

повторилась как для преобразователя XL7, так и другого экземпляра преобразователя 7829.

Выводы. Сравнительные испытания показали, что поточный вибрационный преобразователь вязкости крутильного принципа действия ввиду меньшего радиуса активной зоны значительно слабее подвержен влиянию как расстояния до стенок трубопровода (цилиндра), так и наличия пузырьков свободного газа в жидкости в отличие от вибрационного преобразователя вязкости с чувствительным элементом в виде камертона. Относительная погрешность крутильного преобразователя в рамках испытаний в статическом режиме не превысила заявленного производителем значения сходимости результатов измерений 0,1 %. Чтобы сделать вывод о возможности применения крутильного вискозиметра в качестве эталонного СИ в составе мобильных и стационарных поверочных установок, необходимы дополнительные исследования на реальной нефти в динамических режимах, аналогичных режимам ее перекачки через блоки измерения качества нефти на рабочих объектах.

Л и т е р а т у р а

1. **ГОСТ 8.025—96.** ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений вязкости жидкостей.

2. **Кремлевский В. П., Степичев А. А.** Новые автоматические вибрационные вискозиметры. Л.: Знание, 1969.

3. **Соловьев А. Н., Каплун А. Б.** Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука, СО, 1970.

4. **Крутин В. Н.** Колебательные вискозиметры и пути их совершенствования // Сб. науч. трудов / Под ред. С. С. Кутателадзе. Новосибирск: Наука, 1976. С. 8—28.

5. **Колешко В. М. и др.** Проектирование интеллектуальных сенсорных систем измерения вязкости материалов. СПб, 2010.

6. **Кремлевский В. П., Степичев А. А.** Вибрационный вискозиметр // Сб. науч. трудов / Под ред. С. С. Кутателадзе. Новосибирск, 1976. С. 98—103.

7. **Обзор** методов измерения вязкости. Публ. компании Rheotek / Пер. с англ.

8. **Крутин В. Н., Смирницкий И. Б.** К методике расчета колебательных крутильных вискозиметров с сосредоточенными параметрами // Заводская лаборатория. 1975. № 4. С. 461—466.

9. **BS 188:1977.** Methods for Determination of the viscosity of liquids.

10. **Viswanath D. S.** Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data. N.Y.: Springer, 2007.

Дата принятия 20.11.2012 г.

665.622.4:681.2.089

Обеспечение точности определения содержания воды при помощи лабораторных и поточных влагомеров нефти: состояние вопроса, проблемы, достижения

Б. П. ТАРАСОВ, А. Б. КОПЫЛЬЦОВА, Е. Н. ГЛАЗАЧЕВА

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева, С.-Петербург, Россия, e-mail: kab@b10.vniim.ru

Рассмотрены проблемы метрологического обеспечения лабораторных и поточных влагомеров нефти и средства их поверки: государственные стандартные образцы, динамические стенды и эталонные влагомеры. Обсуждена возможность использования поверочных установок на основе лабораторных влагомеров по методу Фишера.

Ключевые слова: нефть, влагомеры нефти, метод Фишера.

The problems of metrological assurance of laboratory and on-line moisture meters are considered. The means of verification of their intrinsic error are presented: the certified reference materials, dynamic stands, and the standard moisture meters. The possibility of the use of verification installations based on laboratory moisture meters (Fisher method) is discussed.

Key words: oil, oil moisture meters, Fisher method.

В связи с действующими стандартами на нефть [1, 2] измерения количества воды как балластного компонента являются обязательными при определении массы и качества товарной и добытой нефти. Полученные результаты непосредственно учитывают при расчете массы нетто нефти и, следовательно, они тесно связаны с финансовыми расчетами. В зависимости от назначения и способа применения для измерений используют влагомеры нефти: лаборатор-

ные (ЛВ), работающие в соответствии со стандартами на методики измерений (МИ), или поточные (ПВ) [3]¹. На российском рынке сравнительно недавно появились ЛВ после-

¹ Термины не соответствуют принятым в зарубежной технической литературе, где СИ влажности газа именуют «moisture meters», а СИ содержания воды в нефти — «water in crude analyzers». Далее в статье используются термины, рекомендованные в [3].

