

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи

СЕВНИЦКИЙ СЕРГЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

**РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА
И КАЧЕСТВА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ**

5.6.6. История науки и техники

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный консультант:
доктор технических наук, доцент
Валеев Анвар Рашитович

Уфа – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1	
РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЯ РАСХОДА ЖИДКОСТИ.	9
1.1 Развитие методов и средств измерения расхода жидкости с древнейших времен до XIX века.	9
1.2 Развитие инженерных решений при разработке средств измерения расхода в XX веке.	23
1.2.1 Электромагнитные расходомеры.	29
1.2.2 Турбинные расходомеры.	30
1.2.3 Вихревые расходомеры.	31
1.2.4 Ультразвуковые расходомеры.	33
1.2.5 Расходомеры переменного перепада давления.	34
1.2.6 Измерение массового расхода.	37
1.2.7 Меточные расходомеры.	38
1.3 Современные методы и средства измерения расхода нефти и нефтепродуктов в потоке.	39
Выводы по главе 1.	43
Глава 2	
РАЗВИТИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ КАЧЕСТВА НЕФТИ.	44
2.1 Развитие исследований по изучению свойств сырой нефти в XIX веке.	44
2.2 Развитие методов определения фракционного состава нефти.	55
2.3 Современные методы и средства измерения качества нефти и нефтепродуктов в потоке.	66
Выводы по главе 2.	67

Глава 3

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ НАЛИЧИЯ ВОДЫ

В УГЛЕВОДОРОДНОМ ТОПЛИВЕ.	68
3.1 Развитие методов и средств контроля наличия воды в нефти и нефтепродуктах.	68
3.2 Методы определения воды в нефти и нефтепродуктов.	78
3.3 Лабораторные методы определения содержания воды.	81
3.4 Становление метрологии в России и развитие эталонов для средств измерений влагосодержания нефти и нефтепродуктах. .	91
3.5 Современные методы и средства контроля наличия воды в нефти и нефтепродуктах в России.	94
Выводы по главе 3.	95

Глава 4

РАЗВИТИЕ МЕТОДА КОНТРОЛЯ НАЛИЧИЯ ВОДЫ

В ПОТОКЕ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

НА ОСНОВЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЗРАЧНОСТИ.	96
4.1 Разработка метода контроля наличия воды в потоке дизельного топлива на основе определения прозрачности.	96
4.1.1 Исследование прозрачности воды в зависимости от концентрации красителя.	98
4.1.2 Исследование прозрачности дизельного топлива в зависимости от концентрации воды.	105
Выводы по главе 4.	113
Заключение.	114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.	115

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований

В настоящее время для измерения количества и качества нефти и нефтепродуктов применяются методы, основанные на различных принципах действия, и для рационального проектирования и разработки новых средств необходимо понимание истории развития данных методов, знания об успехах их внедрения или о причинах отказа от их использования.

Стоит отметить, что методы и средства измерения количества и качества сред применительно к нефти и нефтепродуктам начали появляться в середине 19-го века, когда уже накопился определенный опыт использования нефти, но информации об ее составе и свойствах было мало. Интенсивное развитие использования нефти и нефтепродуктов началось только в первой половине 20-го века с появлением различных видов транспорта, для которых требовались различные виды топлива.

Однако рост объемов производства и потребления нефти и нефтепродуктов требовал развития инструментов их учета и анализа. Это способствовало стремительному развитию методов и средств измерений, эталонов и стандартов в данной области. Но объем этой информации требует структуризации и анализа для дальнейшего быстрого и гармонического анализа новых методов и средств.

В связи с этим исторический анализ развития технических средств и технологий измерения количества и качества нефти и нефтепродуктов является актуальной задачей и может способствовать дальнейшему интенсивному развитию технологий учетных операций в России и в мире.

Степень разработанности темы

За предыдущие годы накоплен большой опыт в области изучения исторических этапов развития методов и средств измерения расхода жидкости, и активная систематизация знаний в этом направлении велась с 1950-х годов. Вопросами развития отдельных методов и средств и изучением их исторических аспектов занимались такие ученые, как П.А. Абдулаев,

РА., Акопян, Т.М. Алиев, М.С. Анохин, И.Р. Байков, Б.С. Брагин, Г.Н. Бобровников, А.И. Буланов, А. И. Владимирский, М.М. Гареев, Х.Н. Гилес, М.Я. Гинзбург, А.Г. Годнев, Ф.А. Давлетьяров, Н.В. Давыдов, Л.А. Зайцев, Е.А. Золотухин, Е.И. Зоря, Ф.М. Кантор, А.И. Ключников, В.Г. Коваленко, М. Краниц, В.А. Кратиров, В.Н. Кузнецов, М.А. Кузьменко, С.Г. Кюрегян, Ю.В. Ливанов, П.И. Лукманов, М.В. Лурье, М.С. Немиров, А.М. Несговоров, В.Ф. Новоселов, М.А. Слепян, Н.Н. Страмцов, А.А. Тер-Хачатуров, А.Ш. Фатхутдинов, Ю.А. Фролов, Д.В. Цагарели, Л.Г. Яковлев и др.

Однако последние несколько десятилетий развивались и внедрялись новые методы и средства измерения количества и качества нефти и нефтепродуктов, которые основывались на новых принципах и физических эффектах, что привело к накоплению большого объема несистематизированной исторической информации. В частности, получили широкое практическое внедрение в магистральном трубопроводном транспорте и начали активно совершенствоваться узлы учета нефти и системы измерения количества и качества нефти, в которых используются современные динамические методы измерения. Но предпосылки их создания ранее не исследовались и не обобщались.

Поэтому результаты работы автора в области анализа становления и развития динамических методов и средств измерения количества и качества нефти и нефтепродуктов являются новыми.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема диссертационной работы и содержание исследований соответствуют пункту 1 «Исторический анализ становления и развития науки и техники», пункту 6 «История исследований и открытий в конкретных областях научного знания» и пункту 8 «Обобщение историко-научного и историко-технического материала с целью воссоздания целостной картины становления и развития отдельных наук и отраслей научного знания, отдельных направлений развития техники и технологии» паспорта специальности 5.6.6. История науки и техники.

Цель диссертационной работы

На основании исторического анализа развития динамических методов и средств измерения количества и качества нефти и нефтепродуктов предложить новые методы реализации оперативного контроля показателей качества углеводородного топлива.

В соответствии с целью исследования были поставлены следующие **основные задачи исследований:**

- установить предпосылки создания и внедрения динамических методов и средств измерения количества нефти и нефтепродуктов начиная с древних времен и до наших дней;
- провести анализ исторических особенностей становления и развития методов и средств измерения качества нефти и нефтепродуктов;
- проанализировать становление и развитие методов контроля наличия воды в углеводородном топливе;
- разработать метод оперативного контроля предельной концентрации воды в потоке дизельного топлива.

Научная новизна

1. Впервые обобщены и систематизированы исторические материалы о становлении и развитии динамических методов и средств измерения количества нефти и нефтепродуктов, начиная с древних времен и до наших дней.
2. Представлена историко-техническая картина становления и развития методов и средств измерения качества нефти и нефтепродуктов.
3. Предложен метод сигнализации наличия предельно допустимой концентрации воды в дизельном топливе на основе измерения его прозрачности в режиме реального времени, а также алгоритм обработки данных с помощью риск-ориентированного подхода.

Теоретическая значимость

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в дополнении имеющихся теоретических представлений о становлении и развитии методов и средств измерения количества нефти и нефтепродуктов.

На основе собранного и исследованного материала воссоздана целостная историческая картина развития теории и средств измерения качества нефти и нефтепродуктов.

Практическая значимость работы

Материалы работы могут быть использованы при совершенствовании технологий, методов и средств измерения количества и качества нефти.

Предложен алгоритм определения пороговых значений срабатывания электроники при определении предельно допустимой концентрации воды в дизельном топливе на основе измерения его прозрачности в режиме реального времени.

Материалы диссертации внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в учебных пособиях «Анализ развития методов и средств измерения расхода нефти и нефтепродуктов» и «Анализ развития методов и средств измерения качества нефти и нефтепродуктов» и используются при преподавании дисциплины «История науки и техники» для аспирантов очной и заочной формы обучения.

Методология и методы научного исследования

Решение поставленных задач производилось в соответствии с общепринятой методикой выполнения научных исследований, включающей обобщение и анализ предшествующих исследований, разработку рабочих гипотез и концепций, аналитические исследования. Поставленные в данной работе цели и задачи достигались на основе изучения широкого спектра архивных, печатных и электронных источников. Теоретические исследования включали в себя научный анализ и обобщение современной теории и практики проектирования и использования методов и средств измерения количества и качества нефти и нефтепродуктов.

Положения, выносимые на защиту

- историко-технический анализ становления и развития динамических методов и средств измерения количества нефти и нефтепродуктов, начиная с древних времен и до наших дней;

- историко-технический анализ становления и развития методов и средств измерения качества нефти и нефтепродуктов;
- анализ становления и развития методов контроля наличия воды в углеводородном топливе;
- результаты экспериментальных исследований по определению предельно допустимой концентрации воды в дизельном топливе на основе измерения его прозрачности и алгоритм обработки данных с использованием риск-ориентированного подхода.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов работы подтверждена результатами экспериментальных исследований, проведенных по общепринятым методикам.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международная учебно-научно-практическая конференция «Трубопроводный транспорт» (г. Уфа, 2021, 2022, 2023 гг.), 73-я, 74-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (г. Уфа, 2022, 2023 гг.), IV Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Транспорт и хранение углеводородов» (г. Омск, 2023 г.), II Всероссийская научная конференция «Транспорт и хранение углеводородов – 2023» (г. Санкт-Петербург, 2023 г.).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 16 научных трудах, в том числе: 9 научных статей, из них 6 опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ; 7 работ в материалах международных, всероссийских конференций и в сборниках научных трудов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 224 наименований; изложена на 135 страницах машинописного текста и содержит 66 рисунков и 5 таблиц.

ГЛАВА 1

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЯ РАСХОДА ЖИДКОСТИ

1.1 Развитие методов и средств измерения расхода жидкости с древнейших времен до XIX века

Интерес к определению расхода потока жидкости зародился за тысячи лет до нашей эры, в Египте, где орошение водой было жизненно важным видом деятельности для выживания. Вероятно, первым примитивным счетчиком воды, использовавшимся египтянами, была грубая форма плотины, сооруженная около 3000 лет назад. Китайцы, греки и египтяне использовали астрономические наблюдения и солнечные часы для определения времени, но из-за непостоянства погоды необходимо было изобрести другие методы. Первые часы, изобретенные ранними египтянами, управлялись потоком воды (клепсидра) и датируются, по меньшей мере, 1400 годом до нашей эры (Рисунок 1) [182].



а



б

Рисунок 1 – Древние клепсидры: а – Клепсидра из египетского храма Карнака. 14 век до н.э.; б – эскиз клепсидра

Они состояли из чаши, наполненной водой, которая вытекала через небольшое отверстие, и время измерялось по падению уровня воды. По-

видимому, было оценено, что неправильная конструкция чаши может привести к «нелинейному» измерению времени при снижении уровня, поэтому чаша была выполнена конической формы, которая все равно неточная, но была лучше, чем с параллельными сторонами. Затем было обнаружено, что если в чашу непрерывно подавалась вода со скоростью, которая вызывала переполнение, то поток через отверстие был постоянным. Это позволяло измерять время в прямой зависимости от уровня воды при сборе в параллельном сосуде.

Стоит отметить, что еще в римские времена (с 75 г. н. э.) не было широко известным, что расход потока зависит от напора и формы отверстия. Хотя установлено, что Герон Александрийский (живший около 150 г. до н. э.) четко понимал, что расход определяется как произведение площади сечения на скорость [39].

Примерно до 1500 года н. э. существует только скудная историческая информации об измерении расхода. Вероятно, значимый прогресс в эти годы отсутствовал, потому что существенные взаимосвязи между напором, площадью и расходом были явно еще не известны. Однако начиная с 16-го века знания о течении воды начали интенсивно развиваться благодаря ряду выдающихся ученых.

Даже Леонардо да Винчи (1452-1519), по-видимому, не понимал полной взаимосвязи между напором и расходом потока, но он смог развить интерес к гидравлическим явлениям, который сохранялся на протяжении последующих столетий. В 1502 и 1503 годах в качестве главного инженера Леонардо да Винчи руководил работами по строительству каналов и портов на большой территории Италии, а затем участвовал в строительстве каналов во Франции. Во время своей деятельности он отметил особенности течения потока и соответствующие завихрения, образуемые на выходе из суженной плотины. Также Леонардо да Винчи изучал вихри, которые образуются при обтекании тел. Он отмечал, что вихри одновременно обладают двумя видами движений: поступательным совместно с движением потока, и вращательным [5].

Бенедетта Кастелли (1578-1643) также имел четкое понимание взаимосвязи расхода, площади и скорости потока но, по-видимому, не понимал взаимосвязи между напором и скоростью. Его ученик Евангелиста Торричелли (1608-1647) смог понять, что расход истечения через отверстия изменяется в зависимости от квадратного корня из напора. В 1641 году он сформулировал закон истечения воды из отверстия в открытом сосуде и получил формулу для определения скорости потока, названную впоследствии его именем [110]. Его утверждение было следующим: «скорость v истечения жидкости через отверстие в тонкой стенке, находящееся в емкости на глубине h от поверхности, такая же, как и у тела, свободно падающего с высоты h », то есть:

$$v = \sqrt{2gh}, \quad (1)$$

где g – ускорение свободного падения.

Фактически это исследование заложило основу фундамента гидравлики, построение которого сто лет спустя завершил Даниил Бернулли.

Исаак Ньютон (1642-1727) применил разработанные им же законы движения и вязкости к потоку жидкости и попытался разработать теорию, включающую импульс жидкости и сопротивление движению тела, проходящего через нее. Ньютон подчеркнул факт, который был выявлен Галилео Галилеем, что силы, возникающие из-за инерции и сил трения или вязкости, имеют различную природу. Также он отмечал, что если струя жидкости вытекала из отверстия в резервуаре, то рядом со стенкой резервуара была точка, где площадь поперечного сечения струи была минимальной [112].

Несмотря на то, что Ньютон определил импульс и силы трения в потоках жидкости, большинство теоретиков XVIII века предпочли пренебречь элементом трения.

Доменико Гульельмини (1655-1710) изучал течение воды в реках и определял расходы в них. Также он изобрел расходомер для измерения речных потоков. Его устройство состояло из шара, который был подвешен на нити к раме и опущен в реку. Поток воды отклонял шарик и нить от их вертикального

положения, а угловое отклонение измерялось с помощью шкалы, откалиброванной в единицах скорости [180].

Эдме Мариотт (1620-1684) был настоятелем монастыря близ Дижона, Франция, и среди его многочисленных вкладов в научные вопросы была статья под названием «Работа о движении воды и других жидких тел», которая была опубликована в Париже в 1686 году, через два года после его смерти. В данном труде были приведены его собственные экспериментальные наблюдения, включая взаимозависимость скорости и площади поперечного сечения. Был отмечен эффект неравномерности потока и, самое главное, факт, что сила струи воды пропорциональна квадрату ее скорости. Он попытался установить расход для сечения с диаметром в один дюйм при различных напорах. Он также выступал за измерение скорости жидкости в открытых каналах путем определения времени прохождения поплавком заданного расстояния [105].

Даниэль Бернулли (1700-1782) широко известен благодаря закону, опубликованному им в 1738 году, и получившему его имя [103]:

$$z_1 + \frac{P_1}{\rho g} + \frac{v_1^2}{2g} = z_2 + \frac{P_2}{\rho g} + \frac{v_2^2}{2g}. \quad (2)$$

где z_1 и z_2 – высотная отметка сечений 1 и 2;

P_1 и P_2 – давление жидкости в сечениях 1 и 2;

v_1 и v_2 – скорость течения в сечениях 1 и 2;

g – ускорение свободного падения;

ρ – плотность жидкости.

