial use. The correctness of measurements of the volumetric energy of gas combustion is currently ensured by using sets of certified reference materials of the lowest volumetric energy of combustion based on pure gases: hydrogen, methane, ethane and propane GSO 11662–2020 / GSO 11665–2020 and gaseous mixtures GSO 11904–2022 / GSO 11907–2022 with metrological traceability to GET 16–2018. However, it becomes necessary to measure the gas relative density to air with established traceability to GET 18–2014 when determining the Wobbe index.

The purpose of this research is to improve the accuracy of the pycnometer method for measuring the density of gases for further development and creation of metrological assurance in the field of measuring the Wobbe index.

In the course of the research, an analysis of existing methods for determining the gas density was performed, as a result of which the pycnometer method set forth in GOST 17310–2002, GOST 34721–2021 was taken as the basis for the developed method. The uncertainty budget of gas density measurements was estimated using the pycnometer method. It has been established that the mass determination of the gas under study makes the greatest contribution to the total uncertainty. It was decided to increase the internal volume of the pycnometer and use a modified method for determining its volume to minimize the uncertainty.

An imitator of a pycnometer with an increased volume was manufactured in an original design to solve the task of developing a modified pycnometer method for measuring the gas density. A gravimetrically produced gaseous mixture of the following composition was chosen for testing the developed method: CO₂ – 40.22 mol. %, CH₄ – rest.

The theoretical significance of the results obtained lies in approbation of a modified pycnometer method to improve the measurement accuracy of such a gaseous fuel property as the Wobbe index. In the process of developing a modified pycnometer method, the measurement algorithm was tested, the density values of the studied gas were obtained, and the uncertainty budget of density measurements was estimated.

The practical significance of the results of this research will expand the possibility of establishing metrological characteristics during the metrological assurance of Wobbe index analyzers, as well as apply the developed method in future accuracy control of the measurement results of the gas relative density to air.

Keywords: Wobbe index, volumetric combustion energy, gas relative density, density determination methods, pycnometer method, reference material, gaseous fuel

For citation: Malginova N. A., Korchagina E. N., Kazartsev Ya. V. Prospects for the development of reference materials of the Wobbe index. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2023;19(1):5–15. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-1-5-15>

The article was submitted 16.11.2022; approved after reviewing 25.12.2022; accepted for publication 25.12.2022.

Введение

В современном мире в большинстве отраслей промышленности возрастает интерес к использованию альтернативных видов газообразного топлива [1]. В 2019 г. по итогам 21-й конференции Рамочной

конвенции об изменении климата Россия присоединилась к Парижскому соглашению – международному договору в рамках Организации Объединенных Наций. Его цель состоит в замедлении глобального изменения климата. С этого момента в стратегии

социально-экономического развития России (распоряжение Правительства РФ от 29 октября 2021 г. № 3052-р) уделяется особое внимание уменьшению выбросов парниковых газов в атмосферу, в частности, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду и климат. Различные виды возобновляемых газовых топлив также важны из-за возможности применения их для производства тепловой энергии, они заменяют ископаемые виды топлива, благодаря чему сокращаются выбросы парниковых газов в атмосферу.

Одним из основных теплофизических параметров газового топлива является число Воббе. Число Воббе определяется как отношение объемной энергии сгорания газа к квадратному корню его относительной плотности по воздуху [2]. Оно характеризует взаимозаменяемость горючих газов в технологических процессах. При смешивании различных газов происходит изменение значения числа Воббе получаемой газовой смеси.

Число Воббе является критически важным фактором при оценке взаимозаменяемости топливных газов в теплоэнергетике [3]. Поэтому измерения числа Воббе активно проводятся во многих процессах, требующих контроля энергии сгорания газообразного топлива. Для контроля и регулирования режимов работы горелочных устройств в настоящее время применяются анализаторы

числа Воббе, которые измеряют энергетическую ценность газового топлива прямыми калориметрическими и некоторыми косвенными методами, совмещая их с методами измерения плотности газов (оптическими или иными [4]).

Разработка и создание метрологического обеспечения в области измерений числа Воббе является актуальной задачей в настоящее время. Одной из задач создания метрологического обеспечения является разработка стандартных образцов числа Воббе, предназначенных для поверки, калибровки и испытаний в целях утверждения типа газовых калориметров и анализаторов числа Воббе.