дних поколений, например, основанные на методе Фишера, а с 01.07.2012 года введен в действие национальный стандарт [4]². Основной объем анализов в отечественных лабораториях выполняется традиционным методом дистилляции (метод Дина—Старка) по [5]. Россия первой стала использовать ПВ для коммерческого учета, за рубежом их применение ограничено оперативным или технологическим контролем. Также отсутствуют зарубежные или международные стандарты на МИ содержания воды с использованием ПВ, и не допускается применение результатов измерений, полученных с их помощью, в арбитражных спорах. В сложившейся ситуации возникают проблемы обеспечения точности измерений при контроле погрешности МИ и поверке средств измерений (СИ). Обзор проблем и достижений в этой области является предметом данной статьи.

Лабораторные влагомеры. В Госреестре СИ РФ зарегистрировано много ЛВ, работа которых основана на самых разнообразных принципах измерений. Отметим следующие принципиальные особенности применения ЛВ.

Во-первых, национальные, международные или межгосударственные стандарты на МИ существуют только для прямых (абсолютных) методов измерений объема количественно выделенной воды (метод Дина—Старка или центрифугирования), количества электричества, затраченного на электрохимическую реакцию согласно закону Фарадея (кулонометрический метод Фишера). За рубежом практически отсутствуют стандарты на МИ, основанные на косвенных методах, имеющих существенную зависимость от состава и свойств матрицы нефти (дизелькометрии, СВЧ- и ИК-спектроскопии). Это исключает ситуацию «двойного счета», так как результаты абсолютных методов сравнительно легко очистить от влияний мешающих факторов и согласовать между собой.³ Для оперативного контроля широко применяют ЛВ на принципах косвенного измерения. Российские стандарты на эти методы также отсутствуют (единственное исключение составляет [6]). Некоторые МИ разработаны и аттестованы, но полученные с их помощью результаты измерений не признаются арбитражными судами. Причины указаны выше: сильное влияние состава матрицы нефти и высокий риск систематической погрешности, которую трудно определить.

Во-вторых, для косвенных методов измерений дополнительные погрешности сравнимы или превышают основную погрешность, а для прямых методов они меньше основной или незначительны. Это дает большую уверенность в том, что положительные результаты поверки, процедура которой согласно [3] включает только определение основной погрешности, гарантируют пригодность СИ для проб реальных измеряемых сред. Для случая косвенных измерений такой гарантии нет.

При поверке ЛВ наиболее целесообразно применять контрольные смеси (в России — государственные стандартные образцы (ГСО)). В погрешность результатов измерений для всех методов существенный и решающий вклад вносит непреодолимый фактор — неоднородность водонефтяных эмульсий. Данный фактор практически игнорируется в [5] и при разработке отечественных ГСО, аттестованных по процедуре приготовления⁴. Такие ГСО выпускаются в упаковке, точно соответствующей аликвоте, необходимой для единичного измерения согласно стандарту [5], что полностью исключает фактор локальной неоднородности. Зарубежная практика контроля погрешности МИ также основана на применении контрольных смесей нефть—вода. Однако они не

выпускаются в виде готовых форм (отсутствуют соответствующие образцы сравнения — SRM или CRM), смеси готовятся по методу добавок по стандартной методике [8], воспроизводящей всю аналитическую цепочку, непосредственно на матрице анализируемой нефти. Вклад погрешности, связанной с перемешиванием, автоматически учитывается. Все зарубежные стандарты и [4], аутентичный [9], указывают на необходимость применения контрольных смесей нефть—вода, гомогенизированных с использованием конкретной лабораторной аппаратуры. В [8] нормируется предел полной погрешности измерений, включая составляющую, обусловленную локальной неоднородностью.

В отношении основной погрешности измерений уникальную возможность дает метод Фишера; для поверки используют навески дистиллированной воды, близкие по массе к тем, что поступают в ячейку с пробами [4]. Абсолютный характер метода, обусловленный законом Фарадея, позволяет четко разделить основную погрешность ЛВ и дополнительные погрешности, связанные с неоднородностью и мешающими влияниями. Отечественная практика применения ГСО, аттестованных в установленном порядке, вместо поверочных смесей для поверки СИ и контроля погрешности МИ связана со статьей 6 Федерального Закона № 102-ФЗ от 26.06.2008 г. «Об обеспечении единства измерений».