Согласно данному закону сумма потенциальной энергии, энергии давления и кинетической энергии постоянна. Бернулли вывел только неполную форму уравнения, которое носит его имя. Леонарду Эйлеру (1702-1783) было поручено разработать на основе второго закона движения Ньютона общую форму уравнения для невязких жидкостей. Оба этих ученых учились в знаменитой школе физики Базельского университета, Швейцария. В работах

Бернулли и Эйлера не учитывались эффекты вязкости – это упущение, которое позже было исправлено Навье и Стоксом.

Джованни де Полени (1683-1761) был профессором математики в университете Падуи и интересовался гидродинамикой [139]. В частности, в 1716 году он изучил вертикальную острую гребенчатую плотину без боковых сужений и предложил формулу для определения расхода через плотину в зависимости от ее геометрических параметров:

$$Q = 0,67\sqrt{2gb}h^{3/2}. \quad (3)$$

где Q – расход через плотину;

b – ширина плотины;

h – высота плотины;

g – ускорение свободного падения.

Стоит отметить, что Джованни де Полени также внес значительный вклад в основную теорию истечения жидкости через отверстие.

До начала XVIII века прогресс в измерении расхода был в основном теоретическим, но в 1732 году Анри Пито (1695-1771) предложил эскиз устройства для измерения скорости воды и скорости движения судов [198], а английский физик Генри Дарси (1803-1858) воплотил его в жизнь в 1848 году (Рисунок 2). Данное устройство сегодня известно как трубка Пито [209].

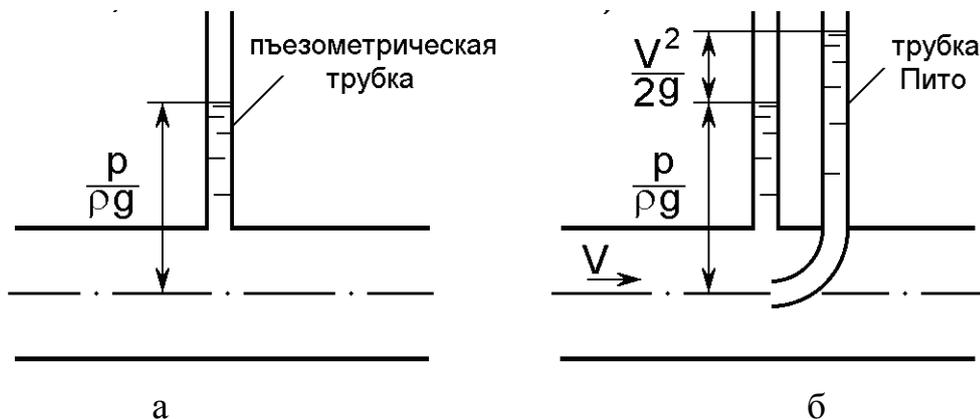


Рисунок 2 – Средства измерения скорости потока: *а – пьезометрическая трубка, б – трубка Пито*

Другое устройство для измерения расхода изобрел Рейнхард Вольтман (1757–1837) из Гамбурга в 1790 году. Оно представляло собой многолопастный вентилятор для измерения речных потоков [154]. Это был предшественник семейства измерительных приборов и турбинных счетчиков, некоторые из которых до сих пор носят его имя (Рисунки 3 и 4).

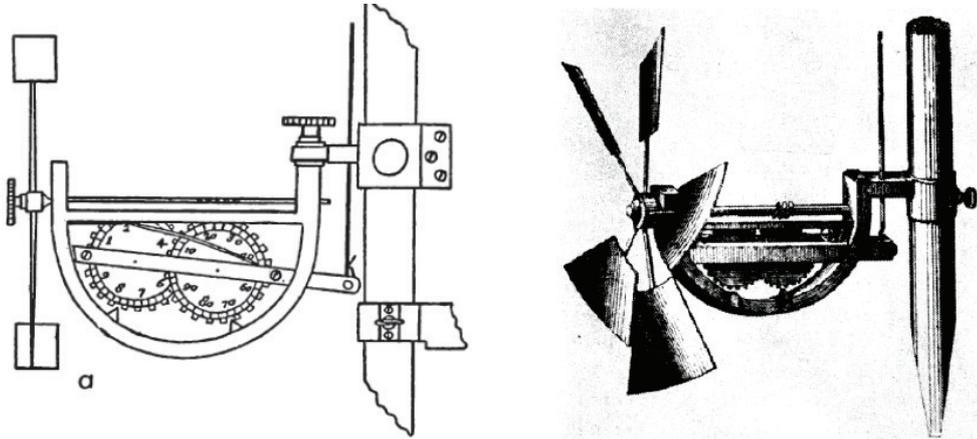


Рисунок 3 – Расходомер Вольмана (1790 г.)

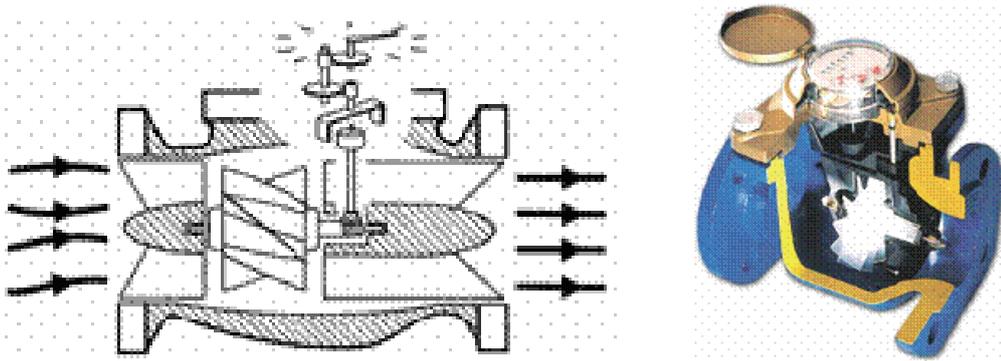


Рисунок 4 – Современная интерпретация расходомера Вольмана – турбинного расходомера

Джованни Баттиста Вентури (1746-1822) в 1797 году написал труд «Экспериментальные исследования принципа латеральной связи движения в жидкостях, применимые к объяснению различных гидравлических явлений» [217], в котором был предложен закон, ныне известный под его именем. Эффект Вентури является следствием действия закона Бернулли и заключается в падении давления, когда поток жидкости или газа протекает через суженную часть трубы [216].

На основе данного закона можно вывести формулу для определения расхода:

$$Q = S_1 \sqrt{\frac{2(p_1 - p_2)}{\rho \left(\left(\frac{S_1}{S_2} \right)^2 - 1 \right)}}. \quad (4)$$

где S_1 и S_2 — площади поперечного сечения потоков, соответственно, в широкой и узкой частях потока;

P_1 и P_2 — давления, соответственно, в широкой и узкой частях потока;

ρ — плотность жидкости.

Клод Луи Мари Анри Навье (1785-1836) был инженером и математиком, который объединил существовавшие на тот момент теорию и практику гидродинамики. В 1823 году он разработал систему уравнений для несжимаемой жидкости, включающий оператор, связанный с вязкостью [142].

Жан Луи Мари Пуазейль (1799-1869), французский врач и ученый, занимался вопросами кровообращения и дыхания животных и людей [137]. В 1840-1841 гг. экспериментально установил закон истечения жидкости через тонкую цилиндрическую трубку, который впервые был сформулирован в 1839 году Готтхильфом Хагеном. Впоследствии данный тип ламинарного течения стал называться его именем. Именем Пуазейля в 1913 году названа единица динамической вязкости (пуаз) [213].

Сэр Джордж Гэбриел Стокс был ученым, изучавшим вязкость жидкости, и в его честь было названа единица кинематической вязкости [108]. Его исследования по движению жидкостей, выполненные в 1845 году, позволили дополнить работы Навье, что привело к созданию уравнения, названного именем этих ученых – уравнения Навье-Стокса. В векторном виде для жидкости уравнение Навье-Стокса записывается следующим образом:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} + \nu \Delta \vec{v} - \frac{1}{\rho} \nabla p + \vec{f}. \quad (5)$$

где ∇ – оператор Набла;

Δ – векторный оператор Лапласа;

t – время;

ν – коэффициент кинематической вязкости;

ρ – плотность;

p – давление;

\mathbf{v} – векторное поле скорости;

\mathbf{f} – векторное поле массовых сил.

В XIX веке темпы развития теории измерения расхода и средств измерений значительно ускорились.

Первые опыты по измерению расхода воды электромагнитным методом проводил Майкл Фарадей (1791-1867), который в 1832 году сообщил о неудачном эксперименте по измерению расхода реки Темзы. В опыте магнитное поле создавалось естественным образом землей, а электроды представляли собой большие металлические пластины, сброшенные с моста Ватерлоо в Темзу. Ему не удалось добиться удовлетворительных результатов. Вероятно, поляризационные сигналы заглушали сигналы, вызванные потоком, а его электроизмерительное оборудование имело недостаточную чувствительность [102]. Однако Уильяму Хайду Волластону в 1851 году удалось провести аналогичный эксперимент. Но именно фундаментальные исследования Фарадея в области электромагнетизма заложили основы для электромагнитных расходомеров [104].

Осборн Рейнольдс (1842-1912), профессор инженерии в колледже Оуэнса (который позже стал Манчестерским университетом), оказал значительное влияние на развитие гидравлики и средств измерения расхода [106]. Его именем названо безразмерное выражение, описывающее режимы течения. В 1883 году он опубликовал работу, описывающую параметры, ответственные за обтекание, переходный и турбулентный потоки. Его эксперименты по демонстрации закономерностей течения были проведены в стеклянном резервуаре размером 2

на 0,5 м, заполненном водой, в которой в качестве маркера использовалась струя красителя. Он также был одним из первых работников в области моделирования, который построил масштабную модель туннеля Мерси и показал, как можно предсказывать характеристики реальных объектов.

Клеменс Гершель (1742-1830) продолжил исследования Вентури в практическом ключе. Он представил прибор, известный ныне как счетчик Вентури. Гершель назвал прибор именно в честь Вентури чтобы подчеркнуть его вклад в развитие теории измерений. Первая трубка Вентури, созданная Гершелем в 1887 году, имела диаметр 108 дюймов и длину 87-89 футов [162]. В 1888 году был опубликован его патент (Рисунок 5) на данное устройство [158].

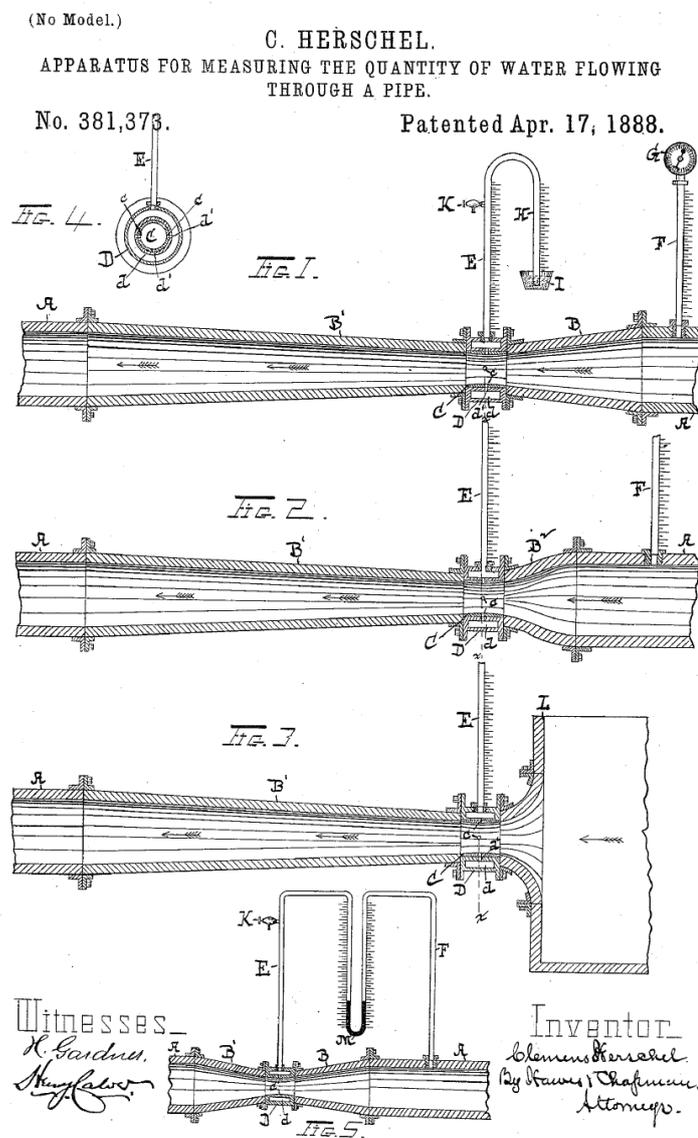


Рисунок 5 – Запатентованное устройство Гершеля для измерения расхода

Он также сделал 12-метровый расходомер для канала Холиоак. В 1888 году в трудах Американского общества инженеров-строителей были описаны эксперименты Гершеля.

Для коммерческих целей было необходимо измерение не мгновенного расхода, которое обеспечивало, в частности, трубка Вентури, а суммарный расход за определенное время, иначе говоря, счетчики. Первый газовый счетчик включал в себя вращающийся барабан с водяным уплотнением и был изобретен в 1815 году Сэмюэлем Клеггом, примерно на пять лет опередил первый счетчик воды [182]. А в 1843 году Уильям Ричардс изобрел счетчик сухого газа мембранного типа со скользящими клапанами, аналогичного газовому счетчику, который использует сегодня [182].

В целом, коммерческие конструкции счетчиков воды можно проследить примерно с 1820 года. В период с 1820 по 1850 год было выдано около 13 патентов, описывающих конструкции счетчиков воды. С 1850 по 1855 год был зарегистрирован еще 61 патент [182].

Вероятно, первый коммерческий прибор, используемый для учета воды в домашних условиях, был изобретен в 1825 году Сэмюэлем Кроссли. Позже он был перестроен Мидом. Он состоял из двойного ковша, который может вращаться вокруг вала, и был разделен поровну разделительной пластиной. Прямо над этим качающимся центром находилась подводящая труба, которая попеременно заполняла два ведра. За счет веса воды наполненное ведро наклонилось и выливалось в резервуар внизу. Затем второе ведро начало наполняться, и цикл повторялся. Качание ведра приводило в действие счетчик с помощью храповика и собачки.

Эти счетчики воды были дешевыми и точными, но неудобными в использовании, так как они не могли работать под гидравлическим давлением. В результате их пришлось размещать над самой высокой комнатой в доме, что могло потребовать дорогостоящей установки.

Вторым старейшим и самым известным счетчиком в середине XIX века был счетчик Паркинсона, который был адаптацией счетчика влажного газа. Его

также можно рассматривать как опрокидывающееся ведро, и оно имело тот же недостаток, что и ранее описанное. Напорный резервуар поддерживал постоянный уровень воды в точке, где она сливалась в барабан корпуса счетчика и где она последовательно поступала в каждый из четырех отсеков вращающегося барабана. Барабан свободно вращался и сбрасывал воду в резервуар подачи. Вращение барабана приводил в движение счетчик. Точность этого измерителя была превосходной для того времени.

Необходимость в счетчиках воды для работы при давлении в магистрали привела к изобретению счетчика переменной площади, который разработал Карл Вильгельм Сименс (1823-1883). Он измерял расход по угловому отклонению шарнирного затвора в прямоугольном канале [214].