Для установления и контроля метрологических характеристик средств измерения объемной энергии сгорания газов в 2020–2022 гг. во ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» (в ходе проведенного исследования, описанного в работе [5]) были разработаны и аттестованы комплекты стандартных образцов утвержденного типа низшей объемной энергии сгорания на основе чистых газов: водорода, метана, этана и пропана ГСО 11662–2020 / ГСО 11665–2020 и ГСО 11904–2022 / ГСО 11907–2022. Аттестованные значения низшей объемной энергии сгорания для стандартных образцов чистых газов и газовых смесей представлены в табл. 1.

Таблица 1. Наименование аттестуемой характеристики, интервал допускаемых аттестованных значений и допускаемые значения расширенной неопределенности стандартного образца низшей объемной энергии сгорания газов

Table 1. The name of the certified characteristic, the range of permissible certified values and the permissible values of the expanded uncertainty of the reference material of the lowest volumetric energy of gas combustion

Номер ГСО в наборе	Индекс СО в наборе	Интервал допускаемых аттестованных значений низшей объемной энергии сгорания, $H_{inf}^{25/20}$, МДж/м ³ *	Допускаемое значение относительной расширенной неопределенности (U)** при коэффициенте охвата k=2, %
ГСО 11662–2020	НОЭС-ВНИИМ-H ₂	от 10,03 до 10,26	0,3
ГСО 11663–2020	НОЭС-ВНИИМ-CH ₄	от 33,35 до 33,58	0,3
ГСО 11664–2020	НОЭС-ВНИИМ-C ₂ H ₆	от 59,74 до 59,98	0,3
ГСО 11665–2020	НОЭС-ВНИИМ-C ₃ H ₈	от 86,23 до 86,47	0,3
ГСО 11904–2022	НОЭС-ГС-1-ВНИИМ	от 3,00 до 10,00	0,40
ГСО 11905–2022	НОЭС-ГС-1-ВНИИМ	от 10,00 до 30,00	0,30
ГСО 11906–2022	НОЭС-ГС-1-ВНИИМ	от 30,00 до 36,50	0,20
ГСО 11907–2022	НОЭС-ГС-1-ВНИИМ	от 36,50 до 70,00	0,30

Примечания: * верхний индекс (25/20) обозначает стандартные условия сгорания: температура 25 °С (298,15 К) и давление 101,325 кПа, и стандартные условия при приведении объема газа: температура 20 °С (293,15 К) и давление 101,325 кПа.

** соответствует допускаемой относительной погрешности при доверительной вероятности (P=0,95).

Аттестованные значения СО метрологически прослеживаются к единице низшей объемной энергии сгорания, воспроизводимой Государственным первичным эталоном единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания ГЭТ 16–2018 [6]. При этом результаты характеризации получают методами прямых калориметрических измерений на входящих в состав ГЭТ 16–2018 эталонных газовых калориметрах «КАТЕТ», «УСВГ» и «УСНГ» (ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, РФ).

Но для достоверных измерений числа Воббе возникает необходимость определения относительной плотности газов по воздуху с установленной прослеживаемостью к Государственному первичному эталону единицы плотности ГЭТ 18–2014 [7].

Необходимость измерений абсолютной плотности газов возникла ранее при проведении сличений национальных эталонных газовых калориметров с использованием образцов газовых смесей COOMET 780/RU-a/19 под эгидой международного бюро мер и весов (МБМВ)¹ [8]. В этих сличениях принимали участие метрологические организации России, Турции и Франции. Эталонные газовые калориметры в странах Европы были разработаны в рамках проекта GERG, направленного на решение вопросов метрологического обеспечения газовой отрасли². Калориметры, применяемые в РТВ (Германия) и LNE (Франция), реализуют принцип измерения массовой энергии сгорания газа, в то время как в России измеряют объемную энергию сгорания. Это привело к необходимости решения задачи приведения объемной энергии сгорания к массовому базису с целью сравнения получаемых результатов при проведении сличений в области газовой калориметрии. Решение этой задачи представляется возможным путем определения плотности анализируемого газа.

Поэтому основной целью настоящего исследования является разработка модифицированной пикнометрической методики определения плотности газа.

Для этого были сформулированы следующие задачи исследования: проведение анализа методов определения плотности газа; выбор оптимального метода измерений плотности газа для определения числа Воббе; разработка методики измерений плотности газа; оценка бюджета неопределенности измерений плотности

в рамках разрабатываемой методики, опробование разрабатываемой методики.

Материалы и методы

Выбор метода определения плотности газа

Для определения плотности газов в настоящее время применяются следующие методы измерений: расчетный метод, аэростатический метод, вибрационный, ультразвуковой и пикнометрический метод, наиболее широкое применение среди которых находят расчетный и пикнометрический методы [8].