Поточные влагомеры нефти. Более чем 15-летняя история применения ПВ для коммерческого учета нефти в РФ является летописью развития методологии и метрологии в этой области измерений путем проб и ошибок. Такие влагомеры — точные анализаторы, по меньшей мере, не уступающие лучшим типам ЛВ. Однако высокая точность измерений реализуется только в одной ситуации, когда состав измеряемой среды (нефти) идентичен составу градуировочной жидкости. Такая ситуация на практике — достаточно редкое и непостоянное событие, поскольку в качестве градуировочных жидкостей многие иностранные производители используют смеси минерального масла и воды, а некоторые отечественные производители — нефть определенного сорта. Поставив ПВ в измеряемый поток другого состава, изменяющийся во времени, получим неизвестную систематическую составляющую погрешности, которую достаточно сложно определить технически и методически, для этого необходимо подать поток той же нефти с точно аттестованным значением показателя. Поэтому все производители ПВ в руководствах по эксплуатации отмечают необходимость подстройки под сорт нефти (для зарубежных приборов использован термин «полевая калибровка»). Технически подстройка осуще-

² По мнению авторов статьи, перевод названия этого стандарта неточный. Более точно отвечает назначению, области применения и сути методики перевод «Crude oil» как «нефть-сырье», а не «сырая нефть».

³ В период освоения стандарта [4] в лабораториях часто выявлялась несогласованность результатов, полученных по [4] и [5], которая уменьшается или исчезает по мере накопления опытных данных.

⁴ Для другого типа ГСО, аттестованных методом межлабораторных испытаний, за неимением другой информации, полученной после статистической обработки средний результат принимают в качестве действительного значения показателя. По сути, этот результат является метрологическим соглашением о действительном значении показателя и может быть очень далек от истины [7].

ствляется различными способами, например, параллельным смещением градуировочной зависимости, идентичным установке нового нуля (функция f_{cal} в ПВ фирмы «Phase Dynamics»). Процедура подстройки проводится путем сличения результатов измерений точечной или среднесменной пробы нефти по стандартным лабораторным МИ и синхронных (или среднесменных) результатов на ПВ. Фактически ПВ подстраивают под результаты стандартной лабораторной МИ. Эта операция является ключевой, иначе неизбежно возникновение ситуации «двойного счета», недопустимой при коммерческом учете, в страховых или арбитражных случаях. Сличаемые методики могут быть разноточными, а стандартная лабораторная МИ не обязательно должна быть более прецизионной. В данном случае она выполняет другие функции: определять опорные значения, наиболее близкие к действительным, и быть максимально инвариантной от состава и свойств пробы нефти. Погрешность результатов измерений для методик [5, 8], рассчитанная по формуле

$$\Delta = \pm \left[\sqrt{R^2 - 0,5r^2} / \sqrt{2} \right], \quad (1)$$

больше, чем основная погрешность, внесенная в описание типа ПВ (основная погрешность ПВ относится к средам, идентичным по составу градуировочным или поверочным жидкостям). Здесь R — воспроизводимость; r — сходимости.

В таблице сопоставлены предельно допустимые значения абсолютных погрешностей для стандартных МИ и значений погрешности ПВ, внесенных в описание типа, где Δ_1 — абсолютная погрешность, рассчитанная по (1) [4, 9]; Δ_2 — предельно допустимая разница между средним из двух и действительным содержанием воды в пробе для МИ содержания воды согласно [8]; $\Delta_3, \Delta_4, \Delta_5$ — внесенные в описания типов абсолютные погрешности влагомеров нефти фирм

Сопоставление предельно допустимых значений абсолютных погрешностей для стандартных МИ и значений погрешности ПВ, внесенных в описание типа

Содержание воды, % об.	Предельно допустимое значение абсолютной погрешности, % об.				
	$\pm \Delta_1$	$\pm \Delta_2$	$\pm \Delta_3$	$\pm \Delta_4$	$\pm \Delta_5$
0,1	0,014	0,05	0,07	0,05	0,05
0,5	0,05	0,05	0,07	0,05	0,05
1,0	0,08	0,07	0,07	0,05	0,05
2,0	0,13	0,1	0,07	—	0,05
4,0	0,21	0,14	0,07	—	—
5,0	0,23	0,16	—	—	—

«Phase Dynamics», «Roxar Flow Measurement AS» и УДВН-1пм, соответственно.