Один из самых ранних объемных расходомеров объемного типа с использованием поршней был разработан Томасом Кеннеди в 1824 году и имел один поршень (Рисунок 6) [182].



Рисунок 6 – Расходомер Томаса Кеннеди (1824)

Поршневой шток приводил в действие реечную передачу, которая поворачивала четырехходовой кран, служащий в качестве клапана подачи и выпуска. У него была примечательная поршневая насадка, которая представляла собой катящееся кольцо из гуттаперчи. Это минимизировало

трение о цилиндр и при этом обеспечило надежную герметизацию. Счетчик был шумным и вызывал гидравлический удар при каждом развороте. Кроме того, если реверсивный клапан заедал в середине переключения, то счетчик не работал, и вода проходила без регистрации. Сообщалось, что этот счетчик требует технического осмотра каждые две недели.

Хорошо известный современный бытовой счетчик воды объемного типа использует принцип вращения диска (дисковый расходомер – камерный расходомер, в котором в качестве преобразовательного элемента применяется диск с центральной шаровой пятой, совершающий сложно-колебательное движение внутри камеры специальной формы.). История этих расходомеров начинается с 1830 года, когда Эдвард и Джеймс Дакейн получили патент на насос и гидравлический двигатель, работающий по тому же принципу (Рисунок 7) [156, 164].

1843 г. Уильям Ричардс изобрел счетчик сухого газа мембранного типа со скользящими клапанами, аналогичный современному газовому счетчику.

1865 г. Генри Джордж Кромшредер разрабатывает газовый счетчик с диафрагмой из кожи (Рисунок 8).

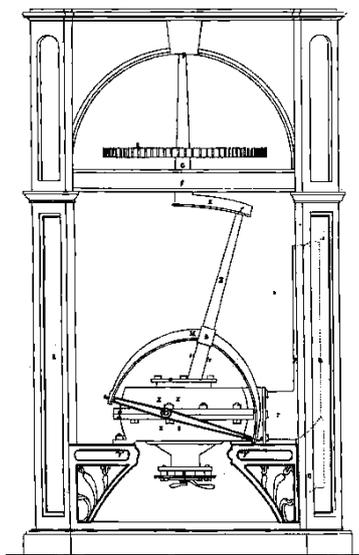


Рисунок 7 – Дисковый расходомер
(1830 г.)



Рисунок 8 – Расходомер Генри
Джордж Кромшредера (1865 г.)

В 1850-х годах наступил период больших инноваций в конструкциях расходомеров, когда было изобретено множество объемных и турбинных расходомеров. Примечательно, что в период 1850-1900 годов было выдано больше патентов на изобретения, касающиеся измерения расхода жидкости, чем на любую другую сопоставимую отдельную область техники.

Считается, что первый объемный счетчик для воды создал Генри Росситер Вортингтон (1817-1880) в 1850 году, их коммерческое производство началось в 1855 году на базе его компании Worthington Pump Co (Рисунок 9) [181, 202].

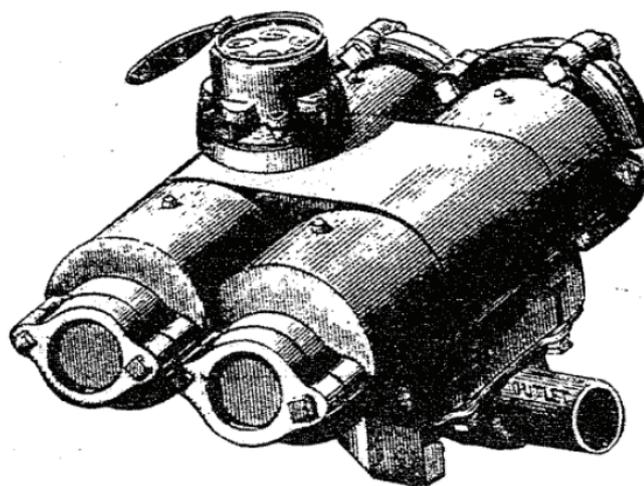


Рисунок 9 – Расходомер Вортингтон (1850)

В 1856 году первый патент на счетчик воды был выдан Уильяму Сьюэллу. Серийное производство счетчиков воды началось одновременно в США и Европе в начале 1870-х годов.

Другой широко распространенный расходомер объемного типа использует поршни. Впервые подобные расходомеры были внедрены в Англии в 1889 году. Поршни расходомера имели круглую или эллиптическую форму.

Год спустя компанией Frost был разработан двухшпindelный поршневой расходомер, получивший название Manchester Meter. У него был один цилиндр вертикальный, а другой горизонтальный. За период 1850-1890 гг. было разработано много известных дуплексных счетчиков объемного типа, в том числе Тайлер, Уортингтон (США), Фрейджер (Франция), Шрайбер,

Абсолют Кента, Гудвин и Шмид. Успешность данных расходомеров во многом зависели от способа уплотнения поршня и надежности обратных клапанов. В 1888 году В. Шонхевдер разработал трехцилиндровый горизонтальный измеритель, который обеспечивал устойчивый поток и безударную работу. В то время это считалось большим достижением инженерного дела. Он был усовершенствован Messrs Beckand Company и продавался под торговой маркой «Imperial». Семь лет спустя, в 1895 году, Дж. Бернейс представил свой четырехцилиндровый расходомер, напоминающий роторный двигатель и похожий на современный четырехцилиндровый расходомер объемного типа, используемый для измерения количества масла [182].

Разработка расходомеров объемного типа в историческом плане происходила параллельно с разработкой расходомеров турбинного типа. Хотя второй тип измерения был известен уже давно, коммерчески он был применен примерно с 1850 года сэром Уильямом Сименсом [152]. Им было предложено два типа. В первом случае, названном «turbintype», то есть непосредственно турбинного типа, жидкость поступала в центр ротора и отводилась из каналов в форме турбины в диагональном направлении, что вызывало вращение за счет реакции. Ротор был оснащен демпфирующими лопастями для обеспечения линейной калибровки и предотвращения превышения скорости. Во втором случае, названном «fantype» (дословно: веерного типа или вентиляторного типа), рабочий орган имел вертикально вращающийся ротор, оснащенный лопастями, на которые падали струи воды и обеспечивали движущую силу (Рисунок 10) [143].

Следует отметить разработку У. Гормана в 1856 году, которая была направлена на поддержание постоянной скорости потока в роторном расходомере вне зависимости от расхода. Для реализации этой задачи он добавил небольшие задвижки к входным форсункам, таким образом, изменяя площадь струи и поддерживая скорость по мере необходимости. Он утверждал, что это позволило счетчику пропускать воду со скоростью всего 4 г/ч с

точностью $\pm 0,5\%$ – производительность, которой сегодня позавидовали бы некоторые производители [182].

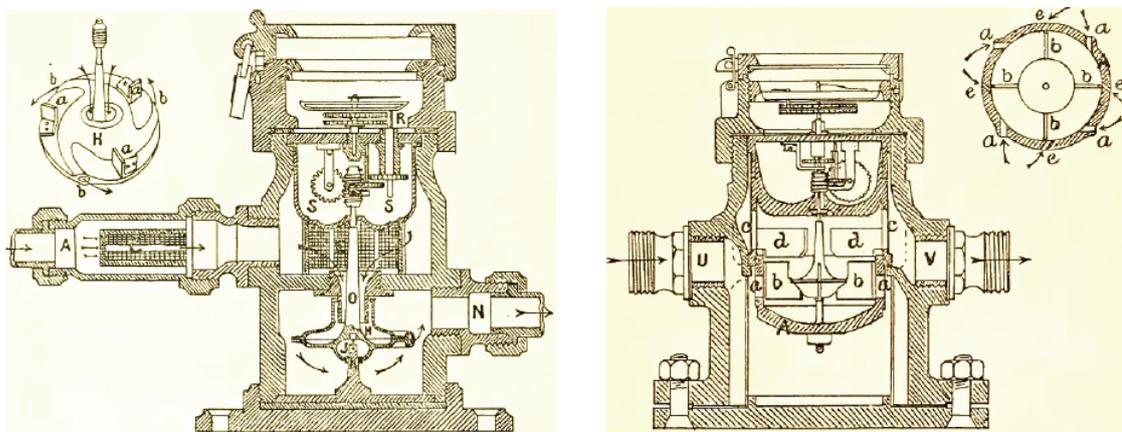


Рисунок 10 – Счетчики для воды Уильяма Сименса

Другая важная с исторической точки зрения разработка – это расходомер Карла Вильгельма Сименса, представленный в 1850 году. Расходомер являлся двухроторным турбинным счетчиком, использующим принцип работы, идентичный современным конструкциям.

1.2 Развитие инженерных решений при разработке средств измерения расхода в XX веке

К началу XX века наука о движении жидкости была уже достаточно хорошо развита, и в продаже имелось множество расходомеров: трубки Вентури [158], трубки Пито [209], расходомеры объемного типа [181], турбинные расходомеры [143] и т.д. Но при этом эффективность расходомеров была невысока без точных средств измерения сигнала и/или интегрирующего механизма.

В первой половине XX века основными направлениями развития были следующие: разработка первичных преобразователей, усовершенствование конструкций, внедрение расходомеров для различных сфер применения, расширение теоретических знаний о динамике жидкости, стандартизация.

Появление трубки Вентури в конце XIX века ускорило разработку приборов, способных измерять создаваемый ими перепад давления.

Большинство из них были основаны на принципе ртутной U-образной трубки с чугунным поплавком и сальниковым шпинделем для привода механизмов индикации и записи. Когда разность давлений была слишком мала, для точного измерения с помощью ртутной U-образной трубки использовалась вода. В дальнейшем стали применять и масло [182]. (Рисунок 11).

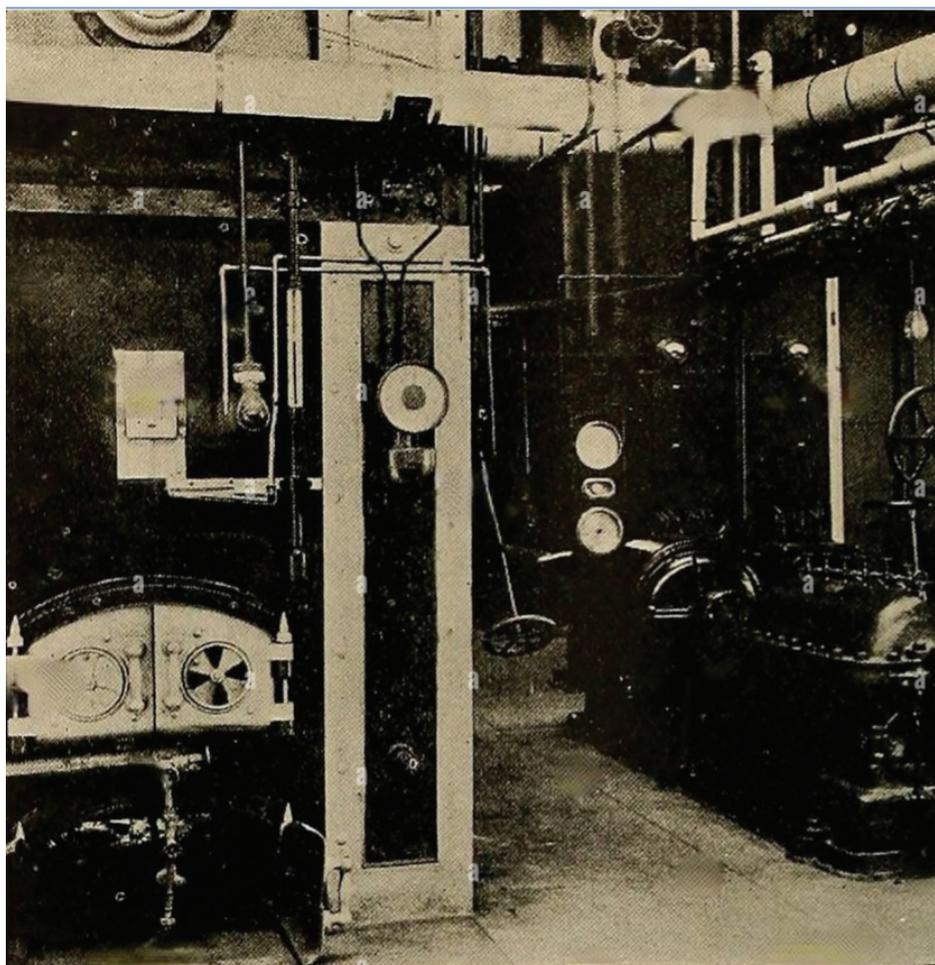


Рисунок 11 – Расходомер Вентури, использующий ртуть (1910)

Перед разработчиками приборов в первые годы XX века стояли следующие проблемы:

- в расходомерах, использующих перепад давления, расход изменялся прямо пропорционально квадратному корню разности давлений. Это создавало некоторые сложности. Было опробовано несколько методов преобразования квадратного корня, включая формирование ртутных камер и включение кулачков или рычагов в механическую передачу поплавка на ручку или

указатель. Многие из этих решений исключили определение квадратного корня, но, предположительно, имели низкую точность;

- определение суммарного расхода. Для этого использовались часы с высокой точностью, но они были крайне массивными;

- компенсация влияний давления и температуры. По мере увеличения требований к более высокой точности было изобретено множество механизмов, которые представляли собой простые механические компьютеры, способные складывать, вычитать, умножать, делить и извлекать квадратные корни. Согласование этих механизмов было квалифицированной работой;

- размер и стоимость. Хотя в то время не поднималась проблема влияния ртути на здоровье человека, была некоторая озабоченность размером и весом огромных объемов ртути, необходимых для расходомеров, и опасение, что ртуть, которая собиралась в карманах людей, растворяла золотые соверены, выплачиваемые в качестве заработной платы. Остро требовался альтернативный, более дешевый, меньший по размеру и легкий подход к созданию расходомеров;

- передача данных. При использовании труб Вентури существовала задача передачи информации об измерении от насосных станций или резервуаров в офис инженера по водоснабжению. Простые электрические потенциометры были доступны примерно с 1910 года, за которыми последовали более точные системы телеметрии на большие расстояния, использующие импульсную систему переменной длительности. Одним из интересных достижений в конце 1920-х годов был «говорящий» передатчик, состоящий из граммофонной пластинки с большим количеством концентрических канавок, на каждой из которых отпечатан человеческий голос, произносящий сообщение, соответствующее положению поплавка, которое было связано с тонармом. Затем голос передавался по телеграфу.

В период 1900-1950 годов происходило умеренное усовершенствование механической конструкции приемных приборов, однако к концу этого периода точность расходомера все еще находилась в районе 1-2%, не смотря на то, что

приборы стали меньше, дешевле и могли решать более широкий спектр задач по измерению расхода [182].

О влиянии формы сопла (конфузоров и диффузоров) на расход было известно еще древних времен, однако теоретические основы начали разрабатываться только в середине XVII века. Один из первых патентов на формы сопел был патент, выданный Максу Гере в 1896 году. У предложенного сопла были края, закругленные, как с верхней, так и с нижней сторон, а расход рассчитывался по формуле Навье, разработанной в 1850 году. Использование закругленных краев не было эффективно, но Максу Гере смог организовать продажу сопел в 1909 году под названием «Sarco Meter».

Следующим примечательным историческим событием стали эксперименты, проведенные Т.Р. Веймутом в 1903 году с острыми, квадратными по краям, тонкими пластинчатыми отверстиями для измерения больших объемов природного газа. Его напорные краны находились на один дюйм выше и ниже по течению от торцов отверстия, которое позже стало стандартом США. За этим последовали опубликованные данные Е.О. Хикштейна, основанные на напорных отводах на 2,5 диаметрах труб выше по течению и 8 диаметрах труб ниже по течению. В 1916 году Х. Джадд предложил использовать краны с *vena contracta* («вена контракта», то есть точка в потоке жидкости, где диаметр потока наименьший, а скорость жидкости максимальна при выходе из сопла), а также впервые упомянул о конструкции эксцентрических и сегментарных отверстий в 1917 году (Рисунок 12). Последние были запатентованы компанией Bailey Meter [134].