Расчетный метод основан на вычислении значений физико-химических показателей газовой смеси по известному компонентному составу и описан в международном стандарте ISO 6976. Данный метод предназначен для определения высшей теплоты сгорания, низшей теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе для природного газа, имитаторов природного газа, а также иных газообразных топлив, для которых известен компонентный состав. В Российской Федерации этот метод описан в ГОСТ 31369–2008 и применяется совместно с определением компонентного состава.

В аэростатическом методе исследуемый газ и воздух при постоянных давлениях проходят через вертикальные трубки. Во внутренних полостях трубок создаются столбы газа и воздуха одинаковой высоты. Разность давлений в столбах определяется с помощью дифференциального манометра [9].

В основе вибрационного метода определения плотности лежит зависимость между параметрами упругих колебаний, сообщаемых сосуду, заполненному исследуемым газом, и плотностью исследуемого газа. В качестве параметра упругих колебаний в большинстве случаев выступает частота собственных колебаний резонатора, выполненного в виде струны, стержня, трубки, пластины или камертона [10].

Ультразвуковые плотномеры основаны на применении ультразвука для определения плотности газовых сред. Преимуществом данного метода является возможность его применения при исследовании агрессивных сред, так как существует возможность проведения измерений без непосредственного контакта чувствительных элементов с исследуемым веществом [11, 12].

Пикнометрический метод измерений плотности газа основан на последовательном взвешивании стеклянного пикнометра известного внутреннего объема, заполненного осушенным газом, осушенным воздухом или азотом. Данный метод подробно описан в ГОСТ 17310–2002, ГОСТ 34721–2021. В соответствии с ГОСТ 34721–2021,

¹ COOMET № 780/RU/2019 Сличения национальных эталонных газовых калориметров на образцах газовых смесей. URL: <http://www.coomet.org/DB/isapi/isapi.dll>. (дата обращения: 25.10.2022).

² The European gas research group. URL: <https://www.gerg.eu/> (дата обращения 25.10.2022).

плотность исследуемого газа определяют путем заполнения внутреннего объема пикнометра последовательно чистым азотом и исследуемым газом. Доверительные границы абсолютной погрешности пикнометрического метода при доверительной вероятности $P=0,95$ составляют $0,004 \text{ кг/м}^3$.

В результате анализа перечисленных методов был сделан выбор в пользу пикнометрического метода определения плотности газа, поскольку аэростатический, вибрационный и ультразвуковой методы используются, в основном, в потоковом режиме при больших расходах газа, а расчетный метод применим только в том случае, когда известен компонентный состав исследуемой газовой смеси.

Практическое обоснование и апробация пикнометрического метода определения плотности газа

Оценка бюджета неопределенности пикнометрического метода показывает, что наибольший вклад в неопределенность измерений плотности вносит масса исследуемого газа.

С учетом этого для опробования разрабатываемой пикнометрической методики было решено:

- изготовить емкость (имитатор пикнометра) увеличенного объема в оригинальном конструктивном исполнении (внутренний объем емкости увеличивается с 200 см^3 до 1 дм^3 с целью увеличения массы находящегося внутри емкости исследуемого газа);
- реализовать вакуумирование емкости вместо продувки сухим воздухом;
- использовать жидкость-компаратор для определения внутреннего объема емкости.

Модифицированный алгоритм определения плотности газа представляет собой следующую последовательность действий:

- определение внутреннего объема емкости;
- вакуумирование емкости;
- определение массы вакуумированной емкости;
- заполнение емкости исследуемым газом;
- определение массы емкости, заполненной исследуемым газом.

Для опробования модифицированной пикнометрической методики была изготовлена емкость-имитатор пикнометра шарообразной формы внутренним объемом около 1 дм^3 (рис. 1, 2) с двумя запорными вентилями. Материал стенок емкости – алюминий. Конструкция запорных вентилях емкости позволяет производить ее заполнение как газами, так и жидкостями.

Определение внутреннего объема емкости проводилось путем ее заполнения жидкостью-компаратором. В качестве жидкости-компаратора был выбран этиловый спирт по ГОСТ Р 55878–2013. Плотность спирта определялась с использованием плотномера DMA 4200 M (предел допускаемой абсолютной погрешности измерений плотности $0,0002 \text{ г/см}^3$) с прослеживаемостью к ГЭТ 18–2014. Заполненную емкость выдерживали в циркуляционном термостате при температуре $(20,00 \pm 0,02) \text{ }^\circ\text{C}$ не менее 4 часов.