В последние годы получила распространение другая практика: ЛВ, работающие по стандартным МИ [4, 5, 9], использовали как средство поверки ПВ [10—12]. Возникло противоречие: более точный прибор поверяли по менее точному. Поэтому была актуальной разработка усовершенствованного государственного первичного специального эталона единицы объемного влагосодержания нефти и нефтепродуктов в диапазоне 0,01—99,9 %. На стадии обсуждения находится проект стандарта «Государственная поверочная

схема для средств измерений объемного влагосодержания нефти и нефтепродуктов». Появились поверочные установки (ПУ) или стенды, позволяющие осуществлять поверку в динамических условиях [13]. Эти достижения позволили освоить следующий уровень метрологического обеспечения, на котором средства поверки заведомо точнее СИ, подлежащих поверке (соотношение пределов допускаемых погрешностей рабочих СИ и рабочих эталонов не менее 3:1, однако в последней редакции указанного выше проекта стандарта оно заменено на 2:1). Очевидно, что первичную поверку необходимо проводить на специализированных ПУ с доказанной прослеживаемостью к первичному государственному эталону.

В то же время серьезные проблемы остались. Хотя принципиально периодическую (внеочередную) поверку на стенде можно проводить на матрице той самой нефти, в потоке которой работал ПВ, эта возможность остается во многом умозрительной, так как демонтаж и транспортировка такого влагомера вместе с несколькими бочками нефти к месту поверки и громоздкая процедура зарядки стенда этой нефтью или поверочными жидкостями на ее основе требуют больших усилий и затрат.

Более практичной является схема периодической поверки на матрице минеральное масло—вода (как на заводских стендах иностранных производителей) или определенном фиксированном сорте (сортах) нефти. Однако в этом случае положительные результаты поверки означают только подтверждение соответствия основной погрешности ПВ требованиям описания типа СИ. С практической точки зрения, это дает уверенность, что заводские градуировочные коэффициенты ПВ не изменились в процессе эксплуатации. Можно ли утверждать, что такие результаты дают гарантию готовности ПВ к эксплуатации в измеряемой среде? На этот вопрос нельзя дать однозначно положительный ответ, так как существует серьезный риск влияния матрицы нефти и требуется подстройка под сорт нефти конкретного потока.⁵ В случае первичной поверки альтернатив стенду просто нет: необходимо убедиться, что данные заводской градуировки соответствуют указанным в паспорте ПВ и требованиям описания типа. В случае периодической поверки необходимо оценить, соответствует ли полученный результат затратам.

В зарубежной практике такой проблемы не существует, потому что результаты измерений не используют в коммерческих расчетах, страховых или арбитражных случаях. Соответственно, в руководство по эксплуатации для ПВ подстройка (полевая калибровка) внесена как рутинная процедура, в какой-то мере аналогичная установлению нуля у весов. При коммерческом учете обоснованность вмешательства вызывает жаркие споры: доступ пользователя ко всем средствам корректировки градуировочной зависимости резко ограничен, они опломбированы. Возникает противоречие между руководством по эксплуатации зарубежных ПВ и требованиями государственного контроля и надзора, которое в настоящее время не регулируется нормативными документами. С одной стороны, пользователю нельзя отступать от требований руководства, с другой — их выполнение связано с затратами на частые (после каждой подстройки или через раз) внеочередные поверки. Данная схема не соответствует принципу минимальных обоснованных затрат на метроло-

⁵ При этом ЛВ, работающие по стандартным МИ, значительно более независимы от природы матрицы.

гическое обеспечение. Без урегулирования этого противоречия по уровню допуска и разработки более гибкой схемы периодической (внеочередной) поверки, затраты на метрологическое обеспечение будут далеки от оптимальных, а результат не даст ответа на главный вопрос: пригоден ли ПВ к дальнейшей эксплуатации при положительных результатах поверки.

Периодическую (внеочередную) поверку ПВ целесообразно не отрывать от процедуры подстройки. Это предполагает два пути развития методологии поверки. Первый — создание технических средств периодической поверки без демонтажа ПВ при помощи эталонных ПВ или дозирования воды в измеряемую среду. Опыт таких разработок обсуждается в [14]. Потребность промышленности в портативных ПУ позволит инициировать их создание и серийное производство. Второй — использование ПУ на базе ЛВ. При этом возможно установление связи между результатами ПВ и ЛВ на новом уровне точности при соотношении пределов их допускаемых погрешностей не менее 3:1. Ранее было показано, что стандартные лабораторные МИ не могут обеспечить такой точности, необходима разработка новых методик для рабочих эталонов на основе ЛВ.