Дж. Л. Ходжсон также разработал множество других типов сопел в период 1909-1924 годов и сформировал целый ряд профилей сопел для различных значений отношения диаметров и для широкого диапазона числа Рейнольдса.

Основные достижения в области усовершенствования первичных преобразователей, внесенные за 1900-1950 гг., включали в себя установление

коэффициентов расхода, увеличение диапазона измерений и разработку модификаций для конкретных применений.

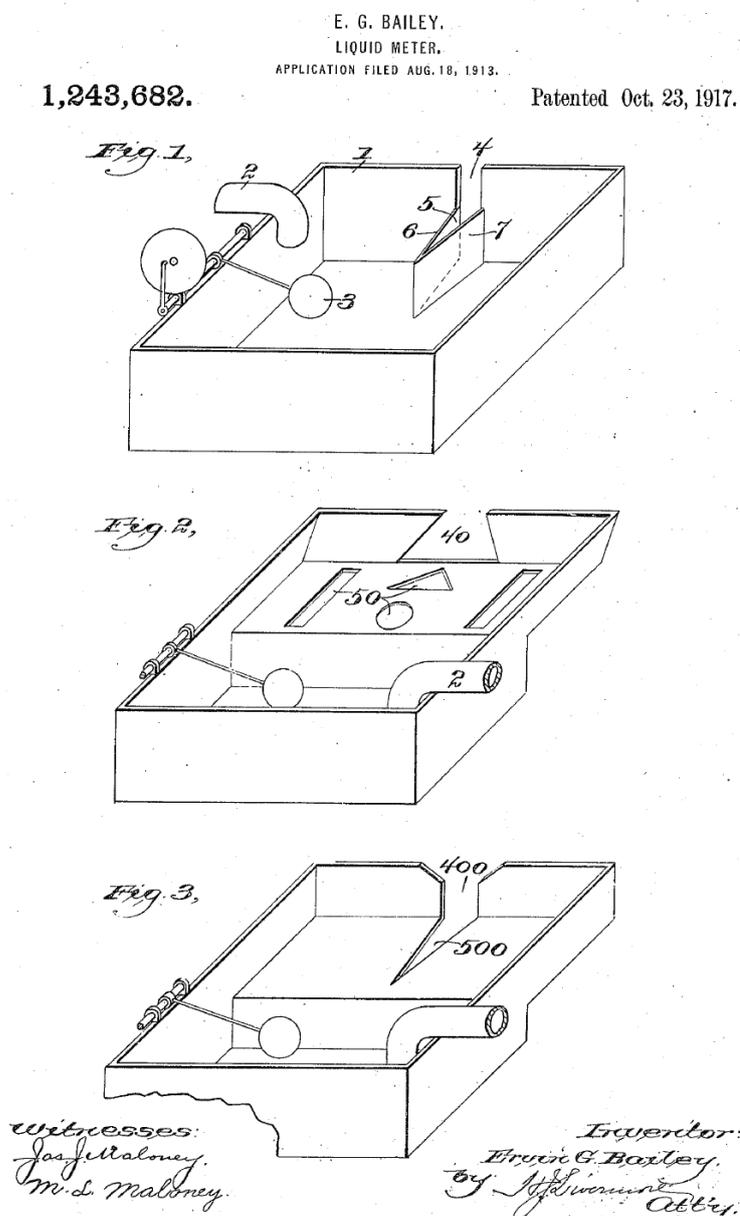


Рисунок 12 – Запатентованное Е.Г. Бейлей устройство для измерения расхода с различными отверстиями

Клеменс Гершель в своей разработке трубки Вентури хорошо понимал, что длинный конфузур, вероятно, не нужен, но именно Дж. Л. Ходжсон довел идею до коммерческого завершения в своем проекте «Orivent» в 1912 году, который можно было рассматривать как сопло с конусом для восстановления

потока. Его основные достоинства заключались в уменьшении размеров и стоимости конструкции.

Исследования сопел для измерения расхода восходят к работе Фруда в 1847 году. Он экспериментировал с возвращающимся мундштуком трубки Борда. К 1928 году проточное сопло стало доминирующим элементом дифференциальных устройств. В 1930 году Германия стандартизировала короткую форму проточного сопла, и в 1934 году ASME начала программу исследований коэффициентов проточного сопла.

Дж. Л. Ходжсон также исследовал проблему пульсации потока. Он изучал теоретические аспекты влияния пульсаций на точность измерителя и разработал критерий, который носит его имя – критерий Ходжсона.

Отдельной проблемой было измерение расхода высоковязких жидкостей, и в связи с этим было предложено множество модификаций профилей сопел. Одним из ранних примеров было сопло П.Л. Кента, представленное в 1930 году. Сопло имеет короткий конический вход и более короткую параллельную часть, углы и длины которых изменяются в зависимости от соотношения площадей. Другими решениями для измерения расхода в области малых значений числа Рейнольдса, были сопла Витте 1930 года (двойной скос), Е. Шмидта 1931 года (полукруг), Н.В. Бека 1936 года (четверть круга) и Д. Бренда 1953 года (четверть круга).

Растущее использование пара для производства электроэнергии и технологических процессов потребовало точного метода измерения общего потребления. Отверстие с квадратным краем хорошо зарекомендовало себя для измерения расхода пара, но стоимость сопел и фитингов, а также приемного прибора и интегратора сделали это решение дорогостоящим для небольших паропроводов. Дж. Л. Ходжсон решил эту проблему с помощью поворотного счетчика шунтирующего типа, который он разработал в 1923 году. Он состоял из турбины, приводимой в движение паровыми струями, падающими на нее из двух симметрично расположенных сопел. Турбина была шунтирована через отверстие, которое пропускало большую часть пара. Скорость турбины

поддерживалась низкой и находилась в линейной зависимости от расхода за счет крепления демпфирующей лопасти, погруженной в воду, конденсированную из пара [182].

Начиная с 1950-х годов начали появляться новые технологии и материалы, которые использовались, в том числе, и при измерении расхода. Также появились новые фундаментальные исследования в области динамики жидкости. Дополнительным импульсом стало внедрение микропроцессорной электроники. В совокупности это сильно стимулировало развитие новых методов и средств измерения расхода.

Рассмотрим по отдельности развитие методов измерения расхода, использующих различные физические принципы.

1.2.1 Электромагнитные расходомеры

Историю электромагнитных методов измерения относят к Майклу Фарадею, который заложил теоретические основы для электромагнитных расходомеров [102], и Уильяму Хайду Волластону, который первый их успешно применил в 1851 г. [104]

Однако первый патент в данной области появился в 1917 году, когда Смит и Слепиан запатентовали электромагнитный метод измерения скорости судна. В 1930 году Э. Дж. Уильямс применил этот принцип для измерения скорости потока в трубе, а в 1932 году Фабр, а позже Колин сообщили об измерении скорости пульсирующего кровотока. Первый коммерческий расходомер электромагнитного излучения был разработан в 1952 году в Голландии компанией Tobimeter и получил название «Tobiflux». Затем компания Foxboro из США приобрела продукт компании, усовершенствовала его, и в 1954 году стала продавать их в США. В течение следующих десяти лет большинство ведущих компаний-производителей расходомеров в США, Европе и Японии разработали конструкции, основанные на подаче переменного тока на обмотку возбуждения [182].

Джон Шерклифф провел полный теоретический анализ работы электромагнитного расходомера и в 1962 году издал об этом книгу, которая стала классической [114]. В своей работе он предложил концепцию весовой функции для длинных однородных полей, которая объяснила влияние на точность асимметричных и несимметричных профилей потока через расходомер. Также он впервые разработал теорию влияния конечных длин магнитного поля и изоляции стенки трубы. В результате этой теоретической работы производители расходомеров смогли уменьшить общую длину своих средств измерения и за счет применения неоднородных полей уменьшить некоторые эффекты изменения профилей скорости. Работа над неоднородными полями была предпринята Т. Руммелем и Э. Кетельсоном, которые получили полуэмпирическое решение, но не завершили теоретическое решение. Завершенное теоретическое решение было выполнено М.К. Бевиром в 1968 году.

К 1970 году электромагнитный расходомер стал широко распространенным устройством для измерения расхода электропроводящих жидкостей из-за его большого линейного диапазона расхода и доступности в размерах от 5 мм до 2500 мм.

1.2.2 Турбинные расходомеры

Современная форма турбинного расходомера с датчиком отсчета известна с 1938 года. Расходомер был разработан в США под руководством Дэвида Поттера для измерения расхода авиационного и ракетного топлива. В турбинном расходомере скорость или объем протекшей жидкости определяется по значению частоты вращения турбины (частоты импульсов).

Для различных отраслей промышленности актуально определять массовый расход, и в связи с чем было предпринято много попыток разработать массовый турбинный расходомер. Одна из первых попыток была предпринята компанией Potter Aeronautical Company в 1959 году, когда она запатентовала двухроторную турбину, в которой два ротора с лопастями были упруго

соединены друг с другом, но сконструированную таким образом, что один ротор при вращении имел сдвиг относительно другого (Рисунок 13). Разница во времени между импульсами двух роторов определяло значение массового расхода.

В 1960 году был выпущен турбинный расходомер для авиационной отрасли, который имел два свободно вращающихся ротора, что позволяло компенсировать трение подшипников.

В 1972 году был представлен новый турбинный расходомер «Hoverflo». Он был без подшипника и поддерживался в среде гидродинамическими силами.

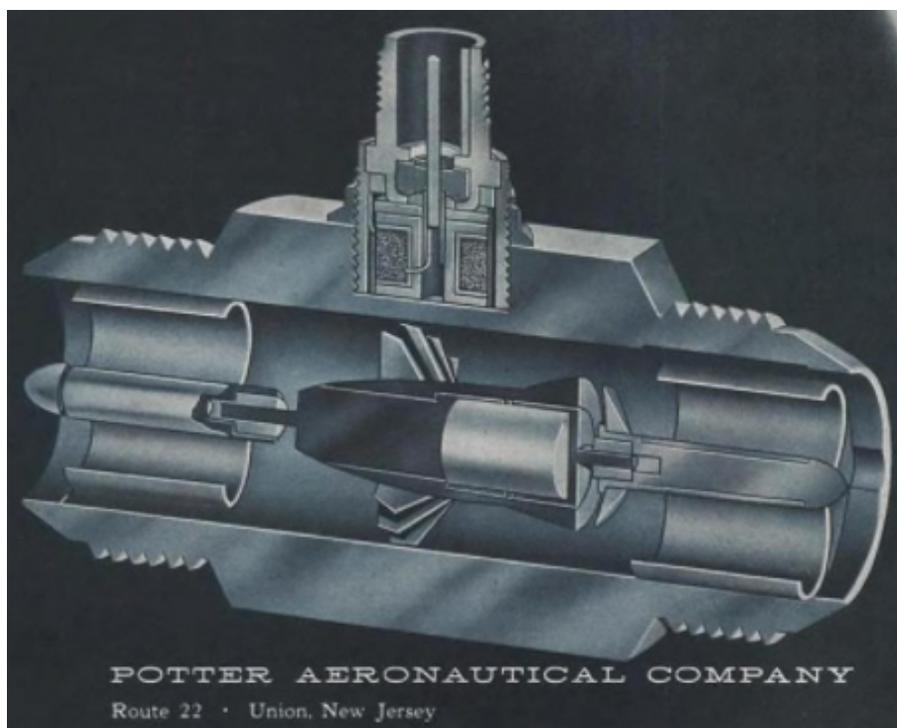


Рисунок 13 – Расходомер «Pottermeter Д. Поттера (1959 г.)

А в 1975 году был представлен другой турбинный расходомер, который представлял собой небольшую смещенную турбину, соединенную через проходное отверстие [182].

1.2.3 Вихревые расходомеры

Герман Людвиг Фердинанд фон Гельмгольц (1821 – 1894) в 1858 году разработал основы теории вращения жидкости и вихревого движения [140].

На основе данных исследований Уильям Томсон, также известный как лорд Кельвин (1824 – 1907), в 1868 году разработал теорию о циркуляции жидкости, ныне известную как Теорема Кельвина [109]. В 1871 году он также поставил и решил задачу о неустойчивости потока. Рассмотренный тип неустойчивости был назван в честь этих ученых – неустойчивость Кельвина-Гельмгольца. Стоит отметить, что Кельвин в своих исследованиях предсказывал наличие ламинарного и турбулентного потока еще до работ Осборна Рейнольдса в 1883 году, который разработал известный критерий, названный по его фамилии [57].

Винченц Строугал (более распространено написание имени и фамилии как Винсенс Струхаль, 1850 – 1922) в 1878 году провел опыты по изучению генерации звука при обдувании цилиндрических тел потоком воздуха [212]. Позже Джон Уильям Стретт, более известный как лорд Рэлей, ввел безразмерную зависимость – критерий подобия нестационарных течений жидкостей и газов. Данный критерий был назван в честь Струхала [107].

Теодор фон Карман (1881 – 1963), который был учеником другого известного ученого – Людвига Прандтля (1875-1953), теоретически изучал обтекание цилиндра несжимаемой жидкостью [151]. Получающиеся при этом цепочки вихрей названы дорожкой Кармана в его честь. Впоследствии в 1954 году канадский физик и инженер Анатоли Рошко (1923 – 2017) исследовал возможности измерения расхода с использованием принципа вихревого рассеяния [201]. Первым успешным коммерческим вихревым расходомером было изобретение Алана Родели, который вместе с Д.Ф. Уайтом в 1968 году основал компанию Eastech для разработки, производства и реализации данного расходомера [182].

Параллельно с разработкой упомянутого вихревого расходомера было создано несколько расходомеров, работающих на различных принципах гидродинамической неустойчивости. Одним из них был вихревой расходомер, разработанный А. Родели в 1965 году во время его работы в American Standard. Устройство было лицензировано фирмой «Fischer and Porter» и использовалось

для измерения расхода газа. Другой принцип, а именно генерирование обратной связи, зависящий от эффекта Коанды, был разработан компанией Moore Products, которая выпустила расходомер в 1972 году [45].

1.2.4 Ультразвуковые расходомеры

Идея измерения скорости звука в движущейся среде впервые начала обсуждаться в 1920-е годы. Однако как и в случае со многими другими принципами измерения расхода практическая реализация отставала из-за отсутствия необходимой материальной базы.

Одна из реализаций ультразвуковых расходомеров использует измерение времени прохождения волн при прямом и обратном направлении потока. Первым устройством, который использовал данный принцип, был расходомер Singaround компании SIRA, разработанный в 1959 году.

В период 1960-1970 годов было запатентовано большое количество различных вариантов исполнения ультразвуковых расходомеров, и в 1970-1980-х годах они стали доступны на рынке.

Дополнительным стимулом для развития ультразвуковых расходомеров стал факт, что ультразвуковые преобразователи могут быть закреплены снаружи труб вместо того, чтобы находиться в прямом контакте с жидкостью. Данная реализация расходомеров стала активно реализовываться в конце 1960-х и начале 1970-х годов после понимания, что в их работе можно использовать эффект Доплера – явление изменения частоты колебаний движущихся источников.