Массу заполненной емкости определяли на весах I класса точности по ГОСТ OIML R76-1-2011. Действительное значение внутреннего объема емкости-имитатора пикнометра определяли по формуле:

$$V = \frac{m - m_{\text{в}}}{\rho_{\text{ж}}}, \text{ см}^3, \quad (1)$$

где: m – масса емкости-имитатора пикнометра, заполненной жидкостью-компаратором, г;

$m_{\text{в}}$ – масса вакуумированной емкости-имитатора пикнометра, г;

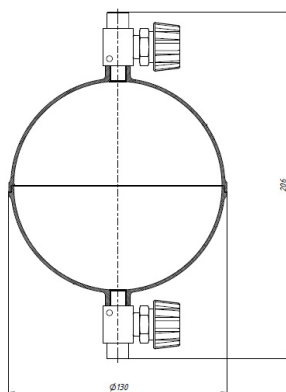


Рис. 1. Схематичный вид емкости-имитатора пикнометра

Fig. 1. A sketch of the pycnometer imitator tank

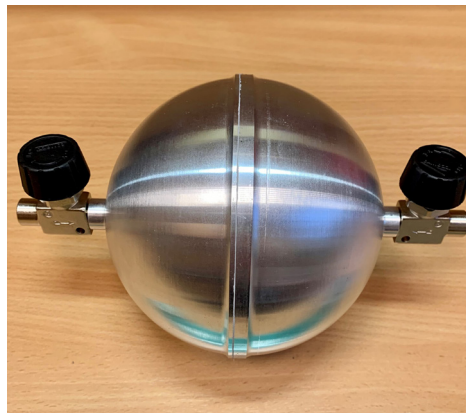


Рис. 2. Фото изготовленной емкости-имитатора пикнометра

Fig. 2. A photograph of the manufactured pycnometer imitator tank

$\rho_{\text{ж}}$ – аттестованное значение плотности жидкостно-компаратора при температуре t , г/см³.

Внутренний объем емкости был определен равным $963,9 \pm 1,2$ см³.

Плотность исследуемого газа определяли путем последовательного определения массы вакуумированной и заполненной газом емкости-имитатора пикнометра. При этом в рабочий журнал вносили параметры окружающей среды (температуру, атмосферное давление, относительную влажность воздуха).

Значение плотности исследуемого газа при температуре 20 °С и давлении 101,325 кПа было получено по формуле:

$$\rho = \frac{M_1 - M_0}{K \cdot V}, \text{ г / см}^3, \quad (2)$$

где: M_1 – результат измерений массы емкости-имитатора пикнометра, заполненной исследуемым газом, г;

M_0 – результат измерений массы вакуумированной емкости, г;

V – действительное значение внутреннего объема емкости-имитатора пикнометра, см³;

K – коэффициент для приведения плотности исследуемого газа при условиях опыта (температура t , атмосферное давление P) к стандартным условиям (293,15 К; 101,325 кПа):

$$K = \frac{293,15 \cdot P}{(273,15 + t) \cdot 101,325}, \quad (3)$$

Относительную плотность (по воздуху) исследуемого газа d определяли по формуле:

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{возд}}}, \quad (4)$$

где: ρ – плотность газа при условиях $t=20$ °С (293,15 К), $p=101,325$ кПа, г/см³;

$\rho_{\text{возд}}$ – плотность сухого воздуха стандартного состава при температуре $t=20$ °С и давлении $p=101,325$ кПа, г/см³ в соответствии с ГСССД 8–79, равная 1,2044 кг/м³.

Число Воббе исследуемого газа (W в размерности МДж/м³) определяли по формуле:

$$W_{\text{высш./низш}} = \frac{H_{\text{высш./низш}}}{\sqrt{d}}, \quad (5)$$

где: $H_{\text{высш./низш}}$ – высшая или низшая ОТС исследуемого газа, МДж/м³.

Согласно формуле 5, для определения числа Воббе требуется измерение высшей или низшей объемной энергии сгорания (ОТС) исследуемого газа. Для измерений объемной энергии сгорания, в зависимости от вида исследуемого газа, во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева может применяться эталонный газовый калориметр «КАТЕТ» или газовые калориметры-компараторы «УСВГ» или «УСНГ», реализующие относительную расширенную неопределенность передачи единицы ОТС, не превышающую 0,4 %.