Перспективы разработки ПУ на базе ЛВ. Существуют нереализованные потенциал и технические возможности ЛВ на основе кулонометрического метода Фишера. В [7] приведены данные кругового сличения результатов кулонометрического определения воды в нефти по [9], проведенного Национальным институтом стандартизации и технологии (NIST), США на примере стандартных образцов SRM № 2171 и 2172, при котором фактически полученная воспроизводимость оказалась на порядок выше нормативного значения стандартной МИ [4, 9]. Относительная погрешность измерений не более 1 % достигнута тем же методом на исходной эталонной установке ВНИИМ ИЭТ-06-09 в более широком диапазоне содержания воды 0,02—50 % об. [7]. Если объемная (или массовая) доля воды ниже 5 %, то для применения метода Фишера принципиальных препятствий нет. Определенную проблему при разработке новых МИ с улучшенными метрологическими характеристиками в расширенном диапазоне представляет локальная неоднородность пробы из-за недостаточного перемешивания водонефтяных эмульсий (ВНЭ). При значениях объемной доли воды до 50—60 % эта проблема решается применением эффективных диспергаторов, как, например, в [7]. Препятствием на пути эффективного диспергирования при значениях выше 50—60 % является реология ВНЭ. В результате диспергирования смеси вода—нефть в объемном соотношении 75:25 на установке ИЭТ-06-09 получен плотный гель, который технически сложно анализировать с помощью ЛВ любого типа. Этот непреодолимый природный фактор также существенно ограничивает использование нефтяных матриц в линиях градуировочных и поверочных стенов или установок: резкое увеличение вязкости на несколько порядков препятствует прокачиванию поверочной жидкости (что, вероятно, влияет на приверженность зарубежных производителей к смесям минерального масла с водой). Аномальная реология ВНЭ присуща практически всем типам нефти на разных участках диапазона выше границы 50—60 %. Анализ ВНЭ на этих участ-

ках без потери метрологических характеристик ПВ возможен, но осуществляется по отдельной МИ [7].

Закключение. Кулонометрический метод Фишера и ЛВ, работающие на его базе, могут служить основой для развития средств поверки для ЛВ других типов, в которых используются результаты косвенных измерений. В частности, становится возможной разработка ГСО на натуральной матрице нефти, аттестованных по процедуре приготовления (см. сноску 4). Первичную поверку ПВ целесообразно осуществлять на динамических стендах — рабочих эталонах 2-го разряда. Развитие средств периодической (внеочередной) поверки, для которых соблюдается принцип минимальных обоснованных затрат на метрологическое обеспечение, связано либо с разработкой портативных ПУ, либо с применением в качестве рабочих эталонов ЛВ, работающих по МИ с улучшенными метрологическими характеристиками.

Л и т е р а т у р а

1. **ГОСТ Р 8.51858—2002.** Нефть. Технические условия.
2. **ГОСТ Р 615—2005.** ГСИ. Измерение количества извлекаемой из недр нефти и нефтяного газа. Общие метрологические и технические требования.
3. **ГОСТ Р 8.661—2009.** ГСИ. Влагомеры нефти. Нормируемые метрологические характеристики.
4. **ГОСТ Р 54284—2010.** Нефти сырые. Определение воды кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру.
5. **ГОСТ 2477—65.** Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды.
6. **ГОСТ 14203—69.** Нефть и нефтепродукты. Диэлькометрический метод определения влажности.
7. **Копыльцова А. Б., Тарасов Б. П.** Состояние и развитие эталонной базы для метрологического обеспечения контроля качества нефти и нефтепродуктов в России // Метрология физико-химических измерений: Сборник / Под ред. Л. А. Копелько, М. С. Рожнова. СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2011. С. 139—178.
8. **ASTM D 5854.** Practice for mixing and handling of petroleum and petroleum products.
9. **ASTM D 4928.** Crude Oil. Determination of water by coulometric Karl Fisher titration.
10. **МИ 2643—2001.** ГСИ. Влагомер нефти поточный фирмы «Phase dynamics. Inc.» (США). Методика поверки.
11. **МИ 2861—2004.** ГСИ. Влагомеры поточные фирмы «Phase dynamics. Inc.» (США). Методика поверки на месте эксплуатации.
12. **МИ 2366—2005.** ГСИ. Влагомеры нефти типа УДВН. Методика поверки.
13. **МИ 3303—2011.** ГСИ. Влагомеры нефтяные поточные. Методика поверки.
14. **Фаткуллин А. А., Глушков Э. И.** Проблемы поверки поточных влагомеров «PHASE DYNAMICS» // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности. 2008. № 3. С. 15—16.

Дата принятия 20.11.2012 г.