Разновидностью ультразвуковых расходомеров стали корреляционные расходомеры. Недостатком предыдущих типов был факт, что в различных сечениях потока жидкость движется с различной скоростью, поэтому мгновенные измерения зависели от профиля скоростей. В корреляционных расходомерах происходит запоминание образа потока контролируемой среды в заданном сечении трубопровода и его последующее распознавание в другом сечении трубы, расположенного на некотором расстоянии от первого. Теория

взаимной корреляции и статистические методы анализа случайных данных появились примерно в 1938 году, но отсутствие цифровых вычислений сделало применение практически невозможным. Одним из первых пионеров в области измерения расхода данным способом был М. Бек из Брэдфордского университета. Профессор М. Бек описал этот новый метод измерения расхода в своей докторской диссертации в 1969 году. Параллельная линия исследований и разработок была начата в Политехническом институте Тиссайда Джейм Култхардом. Появление недорогих и мощных микропроцессоров примерно в 1980 году ему позволило разработать коммерческий проект в 1981 году [182].

1.2.5 Расходомеры переменного перепада давления

Некоторые более ранние работы Н. Натана показали, что трубка Вентури, изготовленная из двух конических редукторов без горловины, обеспечивает более высокий, чем ожидалось, перепад давления при заданном расходе. Х. Е. Далл изучил критические параметры для аналогичного устройства и нашел комбинации, которые обеспечивали восстановление высокого давления с коэффициентами разряда, достаточно постоянными, чтобы конкурировать с обычной трубкой Вентури. Новое устройство, получившее название Трубка Далла (Рисунок 14), которое было представлено в 1951 году [45]. Оно было дешевле в изготовлении, легче и компактнее, и вскоре получило широкое распространение [147].

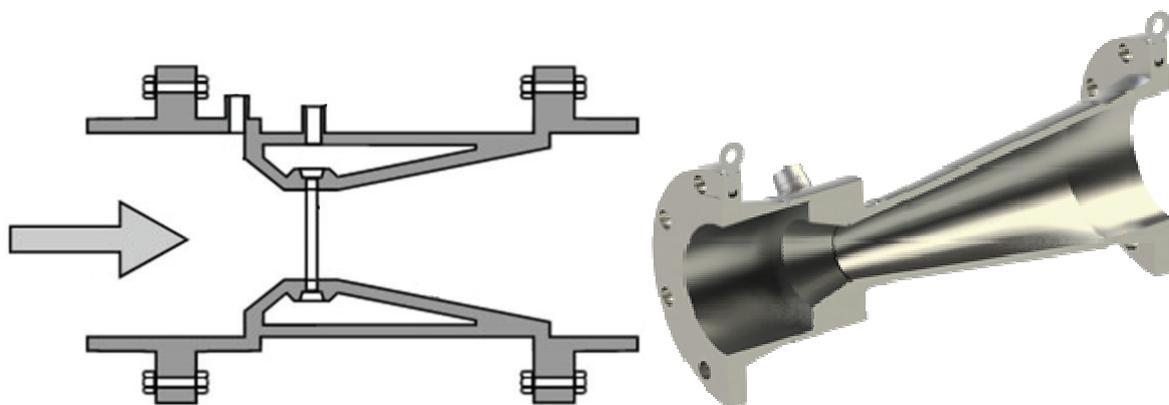


Рисунок 14 – Расходомер с трубкой Х.Е. Далла

Многие другие вариации трубки Вентури были разработаны в 1950-1960-е годы. В частности, клиновой расходомер (Рисунок 15), предложенный фирмой Taylor Instrument Company в 1965 году, а также расходомер с V-образным конусом (Рисунок 16), представленный компанией Ametec в октябре 1985 года.



Рисунок 15 – Клиновой расходомер

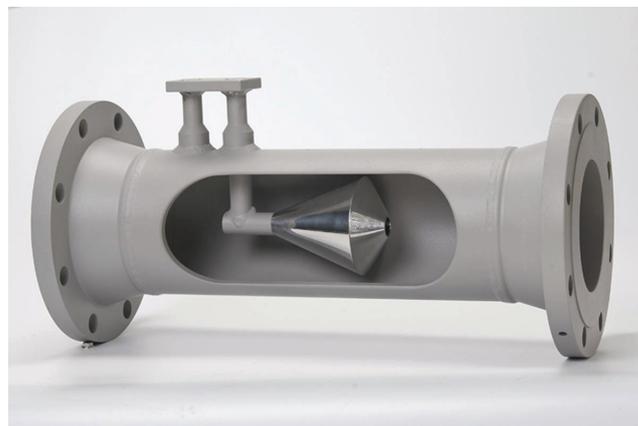


Рисунок 16 – Расходомер с V-образным конусом

Проблема, связанная с большинством расходомеров, использующих переменный перепад давления, заключалась в квадратичной зависимости расхода и перепада давления. Одно из решений этой проблемы было предложено в 1975 году Р. Маурером. Он разработал цифровой расходомер жидкости V-Delta-P, в котором измерялась скорость центробежного насоса, необходимая для обеспечения перепада давления, равного и противоположного тому, который создается отверстием. Стоит отметить, что подобная идея уже использовалась в расходомере Centrimax, разработанном М. Э. Лидсом и Э. Ф. Нортрупом в 1930 г.

Другое решение данной проблемы расходомеров было разработано К. Уильямсом и Д. Тернером. В их предложении соотношение площади отверстий менялось за счет конуса, управляемого пружиной. Данный расходомер, известный как Gilflo, был представлен в 1969 году компанией Gervase Instruments, и стал очень распространенным средством измерения для различных сред (Рисунок 17).

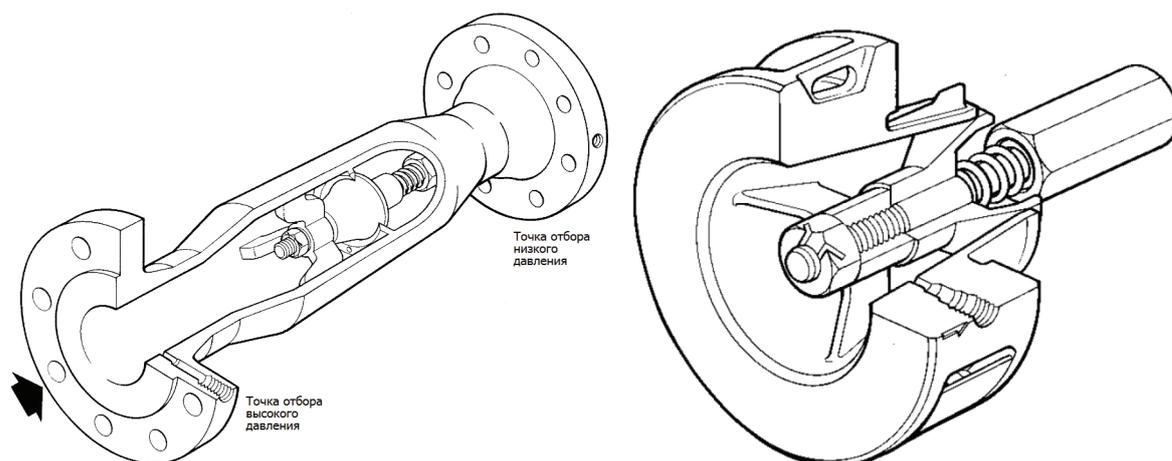


Рисунок 17 – Расходомер Gilflo

Одним из других подходов к решению упомянутой проблемы является разработка взаимосвязанной системы с несколькими соплами Пито, которая обеспечивала средневзвешенную разницу давлений. Первым решением был расходомер Annubar компании Emerson Process Management / Rosemount в 1968 году (Рисунок 18) [195]. В России такой прибор также известен как расходомер с осредняющей напорной трубкой.

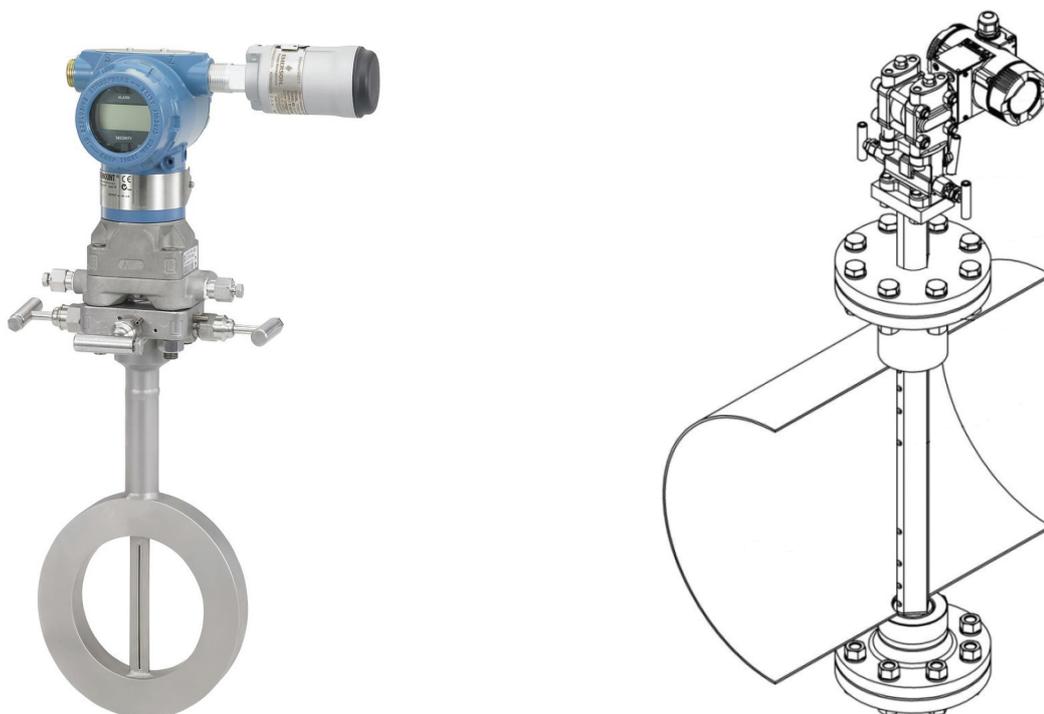


Рисунок 18 – Расходомер Annubar

1.2.6 Измерение массового расхода

Этот тип измерений начал приобретать большое значение в начале XX века, особенно для измерения расхода воздуха и газа. При измерении данных сред необходимо дополнительно учитывать влияние давления и температуры. Одна из первых таких систем была разработана Дж. Л. Ходжсоном для измерения расхода воздуха на рудниках Рэнд в Южной Африке в 1910 году. Эта установка включала в себя квадратные краевые отверстия, трубки Вентури, механизмы компенсации давления, измерители затвора и работу с соплами критического расхода для калибровки.

Вычисление массового расхода по напору, давлению и температуре был основным методом до 1940-х годов. Для низких скоростей газов постоянного состава было обнаружено, что использование контроля теплопередачи обеспечивает умеренную точность определения массового расхода, и эти приборы, ныне известные как тепловые расходомеры, стали доступны примерно в 1955 году (Рисунок 19) [53].

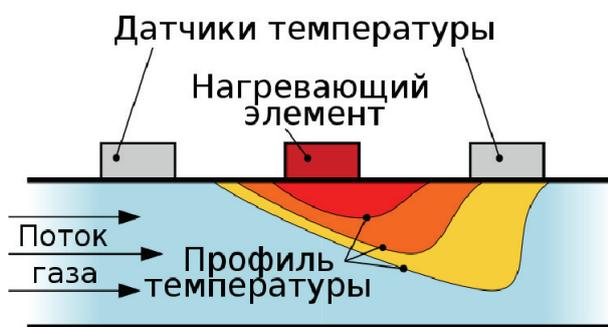


Рисунок 19 – Принцип работы теплового калориметрического расходомера

В 1941 году У.Т. ван Дейком был предложен расходомер, использующий эффект Магнуса. Он далее был усовершенствован С.М. Теннантом и Дж. Р. Тернером в 1950 году. Конструкторское воплощение приписывается Д. Бранду и Л.А. Гинзелю в 1951 году. Расходомер состоял из вращающегося цилиндра с постоянной скоростью в расширенном проточном канале, в котором поток

жидкости проходил в обе стороны вокруг него. Массовый расход измерялся как прямая функция перепада давления между средними точками двух каналов.

Важный этап в измерении массового расхода начался с разработки расходомеров Кориолисова типа в начале 1950-х годов [186]. У.Т. Ли и С.И. Лии, профессора Massachusetts Institute of Technology в 1952 году на конференции ASME представили расходомеры Кориолиса [161], а год спустя был разработан массовый расходомер GE, разработанный В.А. Орландо и Ф.Б. Дженнингсом. Принцип Кориолиса был применен и компанией Micromotion к новому расходомеру, который был представлен на рынке в 1979 году. В то время как У.Т. Ли и С.И. Лии использовали вращающиеся трубки, приводимые в движение двигателем с постоянной скоростью, расходомер Micromotion использовал вибрирующую гибкую U-образную трубку.

1.2.7 Меточные расходомеры

Использование различных методов оценки скорости и расхода потока можно проследить до 1860 года. В 1882 году д'Ориа предложил метод измерения скорости водных потоков, позволяющий небольшим твердым телам с плотностью, чуть превышающей плотность воды, падать с постоянной скоростью с поверхности на дно. Измеряя время погружения тела и горизонтальный дрейф, оценивалась средняя скорость потока. А. Хоффер в 1913 году и Н. Мияги в 1929 году описали аналогичную технику, но использовали пузырьки воздуха диаметром около 2,5 мм, которые всплывали на поверхность. В США Джей Грот разработал свою химико-гидрометрическую методику для тестирования гидроэлектрических генераторов и сообщил о результатах в 1916 году [182].

Примесный метод измерения скорости, то есть с использованием соли, был введен С.М. Алленом в 1922 году. Измерения были проведены Е.А. Спенсером на трубопроводе диаметром 6 футов в 1958 году на электростанции Finlarig с использованием метода разбавления соли. На основании проведенных

исследований был подготовлен стандарта BSI и IEC для крупномасштабных измерений расхода. Примерно с 1950 по 1970 год появились и другие методы, использующие иные виды меток (ионизационные, тепловые, оптические, ядерно-магнитно-резонансные) [182].

До 1960 года большинство меточных методов включали ввод химического вещества, но затем появились нехимические метки: помечались ядра водорода или фтора, присутствующие в текущей жидкости, приводя их в резонанс. Это было достигнуто путем пропускания жидкости через постоянное магнитное поле, которое поляризует ядра, а затем подвергает их воздействию высокочастотного поля, способного привести их в резонансное состояние [53].

1.3 Современные методы и средства измерения расхода нефти и нефтепродуктов в потоке

В системе магистрального трубопроводного транспорта нефти в России (СССР) до 1975 г. применялся учет нефти и нефтепродуктов статическим методом, иначе говоря, измерением уровня разлива в резервуаре. После чего начался переход на учет количества нефти и нефтепродуктов динамическими методами.

В Приказе-Поставновлении Госстандарта СССР Миннефтепрома и Миннефтехимпрома от 8 июня 1975 г. в системах нефтедобычи, нефтепроводного транспорта и нефтепереработки для учета принимаемой и сдаваемой нефти было предусмотрено закупить по импорту узлы учета нефти, оснащенные измерительными линиями с турбинными преобразователями расхода и блоками контроля качества нефти, и смонтировать их на пунктах приема-сдачи нефти. Этот Приказ-Поставление имел огромное значение в совершенствовании учета нефти.

Управление Урал-Сибирскими магистральными нефтепроводами вело монтаж узлов учета на пунктах сдачи нефти на НПЗ и для учета нефти между смежными Управлениями объединений «Башнефть», «Пермнефть» – на

нефтепромыслах для учета сдаваемой нефти в систему магистральных нефтепроводов. Практически к 1982 г. переход на товарно-коммерческие операции при приеме и сдаче нефти с помощью узлов учета нефти был завершен.

