

Е.Н. Корчагина<sup>1</sup>, М.Б. Прудаев<sup>1</sup>, П.В. Кривонос<sup>2</sup>, Е.Л. Серко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева", Санкт-Петербург, Российская Федерация

<sup>2</sup> РУП "Белорусский государственный институт метрологии", Минск, Республика Беларусь

## РЕЗУЛЬТАТЫ СЛИЧЕНИЙ НАЦИОНАЛЬНЫХ ЭТАЛОНОВ ЕДИНИЦЫ ЭНЕРГИИ СГОРАНИЯ РОССИИ И РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

*Results of the bilateral comparison of Russia and Belarus national standards of the unit of combustion energy are provided in this article. Two national metrological institutions participated in the comparison: D.I. Mendeleev VNIIM (comparison pilot) and Belarusian State Institute of Metrology (BelGIM). Samples of solid and liquid fuels: anthracite, lean coal, n-dodecane, and mazut were used as objects for the comparison. Measurements for the comparison were conducted using bomb calorimeters belonging to the national standards of the unit of combustion energy. All the obtained results are consistent and the participants of the comparison confirmed their claimed uncertainties with probability  $P=0.95$ .*

**Ключевые слова:** национальный эталон, энергия сгорания, сличения.

Калориметрия является одним из разделов технической теплофизики, в котором изучаются методы и средства измерений физических величин, характеризующих тепловые эффекты химических, физических и биологических процессов, а также тепловые свойства вещества.

Прецизионная калориметрия обеспечивает потребности:

– научного приборостроения в методах и средствах измерений тепловых величин, в аттестованных образцовых веществах, служащих для градуировки и поверки теплофизических приборов (калориметров сжигания);

– химической термодинамики в абсолютных наивысшей точности значениях тепловых величин в зависимости от температуры, давления, состава исследуемых веществ и других параметров;

– проектных и промышленных предприятий в стандартных и справочных данных о теплофизических и термохимических свойствах веществ и материалов.

Высокие цены за энергоносители определяют высокие требования не только к точности измерений расхода топлива, но и к их качеству.

Роль измерений теплоты сгорания и приборов для оценки качества топлива (калориметров сжигания) становится крайне важной для промышленности и нацелена на уменьшение потерь, вызванных неточностью определения энергосодержания топлива.

В рамках программы Совершенствования эталонной базы Российской Федерации во ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева" проведена работа по совершенствованию Государственного первичного эталона единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания

(ГЭТ 16–2010) [1], [2]. Комплекс средств измерений, входящих в современный состав ГЭТ 16–2010 создан и исследован в период с 2005 г. по 2010 г. на основе теоретических и экспериментальных работ, выполненных сотрудниками лаборатории, а также с использованием результатов исследований, полученных ранее д. х.н. Ю.И. Александровым. При совершенствовании эталона была использована информация о лучших достижениях отечественных и зарубежных специалистов в данной области, в том числе, полученная в результате сотрудничества ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева" с Физико-техническим институтом Германии (РТВ), с Институтом химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук, ИНПК ЗАО "Русские энергетические технологии".

В состав ГЭТ 16 входят: газовый калориметр "КАТЕТ"; жидкостный калориметр со статической бомбой "ВИМ" — компаратор; мера удельной энергии сгорания — высокочистая бензойная кислота марки "К-1"; весы электронные; аппаратура для определения суммарной молярной доли примесей в бензойной кислоте марки К-1; жидкостный калориметр с газовой горелкой "В-06АК" — компаратор; мера объемной энергии сгорания — высокочистый метан.

Воспроизведение единиц энергии сгорания и удельной энергии сгорания реализуется в бомбовом калориметре — компараторе "ВИМ" с изотермической оболочкой, предназначенном для сжигания твердых и жидких веществ. Основу воспроизведения единиц составляет использование высокочистой бензойной кислоты марки "К-1". Значение удельной энергии сгорания бензойной кислоты марки "К-1" с молярной долей основного компонента  $(99,995 \pm 0,001)\%$  установлено

в стандартных термодинамических условиях в калориметрической бомбе и составляет при приведении массы бензойной кислоты к условиям взвешивания в вакууме  $(26434,4 \pm 0,6)$  кДж/кг.