В табл. 2 представлены метрологические характеристики эталонных калориметров.

Результаты и обсуждение

Для опробования разрабатываемой модифицированной пикнометрической методики была выбрана газовая смесь, которая использовалась при проведении сличений в области газовой калориметрии в рамках темы СОOMET 780/RU-a/19. Смесь была приготовлена гравиметрическим способом во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. Аттестованное значение молярной доли определяемого компонента CO₂ – 40,22 %, CH₄ – ост. Относительная расширенная неопределенность аттестации 0,20 % при $P=0,95$.

В табл. 3 представлены значения плотности газовой смеси, полученные способом расчета в соответствии с ГОСТ 31369–2021 (ISO 6976:2016) и по разрабатываемой модифицированной пикнометрической методике при стандартных условиях.

Таблица 2. Метрологические характеристики эталонных газовых калориметров «КАТЕТ», «УСВГ», «УСНГ» (ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, Россия)

Table 2. The metrological characteristics of reference gas calorimeters «KATET», «USVG», «USNG» (D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, Russia)

Характеристика	«КАТЕТ»	«УСВГ»	«УСНГ»
Диапазон измерений, МДж/м ³	10 – 66	25 – 90	3 – 35
Относительная расширенная неопределенность передачи единицы, $P=0,95$	$16 \cdot 10^{-4}$	$30 \cdot 10^{-4}$	$(30 - 40) \cdot 10^{-4}$

Таблица 3. Результаты определения плотности газовой смеси (CO₂ – 40,22 %, CH₄ – ост.)
Table 3. The results of determining the gaseous mixture density (CO₂ – 40,22 %, CH₄ – rest.)

Результат расчета плотности газовой смеси (CO ₂ – 40,22 %, CH ₄ – ост.) в соответствии с ГОСТ 31369–2021 (ISO 6976:2016)	
Плотность газовой смеси, кг/м ³	1,13797
Расширенная неопределенность, $k=2$, кг/м ³	0,00056
Результат измерений плотности газовой смеси (CO ₂ – 40,22 %, CH ₄ – ост.) по модифицированной пикнометрической методике	
Плотность газовой смеси, кг/м ³	1,1415
Расширенная неопределенность, $k=2$, кг/м ³	0,003

Отличие результатов, полученных с использованием модифицированной пикнометрической методики ρ_{pic} и способом расчета по ГОСТ 31369–2021 ρ_{calc} , оценивали по формуле:

$$\Delta\rho = \frac{|\rho_{pic} - \rho_{calc}|}{\rho_{calc}} \cdot 100\% = 0,3\%, \quad (6)$$

Оцененный бюджет неопределенности измерений плотности газовой смеси с использованием модифицированной пикнометрической методики представлен в таблице 4.

Заключение

Цель настоящего исследования – разработка модифицированной пикнометрической методики определения плотности газа. Необходимость в разработке новой методики, в первую очередь, обусловлена потребностями в разработке стандартных образцов числа Воббе в связи с возрастающими требованиями современной промышленности. С другой стороны, разрабатываемая методика может быть использована при приведении объемной энергии сгорания газа к массовому базису в ходе проведении сличений в области газовой калориметрии.

Таблица 4. Бюджет неопределенности измерений плотности газовой смеси (CO₂ – 40,22 %, CH₄ – ост.)
Table 4. The uncertainty budget for gas mixture density measurements (CO₂ – 40,22 %, CH₄ – rest.)

Бюджет неопределенности измерений плотности газовой смеси (CO ₂ – 40,22 %, CH ₄ – ост.) с использованием модифицированной пикнометрической методики				
Источник неопределенности	Оценка составляющей относительной неопределенности, тип	Распределение вероятности	Коэффициент влияния	Вклад в суммарную относительную стандартную неопределенность, %
СКО среднего арифметического результатов измерений ($n=5$)	$7,4 \cdot 10^{-4}$ Тип А	нормальное	1	не более $7,4 \cdot 10^{-2}$
Измерение массы газа	$4,0 \cdot 10^{-4}$ Тип В	равномерное	1	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Измерение внутреннего объема емкости	$7,0 \cdot 10^{-4}$ Тип В	равномерное	-1	$7,0 \cdot 10^{-2}$
Коэффициент для приведения плотности газа к стандартным условиям	$1,0 \cdot 10^{-3}$ Тип В	равномерное	-1	$1,0 \cdot 10^{-1}$
Относительная суммарная стандартная неопределенность, %				не более 0,15
Относительная расширенная неопределенность ($k=2$; $P=0,95$), %				не более 0,30

Основные изменения, вносимые в пикнометрическую методику определения плотности газа, заключаются в увеличении внутреннего объема емкости-имитатора пикнометра и реализации иного способа ее заполнения. В ходе исследований был разработан алгоритм проведения измерений и оценен бюджет неопределенности.