При этом в первых проектах узлов учета нефти не всегда было предусмотрено оснащение их стационарными трубопоршневыми поверочными установками (ТПУ). Нормативными документами тогда допускалась поверка турбинных преобразователей расхода с демонтажом их от измерительных линий, с выводов их на сторону к месту расположения стационарной ТПУ.

Впоследствии было доказано, что при этом не обеспечивается идентификация гидродинамических режимов течения нефти при условиях поверки и в рабочих условиях, поэтому градуировочные коэффициенты определяются неверно, что приводило к большим погрешностям при учете нефти. Поэтому стали срочно закупаться стационарные ТПУ из Югославии, Венгрии, фирмы «Бопп и Рейтер» из Германии для оснащения всех узлов учета нефти. Всесоюзное объединение «Союзнефтеавтоматика» освоило производство ТПУ «Сапфир-500».

Для технического обслуживания узлов учета нефти в составе ВО «Союзнефтеавтоматика» был создан трест «Спецнефтеметрология».

Вскоре на всех российских (советских трубопроводах) начало применяться система измерений количества и качества нефти (Рисунок 20) – система, которая позволяет автоматизированно определять расход нефти в потоке, а также ряд других показателей качества нефти, о которых будет упомянуто далее.

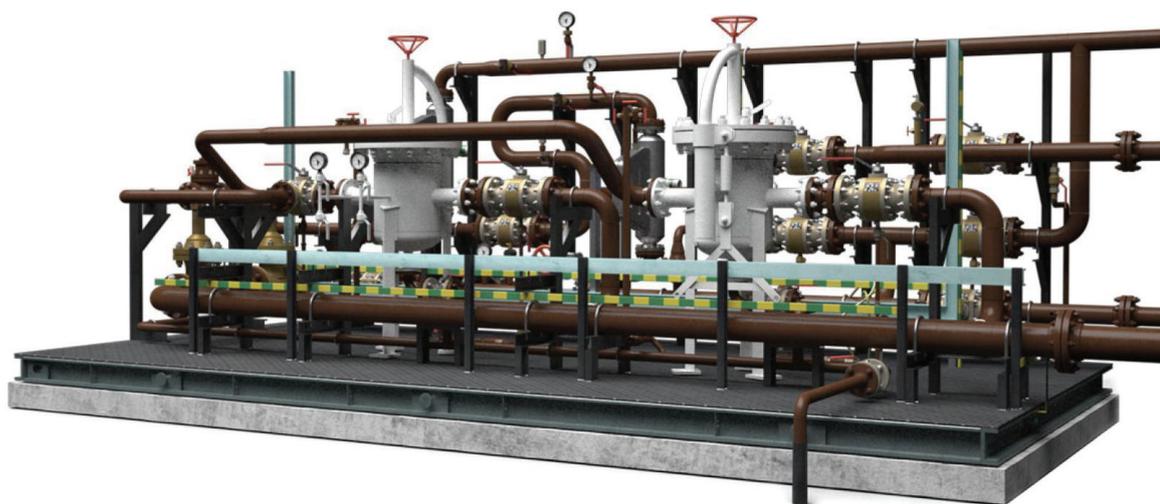


Рисунок 20 – Система измерений количества и качества нефти

В настоящее время на практике получили распространение турбинные и ультразвуковые расходомеры для измерения количества нефти в потоке, поскольку они сочетают между собой оптимальное соотношение между погрешностью измерений, компактностью и стоимостью (Таблица 1).

Однако повышается актуальность усовершенствования и существующих методов и средств, поскольку в нефтегазовой отрасли встает задача повышения точности измерений учетных операций.

Таблица 1 –Современные методы и средства измерения расхода нефти и нефтепродуктов в потоке

Вид счетчика	Погрешность	Недостатки	Достоинства
1	2	3	4
Турбинный	0,15%	Зависимость показаний от вязкости измеряемой среды, изнашивание опор	Простота конструкции, надежность, высокая чувствительность, оптимальное сочетание цены и качества

1	2	3	4
Ультразвуковой	0,15%	Вероятность ошибки работы при выходе из строя датчиков, ревербационные погрешности, методические погрешности	Высокая надежность, нечувствительность к вибрациям, экономичность обслуживания
С овальными шестернями	0,25%	Высокие потери давления, резкое увеличение погрешности при изменении вязкости	Отсутствие требований к прямолинейным участкам, легкий вес и компактность, низкие затраты на техобслуживание и ремонт
Вихревой	0,5%	Нарушение работы из-за акустических и вибрационных помех, значительная потеря давления, непригодность при малых скоростях	Простота и надежность, независимость измерений от температуры и давления, отсутствие необходимости обслуживания при эксплуатации
С переменным давлением	0,5%	Необходимость достаточно длинных прямых участков трубопровода, небольшой диапазон измерений	Малая потеря давления (для сопел Вентури), обладают унифицированными и взаимозаменяемыми элементами, возможность получения наименьших погрешностей

Выводы по главе 1

1. Теория измерения расхода жидкости начала зарождаться в конце XVIII века. Но уже в XIX веке были разработаны ключевые методы и средства определения количества жидкости: трубки Вентури, трубки Пито, расходомеры объемного типа, турбинные расходомеры. В период 1850-1900 годов было выдано больше патентов на изобретения, касающиеся измерения расхода жидкости, чем на любую другую сопоставимую отдельную область техники. Поэтому изучение основных этапов развития методов и средств измерения расхода жидкости является крайне важным с точки зрения истории науки и техники.

2. В течение XX века произошло значительное развитие, как теории, так и практических средств для измерения расхода жидкости: от простых методов, использующие гидравлические и принципы, такие как трубки Вентури, трубки Пито, расходомеры объемного типа, турбинные расходомеры, до методов, использующих сложные подходы из других областей физики. Особенность развития измерения расхода жидкости по сравнению с другими техническими направлениями заключается в том, что теоретические достижения в этой области практически сразу же получали свое практическое воплощение.

Глава 2

РАЗВИТИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ КАЧЕСТВА НЕФТИ

2.1 Развитие исследований по изучению свойств сырой нефти в XIX веке

На сегодняшний день нефть является важнейшим мировым энергоресурсом, но подробное знакомство с ней начало происходить относительно недавно – около 200 лет назад.

До середины XIX века в качестве основного сырья для осветительных приборов использовался жир кашалота. С каждым годом его требовалось все больше, и возникла необходимость в его замене на более дешевое и доступное сырье.

В 1840-х годах Абрахам Геснер (1797–1864) (Рисунок 21) начал эксперименты с углеводородами. Он смог разработать метод извлечения нефти и газа из битуминозных веществ, используя в качестве сырья битум из Пич-Лейк (Асфальтовое озеро, расположено на острове Тринидад) (Рисунок 22), который он собрал во время перевозки лошадей через Атлантику. Также А. Геснер заключил, что из одной тонны битума Тринидада можно получить только 42 галлона нефти, что делало процесс извлечение очень дорогим. Перенеся свои эксперименты с битума Тринидада на альбертит, А. Геснер обнаружил, что горящий жир, извлеченный из вещества, дает более яркое и чистое пламя по сравнению с лампами, использующими китовый или угольный жир. Проводя серию публичных лекций в Шарлоттауне в 1846 г., он, впервые публично продемонстрировал приготовление и использование нового лампового топлива. Он назвал свой продукт «кероселайн» от двух греческих слов: κηρός (воск) и λάδι (масло), но позднее название сократилось до «керосин» [222]. В 1859 году работало более 30 заводов по перегонке угля и других битуминозных материалов [155].

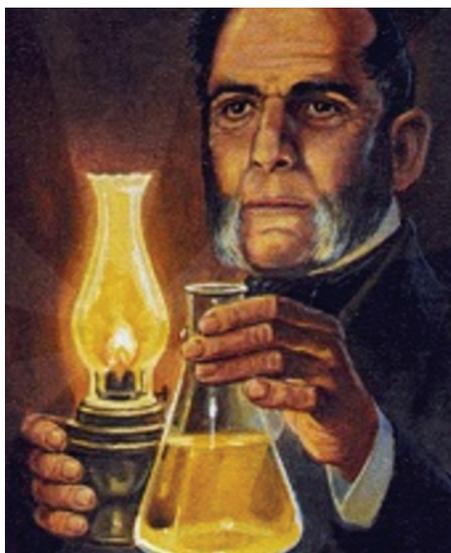


Рисунок 21 – Абрахам Геснер (1797 – 1864), изобретатель керосина



Рисунок 22 – Пич-Лейк (Pitch Lake) – смоляная яма, состоящая из смеси асфальта, песка и глины (остров Тринидад)

В 1833 году Бенджамин Силлиман-старший (1779–1864) (Рисунок 23), профессор Йельского колледжа, писал о посещении нефтяного месторождения в Нью-Йорке. В своем докладе он описал исследование, которое можно считать одним из первых работ в области изучения свойств нефти [208]: «Я часто перегонял нефть в стеклянной реторте, и нефтя, скапливающаяся в приемнике, имеет светло-соломенный цвет, гораздо легче, пахучее и горючее нефти; при первой перегонке в приемнике обычно остается немного воды, в самом низу нефтя; из нее легко декантировать, и вторая перегонка прекрасно годится для сохранения калия и натрия – цели, ради которой я ее перегонял. ...Нефть, оставшаяся после перегонки, густа, как смола; если дистилляцию затянуть, то остаток будет лишь вяло течь в реторте, а в холодную погоду он превращается в мягкое твердое вещество, сильно напоминающее мальту или природный асфальт».

Событием, окончательно определившим экономическую ценность нефти и показавшим, что для большинства целей она обладает преимуществом, стала работа, проведенная предпринимателем Джорджем Генри Бисселом, которого считают отцом американской нефтяной промышленности (Рисунок 24) [206].

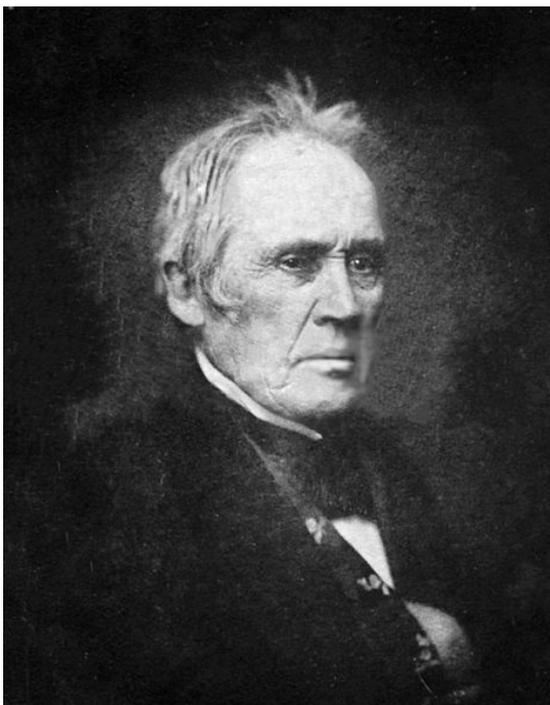


Рисунок 23 – Бенджамин Силлиман (1779–1864), американский химик



Рисунок 24 – Джордж Генри Бисселл (1821–1884)

В 1854 году профессор химии Бенджамин Силлиман-младший (1816–1885) (Рисунок 25) из Йельского университета выполнил анализ нефти, и его отчет [206] помог убедить инвесторов в полезности каменного масла, как источника сырья, превосходящего китовый и каменноугольный жиры в качестве осветительного средства. В своем отчете Б. Силлиман-младший указал, что «чтобы определить, какой продукт может быть получен из нефти, часть ее была подвергнута дробной дистилляции. Данный эксперимент был основан на убеждении, что сырой продукт содержит несколько различных масел, имеющих разные точки кипения». Используя стеклянный перегонный аппарат, он получил восемь фракций, последняя из которых имела конечную точку кипения 270°C . Для разделения использовалась сначала водяная баня, а затем баня на льняном масле. Плотность каждой фракции и ее структура были описаны весьма ограниченно. Например, «Продукт №3 имел слегка желтый оттенок, был абсолютно прозрачным и, по-видимому, таким же жидким, как и второй продукт, с таким же запахом. Продукт №6. Этот и два последующих

продукта были более насыщенного цвета и более плотными, чем предыдущие. Последний продукт по цвету и консистенции напоминал мед».

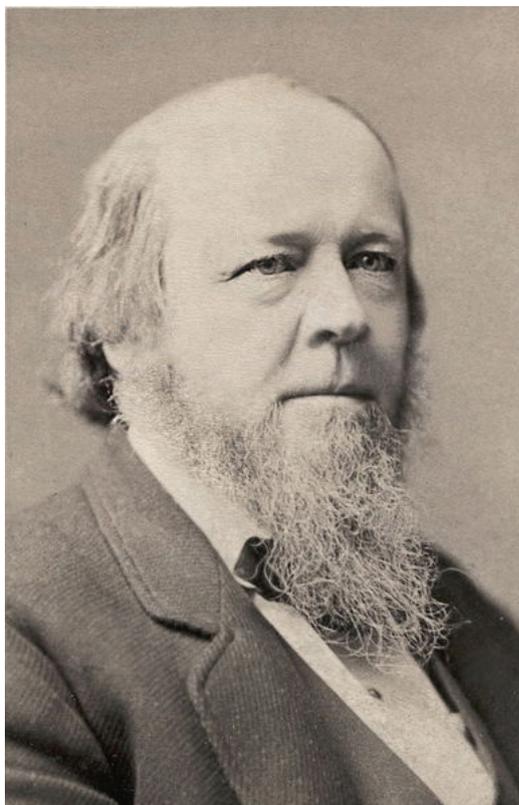


Рисунок 25 – Бенджамин Силлиман-младший (1816–1885)

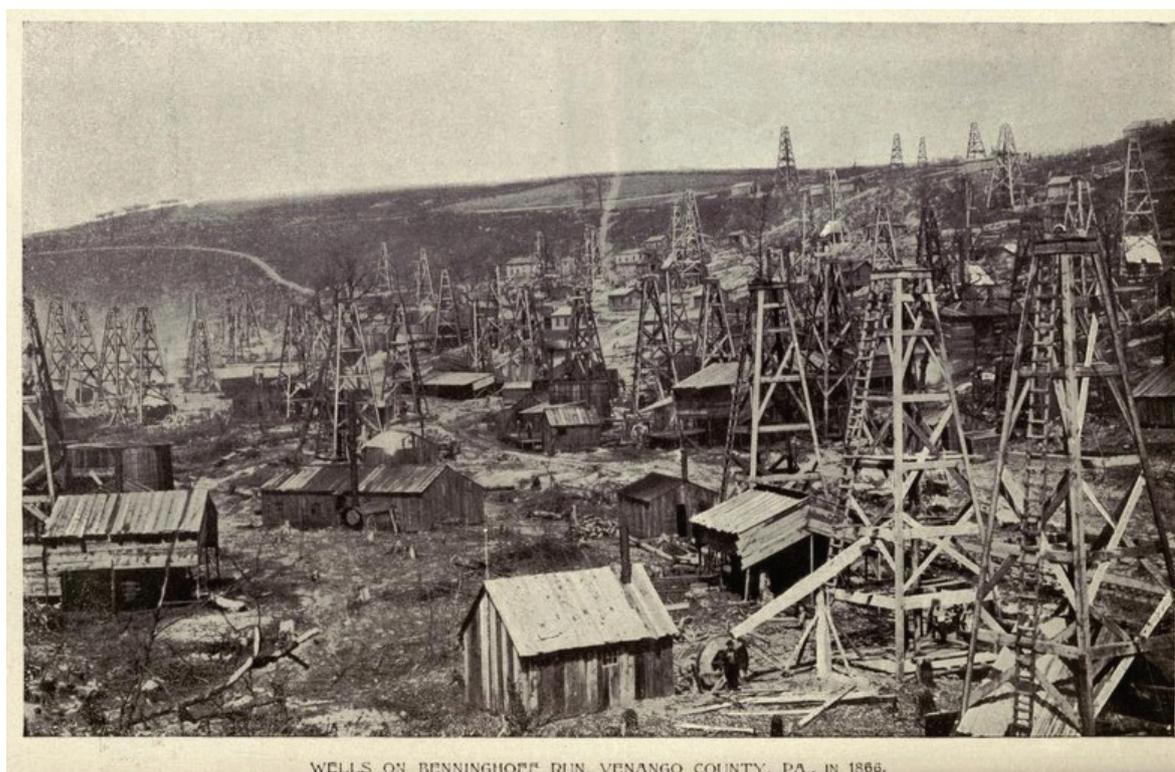
В отчете, обсуждая диапазон температур кипения каждого продукта, Б. Силлиман-младший отметил: «...делаем вывод, что каменное масло представляет собой смесь множества соединений, имеющих по сути один и тот же химический состав, но различающихся по плотности и температурам кипения, а также способных отделяться друг от друга при помощи строго регулируемого нагрева.» Это, безусловно, было самое дальновидное наблюдение, которое легло в основу современной фракционной дистилляции.