Значение удельной энергии сгорания бензойной кислоты марки “К-1” подтверждается контролем ее степени чистоты на аппаратуре для установления суммарной молярной доли примесей, входящей в состав эталона и реализующей криометрический метод анализа.

Воспроизведение и передача единицы объемной энергии сгорания — джоуля на кубический метр — осуществляется в газовом калориметре “КАТЕТ”, который реализует абсолютный изотермический метод измерений объемной теплоты сгорания, при котором прямые измерения тепловых эффектов производятся методом компенсации.

Калориметр — компаратор “В-06 АК”, который градуируют путем сжигания в газовой горелке высококачистого метана в дискретно-проточном режиме, обеспечивает передачу объемной энергии сгорания вторым методом.

В соответствии с подпрограммой “Эталоны Беларуси” Государственной научно-технической программы “Разработка и изготовление эталонов Беларуси, уникальных приборов и установок для научных исследований” в БелГИМ в период с 2009 по 2013 гг. был разработан и создан национальный эталон единицы энергии сгорания — Джоуль[3].

Эталон представляет собой комплекс оборудования, в состав которого входят: жидкостный бомбовый калориметр — компаратор с изотермической оболочкой; бензойная кислота марки “К-1”; климатическая камера; установка для заполнения кислородом калориметрической бомбы; пресс для брикетирования бензойной кислоты; весы электронные.

Воспроизведение единицы энергии реализуется в бомбовом калориметре — компараторе с изотермической оболочкой, предназначенном для сжигания твердых и жидких веществ. Основу воспроизведения единиц также составляет использование высококачистой бензойной кислоты марки “К-1”.

В период с 2014 г. по 2015 г. в рамках темы СООМЕТ были проведены двусторонние сличения национальных эталонов единицы энергии сгорания Российской Федерации и Республики Беларусь, в которых участвовали два национальных института метрологии: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева (пилот сличений) и Белорусский государственный институт метрологии (БелГИМ). В качестве объектов для сличений использованы образцы твердых и жидких топлив: антрацит, тощий уголь, н-додекан и мазут.

В сличениях участвовали бомбовые калориметры, которые входят в состав национальных эталонов единицы энергии сгорания.

Таблица 1. Используемые обозначения, формулы расчета и критерии оценки результатов сличений

| Обозначение  | Название величины   |
|--|---|
| $m$  | число участников сличений;  |
| $i$  | номер участника сличений;   |
| $x_i$  | результат сличений, полученный $i$ -м участником $x_i \equiv H_{Vi}$ ;  |
| $u(x_i)$   | заявленные стандартные неопределенности $i$ -м участником сличений;   |
| $U(x_i) = 2u(x_i)$   | расширенная неопределенность, полученная $i$ -м участником сличений;  |
| $x_{ref} = \frac{\sum_{i=1}^m x_i}{\sum_{i=1}^m \frac{1}{u^2(x_i)}}$ | референтное (опорное) значение сличений;  |
| $u^2(x_{ref}) = \frac{1}{\sum_{i=1}^m \frac{1}{u^2(x_i)}}$           | $u(x_{ref})$ — стандартная неопределенность опорного значения сличений;   |
| $U(x_{ref}) = 2u(x_{ref})$   | расширенная неопределенность опорного значения сличений;  |
| $\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(x_i - x_{ref})^2}{u^2(x_i)}$           | критерий согласованности результатов сличений, что является объективным подтверждением заявленных неопределенностей;                                |
| $\chi_{max}^2(P, r)$   | критическое значение при уровне доверия $P$ и числе степеней свободы $r=n-1$ ;  |
| $\chi_{max}^2(0,95;1) = 3,84$  | значение критерия при $P=0,95$ и $r=n-1=2-1=1$ ;  |
| $\chi^2 < \chi_{max}^2(P, r)$  | условие согласованности;  |
| $E_n = \frac{ x_i - x_{ref} }{2\sqrt{u^2(x_i) - u^2(x_{ref})}}$      | критерий, подтверждающий заявленные неопределенности;   |
| $E_n \leq 1$   | если выполнено это условие, то с вероятностью $P=0,95$ данные $i$ -ого измерительного центра признаются подтвердившими заявленную неопределенность. |