Для опробования разрабатываемой пикнометрической методики была выбрана газовая смесь состава: CO_2 —40,22 %, CH_4 — ост. В результате измерений плотности газа рассматриваемым методом и способом расчета по ГОСТ 31369–2021 было выявлено расхождение, не превышающее 0,3 %, что соответствует расширенной неопределенности измерений по разрабатываемой методике. При этом увеличение внутреннего объема емкости, заполняемой газом, привело к уменьшению неопределенности измерений плотности, по сравнению с классическим пикнометрическим методом, до уровня 0,003 кг/м³.

Таким образом, в результате выполнения работы был сделан обоснованный выбор в пользу модификации пикнометрического метода определения плотности газа.

Теоретическая значимость полученных результатов заключается в апробации применения модифицированной пикнометрической методики для повышения точности измерений числа Воббе газообразного топлива.

Практическая значимость полученных результатов исследования позволяет расширить возможность установления метрологических характеристик газовых калориметров и анализаторов числа Воббе, в том числе при проведении испытаний в целях утверждения типа, а также применять методику при контроле точности результатов измерений относительной плотности газов по воздуху, полученных другими методами измерений.

Настоящее исследование в дальнейшем может получить развитие при реализации метода гидростатического взвешивания емкости с газом с целью дальнейшего повышения точности измерений плотности газа. Для реализации метода гидростатического взвешивания во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева в настоящий момент разработана конструкторская документация и изготовлена новая сферическая замкнутая емкость внутренним объемом 5 дм³.

Благодарности: Исследование выполнено в рамках работ по теме КОOMET 780/RU-a/19 «Сличения национальных эталонных газовых калориметров на образцах газовых смесей».

Авторы выражают благодарность сотрудникам научно-исследовательского отдела госэталонов в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ

им. Д. И. Менделеева» за оказанную помощь в подготовке газовых смесей для проведения сличений и опробования разрабатываемой методики, а также сотрудникам научно-исследовательской лаборатории госэталонов в области измерений плотности и вязкости жидкости ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» за консультации и помощь в проведении измерений. Все измерения проводились с использованием оборудования ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Acknowledgments: The research was carried out within the COOMET Project 780/RU-a/19 «Pilot comparisons of national reference gas calorimeters using samples of gas mixtures».

The authors express their gratitude to the employees of the research department for measurement standards in the field of physicochemical measurements of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology for assistance in preparing gaseous mixtures for comparisons and testing the developed method, as well as to the employees of the research laboratory for measurement standards in the field of measuring the density and viscosity of liquids of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology for consultations and assistance in measurements. All measurements were carried out using the equipment of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology.

Вклад соавторов: Мальгинова Н. А. — разработка концепции исследования, проведение исследовательских работ, написание чернового варианта статьи; Корчагина Е. Н. — руководство исследованием, получение финансирования, проверка и редакция текста статьи; Казарцев Я. В. — проведение исследовательских работ, проверка и редакция текста статьи.

Contribution of the authors: Malginova N. A. — development of the research concept, conducting research work, writing a draft of the article; Korchagina E. N. — research management, obtaining funding, revision of the text; Kazartsev Ya. V. — conducting research, revision of the text.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на V Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (Екатеринбург, 13–16 сентября 2022 г.). Переводная версия статьи на английском языке планируется к публикации в книге Sobina E. et al. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2022. Switzerland: Springer, Cham.

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest. The material of the article was prepared on the basis of the report presented at the V International Scientific Conference «Reference Materials in Measurement and Technology» (Yekaterinburg, September 13–16, 2022).