Поскольку для этой первой дистилляции было использовано менее половины сырья, Б. Силлиман-младший затем повторил процесс с медным дистиллятором (алембиком), используя в качестве топлива сухой орешник. Так ему удалось достичь конечной температуры около 400 °С. Так как это происходило при атмосферном давлении, то, безусловно, произошло растрескивание шихты. Он заметил это и задавался вопросом, следует ли

рассматривать эти масла как эдукты (то есть ранее существовавшие вещества, просто выделенные в процессе дистилляции) или же они образуются в результате теплового и химического изменения в процессе дистилляции. В заключение своего отчета Б. Силлиман-младший резюмировал, что из нефти путем дистилляции можно производить различные ценные продукты. В целом, работа, проделанная Б. Силлиман-младшим, легла в основу современного комплексного анализа нефти.

Стоит отметить, что на территории Российской Империи уровень исследований был сопоставим с зарубежными [24], и отечественные ученые имели хорошее представление о работах иностранных коллег. При этом терминология сформировалась не сразу, и использовались следующие термины: горное масло, нефтяное масло, нефть, горная смола.

На Западе в середине XIX началась «Нефтяная лихорадка», которая сильно стимулировала и исследования состава и свойств нефти (Рисунок 26).



WELLS ON BENNINGHOFF RUN, VENANGO COUNTY, PA., IN 1866.

Рисунок 26 – Нефтяная лихорадка в округе Венанго, штат Пенсильвания (1866 год)

Несмотря на то, что Б. Силлиман-младший признавал, что нефть представляет собой смесь различных соединений, ни он, ни другие в последующие годы не сделали особых усилий для разделения и описания отдельных соединений. Однако начиная с середины 1860-х годов Сайрус Мурс Уоррен выполнил ряд работ, связанных с выделением и определением характеристик соединений из нефти и каменноугольной смолы. Будучи успешным промышленником, он основал собственную частную лабораторию и часто докладывал о результатах своих исследований на заседаниях Американской академии искусств и наук в Бостоне, штат Массачусетс.

В центре внимания его исследований было получение чистых веществ из сложных смесей. В одной из своих ранних работ по дробной дистилляции Уоррен описывает использование змеевика (конденсатора) для контроля температуры дистиллята. Его инновация заключалась в использовании масляной бани для регулирования нагретого конденсатора, приспособивая его одновременно к высоким и низким температурам дистилляции [219]. Таким образом, оператор полностью и легко контролировал температуру выделяемых при дистилляции паров и, следовательно, мог охладить эти пары до самого низкого предела температуры, которую наиболее летучая часть способна выдержать, сохраняя свое парообразное состояние. Жидкости, образующиеся в результате конденсации менее летучих фракций, попадали обратно в реторту, а пары наиболее летучих фракций продолжали поступать в холодный конденсатор. Это позволило Уоррену перегнать верхние пары и добиться лучшего разделения компонентов. Уоррен использовал простую реторту, в которой температура постепенно повышалась без обратного потока. Дистилляты, полученные таким образом, имели широкий диапазон кипения и содержали множество соединений. Ни в одной из работ Уоррена нет ссылок на доклад профессора Силлимана о пенсильванском каменном масле, и, по всей видимости, не знал об использовании Силлиманом более простой дробной дистилляции [155].

Уоррен также выполнял ряд исследований по выделению чистых веществ из нефти, таких как бензол, толуол и ксилол [220]. Для каждого из них он определил процентное содержание углерода и водорода, температуру кипения, плотность и предложил формулу.

В 1868 г. Уоррен в других исследованиях [221] сообщил о летучих углеводородах, выделенных из пенсильванской нефти. Исследование он начал не с сырой нефти, а с определенных дистиллятов, полученных из нее в производственных масштабах. Опять же, используя фракционированную конденсацию, он разделил легкую и тяжелую нефть на ряд составляющих их соединений, определил их температуру кипения и удельный вес, а также предложил формулу для каждого из них.

Научная деятельность Уоррена не ограничивалась дистилляцией и разделением чистых соединений. Он также опубликовал работу по определению серы в органических соединениях [218]. Этот метод стал прародителем других методов сжигания в открытой трубе, разработанных в последующие годы для определения серы в нефти.

Некролог об Уоррене, написанный его другом и коллегой Ф. Х. Сторером, был опубликован в материалах Академии вскоре после его смерти в 1891 году [211]. В нем содержалась подробная информация об исследованиях нефти, проведенных Уорреном.

Стивен Фарнум Пекхам (1839–1918) был американским химиком, посвятившим большую часть своей карьеры изучению битума [120]. Важно отметить, что он рассматривал термин «битум» как собирательное название, под которым в науке известны все разновидности асфальта, мальты или минеральной смолы, нефти или минерального масла, нефти, бреа и т.д. [190]. Будучи признанным авторитетом в области битумов, он обладал знаниями и публикациями по широкому спектру нефтяных продуктов.

В своих «Заметках о происхождении битумов» в 1868 году Пекхам писал: «Мне кажется целесообразным использовать общий термин «битум» так, чтобы включать все жидкие или твердые минеральные углеводороды, растворимые в

бисульфите углерода...». Это широкое определение битума, включающее целый ряд веществ, разделяли и другие ученые. В частности Ортон в 1891 г. писал: «В развернутом виде эта цепочка состоит из пяти отдельных и делимых веществ: природного газа, нефти, минеральной смолы и асфальта. Вся группа, за исключением газообразной формы, известна как битумы».

С. Пекхам начал экспериментировать с битумами, будучи студентом Брауновского университета в 1859 году. Прервав работу из-за Гражданской войны, он снова взялся за работу в 1865 году, и она продолжалась почти непрерывно до 1909 г. [194]. Находясь в Южной Калифорнии, он изучал исторические, геологические и химические аспекты нефтяных ресурсов региона. Это было всего год спустя после публикации первого научного отчета о калифорнийской нефти, написанного Бенджамином Силлиманом-младшим [207]. Вернувшись на восток в 1867 году, он провел детальную перегонку нескольких образцов калифорнийской нефти в лаборатории С.М. Уоррена, однако использовал реторту собственной конструкции, а не Уоррена [191]. Эти исследования были направлены на определение выхода осветительных и смазочных масел, которые можно получить из исследованных им образцов. Пекхам опубликовал эти исследования как часть Геологического исследования штата [190].

В 1885 г. Пекхам написал подробную монографию «О производстве, технологии и использовании нефти и ее продуктов» [192]. Несмотря на то, что монография в значительной степени опиралась на работы многих других авторов, она, тем не менее, была самым полным трактатом по технологии добычи нефти, опубликованным в то время. Пекхам на анализе различных трудов смог установить, что нефть состоит из углерода и водорода, а также в некоторых случаях из незначительной доли азота, серы и кислорода. На то время это было значительным шагом в понимании химии нефти. Он также включил обширную библиографию по битуму и смежным темам, охватывающую период с 450 г. до н.э. по 1882 г. Хотя она не была исчерпывающей, это была самая полная библиография, составленная к тому

времени, которая даже в настоящее время является бесценным источником информации.

За свою более чем сорокалетнюю карьеру он занимал должности в Вашингтонском колледже в штате Пенсильвания, Колледже штата Мэн и Университете Миннесоты и опубликовал множество статей по химии битума [119]. Один из наиболее важных вкладов Пекхама в научную литературу по нефти был опубликован в 1909 году под названием «Твердые битумы» [194]. Несмотря на слово «битумы» в названии, в работе содержится значительное количество информации о химии нефти в целом и методах, применимых для ее полного и первичного анализа.

С 1883 по 1911 год Чарльз Фредерик Мейбери занимал должность профессора химии в Школе прикладных наук в Кливленде, штат Огайо. В период с 1891 по 1906 год он и его коллеги опубликовали более 60 работ по разделению и выявлению соединений, присутствующих в нефти, и определению ее состава. Среди них был цикл под названием «О составе нефти», опубликованный в «Американском химическом журнале». Самая ранняя из этого цикла работ относится к исследованию, проведенному Мейбери в 1885 году, когда он изучал образец нефти, предоставленный ему с нефтяного месторождения в Лиме, штат Огайо, однако она была опубликована только в 1891 году [176]. В этой работе Мейбери сообщил о «выделении и определении» ряда сульфидов, которые он выделил из нефти. Это одно из самых ранних опубликованных исследований соединений серы, присутствующих в нефти. Вторая статья из данного цикла [171] продолжила исследование соединений серы в нефти Огайо. В третьей статье было представлено исследование Канадской сернистой нефти [178]. Последующие статьи цикла включали изучение состава южноамериканской нефти [170], тexasской нефти [167, 175] и калифорнийской нефти [169].

В 1903 году Мейбери опубликовал работу «Основные сведения о составе и происхождении нефти» [172], в которой подытожил большую часть своих трудов за предыдущие 15 лет. В 1906 году вышла еще одна статья,

посвященная итогам работы, проделанной им к тому времени [174]. Она включала результаты исследований нефти из различных регионов США, включая Пенсильванию, Огайо, Калифорнию, Техас и Канзас, а также из Канады. В 1915 году Мейбери пригласили в неформальной обстановке изложить свои взгляды на генезис и химический состав нефти членам Геологической службы США (USGS), доклад которой был опубликован в 1916 году [179].

Мейбери не ограничивал свои исследования разделением и выявлением углеводородов и сернистых соединений в нефти. В своих ранних исследованиях сернистой нефти он проанализировал несколько методов, использовавшихся в то время для определения концентрации серы в органических соединениях. Среди них был метод трубки Кариуса, разработанный Г.Л. Кариусом в Германии в 1860 году [205], который предполагает сжигание в запаянной трубке. Однако при нагревании трубки Кариуса взрывались. Мейбери разработал печь, способную вмещать шесть трубок, которые можно было нагревать равномерно по всей длине, что сводило риск взрыва к минимуму. Тем не менее, метод Кариуса отнимал много времени и требовал относительно небольшого объема образца. Кроме того, он не подходил для обработки большого количества образцов за один раз или для образцов с низкой концентрацией серы. Метод С. М. Уоррена [218], разработанный в 1868 году, был, по словам Мейбери, первой попыткой определения серы в органических соединениях путем сжигания в кислороде в открытых трубках. У. Г. Микстер [184, 185] предложил другой аналогичный метод сжигания в кислороде, который позже был модифицирован У. М. Бертоном [138].

О разнообразии научных интересов Мейбери свидетельствует еще одна публикация, в которой описывалась дистилляция нефти из песчаника Береа (штат Огайо) для «искусственного получения асфальта из нефти» [168]. В конце XIX века было принято крекировать нефть, чтобы увеличить выход горючей нефти. На выходе при этом получался пористый кокс, не имеющий

большой коммерческой ценности. Мейбери и его коллега Дж. Х. Байерли считали, что из менее летучих частей нефти можно получать продукты, имеющие большую ценность, чем кокс, который является конечным продуктом при обычном процессе переработки. Байерли выявил условия, необходимые для предотвращения распада, запатентовал процесс и вместе с Мейбери провел ряд экспериментов, продемонстрировав, что при помощи данного процесса можно получить четыре сорта асфальта различного качества и коммерческой ценности. Для каждого из них они представили данные по элементарному составу, температурам размягчения и плавления, поглощению брома и выделению бромистого водорода. Последние были приняты как показатель ненасыщенности продуктов.

К числу наиболее важных вкладов Мейбери в нефтяной анализ относятся усовершенствования в технологии дистилляции. В большинстве случаев перегонка нефти в конце XIX века проводилась при атмосферном давлении и с минимальным контролем температуры. В одной из своих ранних работ о составе нефти Мейбери отмечал, что перегонка нефти с паром при атмосферном давлении приводила к такому значительному распаду, что был вынужден проводить все фракционные разделения при пониженном давлении [176]. Таким образом, с помощью вакуумной дистилляции Мейбери смог получить более высококипящие фракции без крекинга. Дальнейшие усовершенствования разработанного им прибора включали использование теплового конденсатора, описанного Уорреном [219], что позволило Мейбери отделять в значительных количествах компоненты с высокой температурой кипения без расщеплений [177]. Последняя модификация его разработки называлась «аппарат для непрерывной вакуумной дистилляции» [173]

Во многих своих работах Мейбери анализирует более ранние работы по составу нефти. В них он иногда приводит комментарии к сообщениям о присутствии кислородных и азотных соединений – темам, вызывавшим бурные споры в конце XIX века. Его работы служат очень полезным справочным материалом для отслеживания развития знаний в области химии нефти и

аналитической методологии [166]. Его статьи являются особенно полезными в части упоминаний значительной работы, проделанной в России и Германии в середине и конце XIX века, большая часть которой была малоизвестна и не всегда доступна некоторым американским ученым. Объем, содержание и количество его публикаций были беспрецедентными для того времени.

2.2 Развитие методов определения фракционного состава нефти

Сегодня нефть – это не только важнейший энергоресурс, но и сырье для большого количества веществ и материалов, которые составляют основу быта современного человека. Но в первые годы использования нефти она рассматривалась только для достаточно небольшого количества сфер потребления. С момента бурения скважины Дрейка в 1859 году практически вся добыча нефти на раннем этапе работала на два основных направления – производство лампового масла, а остатки использовались в качестве смазочных материалов, которых было более чем достаточно [155].

В начале XX века эта ситуация изменилась. Предположительно, Первая мировая война стала ключевым событием, превратившим нефтяную промышленность из отрасли, занятой в основном производством масла для ламп и смазочных материалов, в более диверсифицированную отрасль. Стремительно растущие потребности в автомобильном и авиационном бензине требовали более глубокого понимания химического состава нефти для оптимизации работы нефтеперерабатывающих заводов. Кроме того, нефть добывалась на все большем количестве месторождений, и по составу значительно различалась от одного к другому. Различные продукты переработки нефти – бензин, керосин, дизель и т.д. имели четкие требования по свойствам и составу, поэтому определение компонентного состава нефти стало важнейшим элементом в ее исследовании.

Ранние исследователи нефти быстро поняли, что нефти состоит из множества различных веществ, и факт, что различные компоненты нефти

имеют различную температуру кипения, позволяя производить грубое разделение по фракциям. Это привело к первоначальному пониманию компонентного состава нефти.

Бенджамин Силлиман-старший (1779–1864), профессор Йельского колледжа, один из первых исследователей, который старался подробно изучить компонентный состав нефти, в 1833 году сделал публикацию, которую можно считать одним из первых исследований компонентного состава нефти [208]: «Я часто перегонял нефть в стеклянной реторте, и нефть, скапливающаяся в приемнике, имеет светло-соломенный цвет, гораздо легче, пахучее и горючее нефти; при первой перегонке в приемнике обычно остается немного воды, в самом низу нефть... Нефть, оставшаяся после перегонки, густа, как смола; если дистилляцию затянуть, то остаток будет лишь вяло течь в реторте, а в холодную погоду он превращается в мягкое твердое вещество, сильно напоминающее мальту или природный асфальт».