Все образцы подготавливал координатор сличений — лаборатория калориметрии ВНИИМ. Однородность и стабильность образцов была установлена в предварительных исследованиях. Каждый образец разделяли на две эквивалентные части, одна из которых оставалась во ВНИИМ для проведения измерений, а другая отправлялась в БелГИМ.

Таблица 2. Результаты сличений национальных эталонов единицы энергии сгорания Российской Федерации и Республики Беларусь

| Участник                        | Образец для сличений | $x_i$ ,<br>кДж/кг | $u(x_i)$ ,<br>кДж/кг | $\bar{x}_{ref}$ | $\bar{u}_{ref}^2$ | $\chi^2$ | $\chi^2_{0,95}(1)$ | $ x_i - x_{ref} $ | $2\sqrt{u^2(x_i) - u^2(x_{ref})}$ |
|---------------------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-----------------|-------------------|----------|--------------------|-------------------|-----------------------------------|
| ВНИИМ<br>(Российская Федерация) | антрацит             | 29971,10          | 3,01                 | 29968,47        | 7,14              | 3,60     | 3,84               | 2,63              | 2,77                              |
| БелГИМ<br>(Беларусь)            |                      | 29958,69          | 5,81                 |                 |                   |          |                    | 9,78              | 10,32                             |
| ВНИИМ<br>(Российская Федерация) | тощий уголь          | 32166,90          | 1,44                 | 32166,10        | 1,37              | 0,91     | 3,84               | 0,80              | 1,68                              |
| БелГИМ<br>(Беларусь)            |                      | 32164,54          | 2,01                 |                 |                   |          |                    | 1,56              | 3,27                              |
| ВНИИМ<br>(Российская Федерация) | н-додекан            | 47523,48          | 3,07                 | 47521,02        | 4,68              | 1,27     | 3,84               | 2,46              | 4,36                              |
| БелГИМ<br>(Беларусь)            |                      | 47518,60          | 3,05                 |                 |                   |          |                    | 2,42              | 4,30                              |
| ВНИИМ<br>(Российская Федерация) | мазут                | 43525,78          | 4,92                 | 43519,40        | 8,53              | 2,60     | 3,84               | 6,38              | 7,92                              |
| БелГИМ<br>(Беларусь)            |                      | 43515,93          | 3,63                 |                 |                   |          |                    | 3,47              | 4,31                              |

Оценивание данных сличений проводилось в соответствии с Рекомендацией СОOMET R/GM/19:2008 Руководство по оцениванию данных дополнительных сличений СОOMET. Результаты сличений отражены в таблице 2 (оценивание данных проведено по типу I).

Статистическая обработка результатов показала, что результаты сличений независимы между собой, являются согласованными, а участники сличений с вероятностью  $P=0,95$  подтвердили значения заявленной неопределенности измерений.

#### Список литературы

[1] Измерительная техника, 2011, № 8, 29–33 «Новый комплекс аппаратуры государственно-

го первичного эталона единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания (ГЭТ 16–2010)», Корчагина Е. Н., Беляков В. И., Варганов В. П., Ермакова Е. В.

[2] Measurement Techniques, Vol 54, issue 8 (2011), page 893–900 «The new set of apparatus of the state primary standard of the unit of heat of combustion and specific and volume heat of combustion», Korchagina E. N., Belyakov V. I., Varganov V. P., Ermakova E. V.

[3] Метрология и приборостроение, 2013, № 1 «Создание Национального эталона единицы энергии сгорания — джоуль» П.В. Кривонос, Т.И. Дикун, Е.Л. Серко.