A translated version of the article in English is planned for publication in the book Sobina E. et al. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2022. Switzerland: Springer, Cham.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Global gas report 2022 // International Gas Union. URL: <https://www.igu.org/resources/global-gas-report-2022> (дата обращения: 25.10.2022).
2. Florisson O., Burrie P. H. Rapid determination of the Wobbe index of natural gas // *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1989. Vol. 22, № 2. P. 123–128. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/22/2/009>
3. Fuel flexibility influences on premixed combustor blowout, flashback, autoignition, and stability / T. Lieuwen et al.] // *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. 2008. Vol. 130, № 1. P. 11506–11510. <https://doi.org/10.1115/1.2771243>
4. Roy P. S., Ryu Ch., Park Ch. S. Predicting Wobbe index and methane number of a renewable natural gas by the measurement of simple physical properties // *Fuel*. 2018. Vol. 224. P. 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.074>
5. Мишина К. А., Корчагина Е. Н., Казарцев Я. В. Метрологическое обеспечение газовых калориметров и анализаторов числа Воббе // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 2. С. 19–32. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-2-19-32>
6. Korchagina E. N., Kazartsev I. V., Yanovskiy D. Yu. The reference calorimeter system for metrological assurance of combustion energy measurements // Die 22. Calorimetry: collection of abstracts of the conference, 7–9 Juni 2017. / Physikalisch-Technische Bundesanstalt. Braunschweig: PTB, 2017. P. 132–134. URL: https://www.kalorimetrietage.ptb.de/fileadmin/documents/kalorimetrietage/22Kaltage_2017/Posterabstracts/Mishina_-_abstracts.pdf
7. История создания и модернизации государственных первичных эталонов единиц динамической, кинематической вязкости жидкости и плотности / К. В. Чекирда // *Измерительная техника*. 2022. № 7. С. 24–29. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-7-24-29>
8. Хацкевич Е. А., Снегов В. С. Погрешности результатов измерений плотности природного газа пикнометрическим и расчетным методами // *Газовая промышленность*. 2011. № 5. С. 84–85.
9. Фарзане Н. Г., Ильясов Л. В. Технологические измерения и приборы. М.: Высшая школа, 1989. 456 с.
10. Лопатин С. С., Пфайффер Х. Датчики предельного уровня для жидкостей. Физические принципы работы и возможности вибрационных датчиков // *Технические средства автоматизации*. 2004, № 12. С. 24–29.
11. Соломичев Р. И., Слоныко А. Н. Оценка физико-химических параметров природного газа акустическим способом // *Сфера. Нефть и Газ*. 2019. № 4(72). С. 46–51.
12. Соломичев Р. И., Слоныко А. Н. Исследование метрологических характеристик системы диагностики УЗ расходомеров UFG при оценке плотности природного газа // *СФЕРА. Нефть и газ*. 2019. № 5(73). С. 92–95.

REFERENCES

1. Global gas report 2022. International Gas Union. Available at: <https://www.igu.org/resources/global-gas-report-2022>. [Accessed 25 November 2018].
2. Florisson O., Burrie P. H. Rapid determination of the Wobbe index of natural gas. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1989;22(2):123–128. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/22/2/009>
3. Lieuwen T., McDonnell V., Petersen E. L., Santavicca D. Fuel flexibility influences on premixed combustor blowout, flashback, autoignition, and stability. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. 2008;130(1):11506–11510. <https://doi.org/10.1115/1.2771243>
4. Roy P. S., Ryu Ch., Park Ch. S. Predicting Wobbe index and methane number of a renewable natural gas by the measurement of simple physical properties. *Fuel*. 2018;224:121–127. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.074>
5. Mishina K. A., Korchagina E. N., Kazartsev I. V. Metrological assurance of gas calorimeter and wobbe index analyser. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2021;17(2):19–32. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-2-19-32>
6. Korchagina E. N., Kazartsev I. V., Yanovskiy D. Yu. The reference calorimeter system for metrological assurance of combustion energy measurements. In: Die 22. Calorimetry: collection of abstracts of the conference, 7–9 Juni 2017. Braunschweig: PTB; 2017. p. 132–134. URL: https://www.kalorimetrietage.ptb.de/fileadmin/documents/kalorimetrietage/22Kaltage_2017/Posterabstracts/Mishina_-_abstracts.pdf
7. Chekirda K. V., Demyanov A. A., Nekliudova A. A., Domostroeve A. V., Sulaberidze V. Sh. The history of creation and modernization of the state primary standards of units of dynamic, kinematic viscosity of liquid and density. *Measurement Techniques*. 2022;(7):24–29. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-7-24-29>
8. Khatskevich E. A., Snegov V. S. Errors in the results of measuring the density of natural gas using pycnometric and calculation methods. *Gas industry*. 2011;(5):84–85. (In Russ.).
9. Farzane N. G., Iliasov L. V. Technological measurements and devices. Moscow: Vysshiaia shkola, 1989. 456 p. (In Russ.).

10. Lopatin S. C., Pfaiffer Kh. Limit level sensors for liquids. Physical principles of operation and possibilities of vibration sensors. *Technical Means of Automation*. 2004;(12):24–29. (In Russ.).
11. Solomichiev R. I., Slonko A. N. Estimation of physical and chemical parameters of natural gas by acoustic method. *Sfera. Oil and Gas*. 2019;(4):46–51. (In Russ.).
12. Solomichiev R. I., Slonko A. N. Investigation of the metrological characteristics of the system for diagnosing ultrasonic flowmeters UFG in assessing the density of natural gas. *Sphere. Oil and Gas*. 2019;(5):92–95. (In Russ.).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- ГОСТ 17310-2002 Газы. Пикнометрический метод определения плотности. Минск: Издательство стандартов, 2003. 18 с.
- ГОСТ 31369-2021 (ISO 6976:2016) Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава. М.: Российский институт стандартизации, 2021. 52 с.
- ГОСТ 34721-2021 Газ природный. Определение плотности пикнометрическим методом. М.: Стандартиформ, 2021. 19 с.
- ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания. М.: Стандартиформ, 2013. 136 с.
- ГОСТ Р 55878-2013 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия. М.: Стандартиформ, 2014. 20 с.
- ГСО 11662-2020 ÷ ГСО 11665-2020 Стандартный образец утвержденного типа низшей объемной энергии сгорания газов (набор НОЭС-ВНИИМ) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2017. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1384812>. (дата обращения: 01.11.2022).
- ГСО 11904-2022 ÷ ГСО 11907 Стандартный образец утвержденного типа низшей объемной энергии сгорания газов (набор НОЭС-ГС-ВНИИМ) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2017. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1398624>. (дата обращения: 01.11.2022).
- ГЭТ 16–2018 Государственный первичный эталон единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания / институт хранитель ВНИИМ им. Д.И.Менделеева // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2017. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397842>. (дата обращения: 01.11.2022).
- ГЭТ 18–2014 Государственный первичный эталон единицы плотности / институт хранитель ВНИИМ им. Д. И. Менделеева // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2017. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397864>. (дата обращения: 01.11.2022).
- О принятии Парижского соглашения: постановление Правительства Российской Федерации от 21.09.2019 № 1228 // Официальный интернет-портал правовой информации. Дата опубликования: 24.09.2019. Номер опубликования: 0001201909240028. URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201909240028>. (дата обращения: 01.11.2022).
- Об утверждении стратегии социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года: распоряжение Правительства РФ от 29 октября 2021 года № 3052-р // Официальный интернет-портал правовой информации. Дата опубликования: 01.11.2021. Номер опубликования: 0001202111010022. URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202111010022>. (дата обращения: 01.11.2022).
- ГСССД 8-79 Таблицы стандартных справочных данных. Воздух жидкий и газообразный. Плотность, энтальпия, энтропия и изобарная теплоемкость при температурах 70-1500 К и давлениях 0,1-100 МПа. М.: Стандартиформ, 1980. 12 с.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Наталья Андреевна Мальгинова – инженер научно-исследовательской лаборатории Государственных эталонов и научных исследований в области калориметрии сжигания и высокочистых веществ метрологического назначения, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
Россия, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19
e-mail: n.a.malginova@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3938-6775>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Natalia A. Malginova – Engineer of the laboratory for measurement standards and scientific research in the field of combustion calorimetry and high-purity organic substances for metrological purposes, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia.
e-mail: n.a.malginova@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3938-6775>

Елена Николаевна Корчагина – канд. техн. наук, руководитель научно-исследовательской лаборатории Государственных эталонов и научных исследований в области калориметрии сжигания и высокочистых веществ метрологического назначения, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
Россия, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19
e-mail: e.n.korchagina@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9980-3553>

Ярослав Валерьевич Казарцев – научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории Государственных эталонов и научных исследований в области калориметрии сжигания и высокочистых веществ метрологического назначения, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
Россия, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19
e-mail: y.v.kazartsev@vniim.ru
Researcher ID: GLT-5514–2022

Elena N. Korchagina – Cand. Sci. (Eng.), Head of the laboratory for measurement standards and scientific research in the field of combustion calorimetry and high-purity organic substances for metrological purposes, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia.
e-mail: e.n.korchagina@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9980-3553>

Yaroslav V. Kazartsev – Researcher of the laboratory for measurement standards and scientific research in the field of combustion calorimetry and high-purity organic substances for metrological purposes, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia.
e-mail: y.v.kazartsev@vniim.ru
Researcher ID: GLT-5514–2022