Бенджамин Силлиман-младший (1816–1885), профессор химии в Йельском университете, известен благодаря своему труду [206], который позволил убедить промышленников и инвесторов того времени в полезности нефти как источника сырья, превосходящего китовый и каменноугольный жиры в качестве осветительного средства.

Он также смог продемонстрировать важность фракционной перегонки для определения выхода осветительного масла и других продуктов. Предположительно он использовал реторту, представленную на Рисунке 27 [189]. Реторта оснащалась трубкой и приемником; термометр устанавливается через отверстие в пробке реторты.

В 1867 году К.М. Уоррен опубликовал первую из нескольких статей, в которых описал использование «змеевика» (конденсатора) для повышения эффективности разделения (Рисунок 28). Впрочем, его в первую очередь интересовало извлечение чистых компонентов для определения характеристик, а не определение выхода продукта. Тем не менее, его метод представлял собой значительное улучшение эффективности перегонки. Недостатками «змеевика»

были его длина, которая могла достигать 10 футов, и то, что температуру бани, в которую он был погружен, необходимо было повышать по мере увеличения температуры кипения перегоняемой жидкости [219].

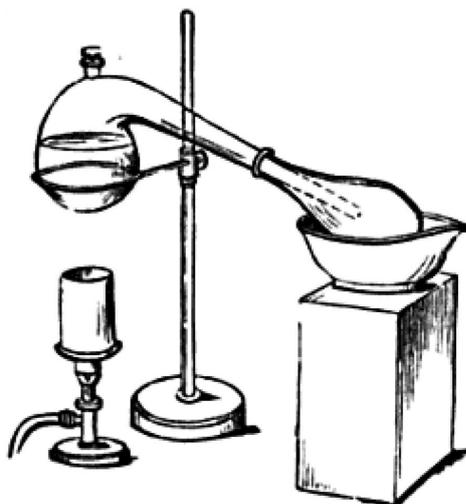


Рисунок 27 – Реторта с трубкой и приемником, применяемая Бенджамином Силлиманом–младшим

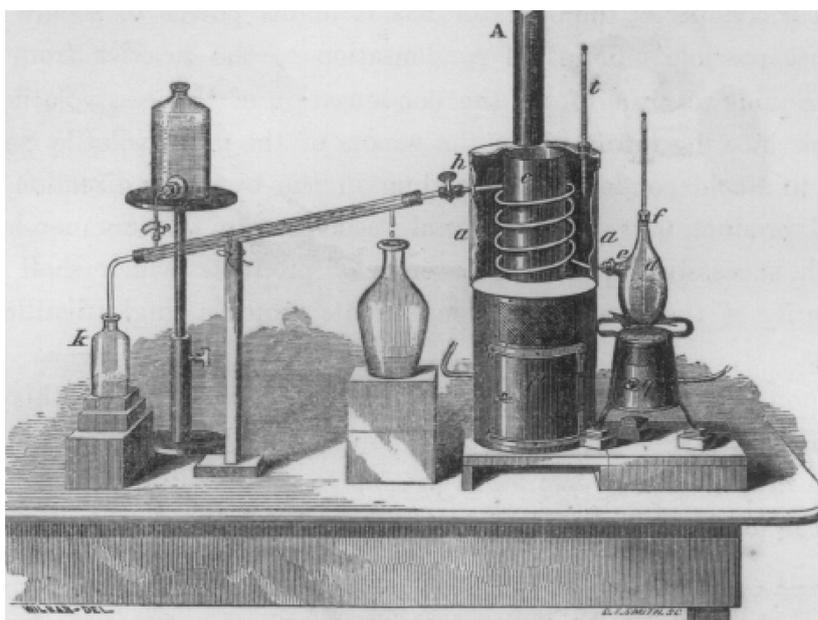


Рисунок 28 – Перегонный аппарат Уоррена

По мере повышения популярности нефти появилась задача более точного определения ее состава. В 1872 году Нью-Йоркская товарная биржа опубликовала положение, согласно которому под товарной нефтью следует понимать «чистую природную нефть... без воды, осадка или каких-либо примесей». В то время некоторые нефтепереработчики и перекупщики

смешивали нефть с фракцией осветительного масла, чтобы избавиться от бесполезного по сути продукта (нафты) и увеличить финансовую прибыль от более ценного осветительного масла [144]. И такая форма мошенничества вынуждала искать более точные и удобные способы определения компонентного состава.

В то время общепринятой процедурой была фракционная перегонка образца на десятые доли, и ряд ученых, в частности А. Бургуньон [135], выступал за гораздо более детальную перегонку. В отчете об исследовании «Пенсильванской нефти» он писал: «Когда я впервые исследовал нефть, я также проводил фракционную перегонку по десятым долям; но очень скоро я отказался от этой системы, поскольку не мог таким образом определить точную долю нафты, содержащейся в нефти, а эта оценка очень важна для покупателя, поскольку нефть облагается налогом в зарубежных странах в зависимости от количества содержащейся в ней нафты. Чтобы придать большую точность своим результатам, я проводил перегонку в сотых долях».

Примерно в 1881 году профессор Карл Энглер [203] из Политехнического института Карлсруэ в Германии разработал метод перегонки с использованием формы аппарата, изображенного на рисунке ниже (Рисунок 29), для быстрого определения выходного объема нефти. Для этого 100 см³ нефти перегоняют в стандартную колбу емкостью примерно 125 см³. Фракции отбираются в диапазонах температур: менее 150 °С, от 150 до 200 °С, от 200 до 250 °С, от 250 до 300 °С и более 300°С. При достижении максимальной температуры каждой фракции, температуру снижают на 20 °С, а затем снова нагревают до достижения максимальной температуры. Этот процесс повторяется до тех пор, пока не перестанет образовываться дистиллят. Важно отметить, что Энглер расположил колбу термометра у отверстия бокового отвода, а не в жидкости, как это делали некоторые другие. Это позволяло получить температуру газа, а не жидкости, и более точно отражало температуру перегоняемой фракции. В некоторых ранних версиях использовался конденсатор Либиха, а не водяная баня, как показано на Рисунке 29 [157].

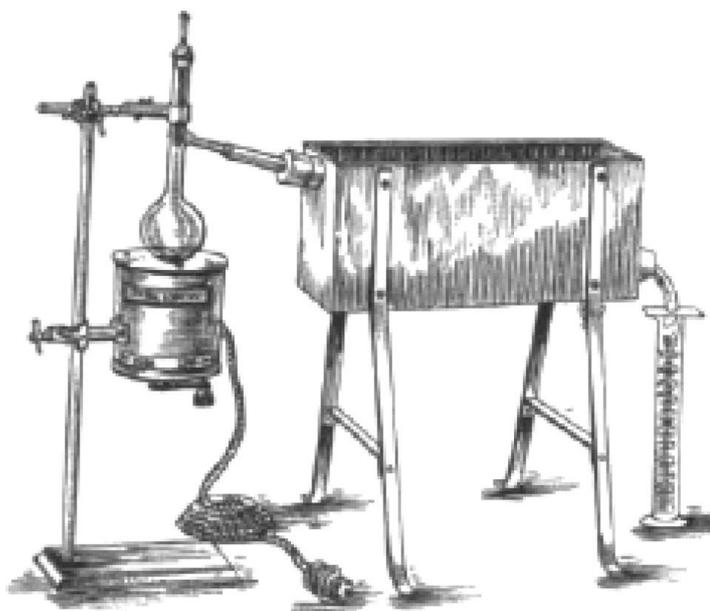


Рисунок 29 – Перегонный аппарат Энглера (приблизительно 1914 г.).

Одна из проблем, с которой столкнулись нефтяники при определении состава нефти, это необходимость большого объема пробы. Испытание методом перегонки, обычно используемое для определения соответствия нормативу Нью-Йоркской товарной биржи, касающемуся «чистой природной нефти», может потребовать пробы объемом порядка 1000 жидких унций (около 29,5 л). Кроме того, необходимо было определять удельную плотность. Для таких случаев Дж. М. Сандерс разработал аппарат (Рисунок 30), для определения удельной плотности одновременно с фракционированием, что позволяет избежать потери времени, связанной с переносом каждой фракции на соответствующий пикнометр и последующими операциями взвешивания [204]. Однако стоит отметить, что использование такого прибора было крайне трудоемким.

Впоследствии немецкий химик Лео Уббекохле, также известный изобретением капиллярного вискозиметра, модифицировал метод Энглера [203]. В его модификации перегоняется 100 см³, но нагревание ведется непрерывно; фракции собираются через те же температурные интервалы, что указаны Энглером.

Ч. Ф. Мейбери в своих ранних работах сообщал, что «Перегонка нефти с паром при атмосферном давлении приводила к такому серьезному разложению, что мы были вынуждены проводить все фракционные разделения при пониженном давлении» [176]. Он добавил средства для вакуумной перегонки, что позволило получать более высококипящие фракции без крекинга.

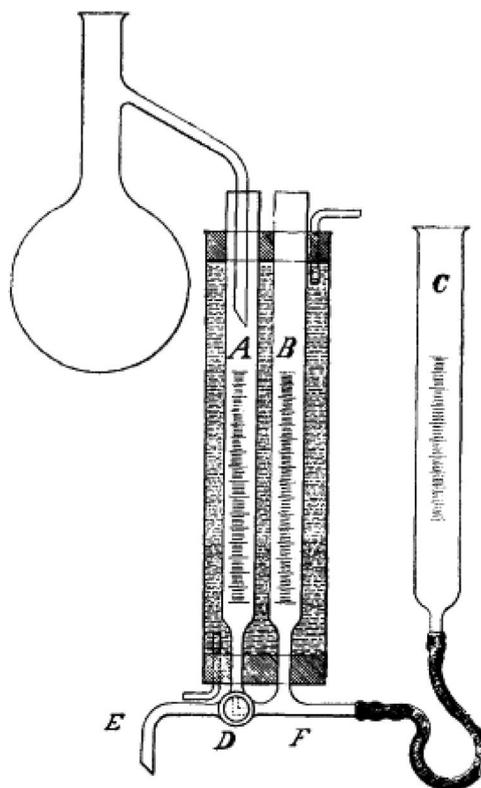


Рисунок 30 – Перегонный аппарат Сандерса

Метод перегонки Энглера имеет низкую эффективность разделения, и к началу XX-го века начали использовать различные конфигурации насадок и дефлегматоров. В 1899 году С. Янг представил подробный анализ некоторых из них [224] и установил, что из всех возможных форм обычная вертикальная насадка такая, как в аппарате Энглера, является наименее эффективной.

С. Янг [224] рассмотрел насадку Вальтера Гемпеля, который в 1881 году предложил использовать насадку, набитую стеклянными шариками диаметром около 4 мм. Янг упоминал, что значительными преимуществами такого метода являются эффективность и простота конструкции; его значительным недостатком является чрезмерное количество конденсата в насадке, что делает

его непригодным для перегонки небольших объемов. Данный недостаток обычно не вызывает проблем при перегонке нефти, где доступны умеренно большие объемы проб. В течение нескольких лет насадка Гемпеля с различными наполнителями станет предпочтительным решением для перегонки нефти.

В 1914 г. произошло снижение цен на нефть, добываемую на нефтяном месторождении Ардмор в штате Оклахома, компанией Магнолия Пайп Лайн [215], что спровоцировало за собой расследование, инициированное Сенатом США. Во время расследования было задействовано семнадцать различных конфигураций, от простой реторты до сложных стержневых, дисковых и многоколбовых форм (Рисунок 31) [200]. Было установлено, что отсутствует единый признанный метод для определения фракционного состава нефти, и каждый метод использовался в зависимости от удобства в каждом конкретном случае.

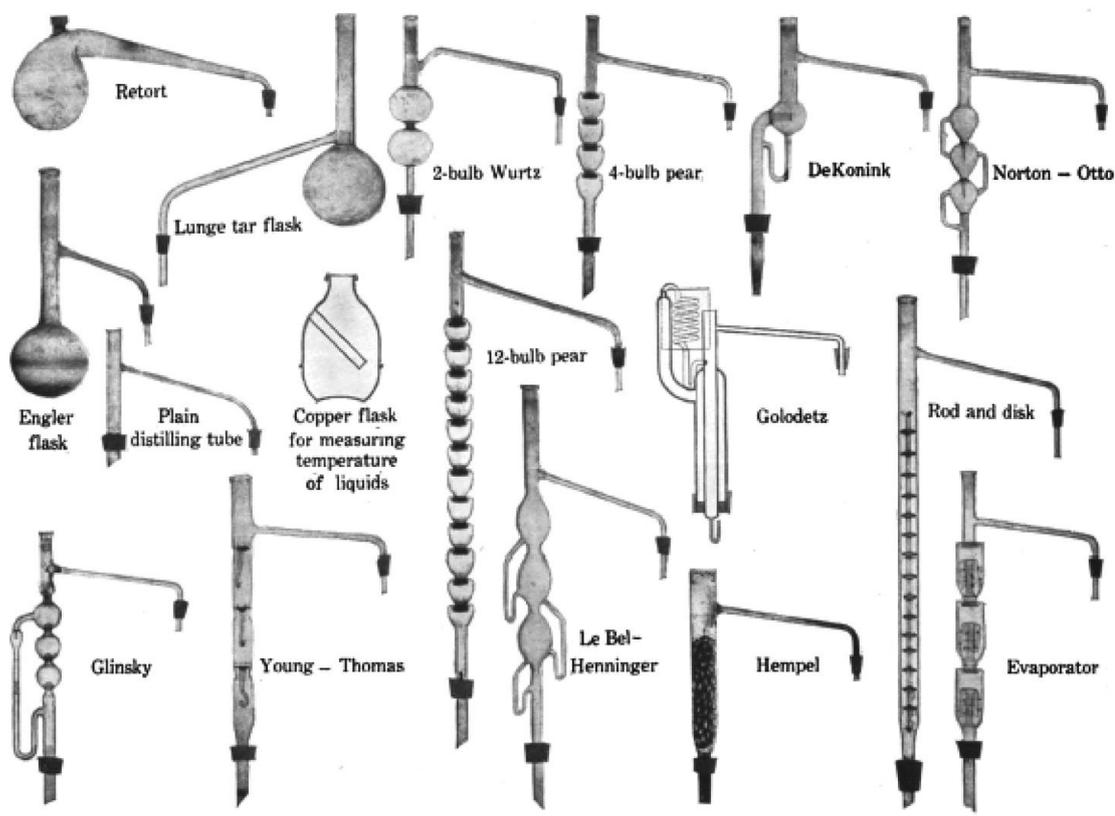


Рисунок 31 – Дефлегматоры начала XX века

В издании 1922 года своего «Справочника по нефти» Р. Кросс [145] описал использование колбы Кляйзена объемом 1000 см^3 для перегонки нефти (Рисунок 32) [200]. Она отличается от колб Энглера и Гемпеля тем, что имеет разветвленную, а не одиночную горловину. Боковой отвод соединяет боковую горловину с холодильником. Используются два термометра; один вставляется в боковую горловину, при этом верхняя часть ртутной колбы находится на уровне бокового отвода. Второй вставляется через основную горловину и погружается в перегоняемый образец. Также через основную горловину вставляется капиллярная трубка, уходящая к самому дну перегонной колбы. При достижении температуры жидкости в колбе 572 F ($300 \text{ }^\circ\text{C}$) в жидкость через капилляр вводился поток инертного газа. Сообщалось, что такой поток газа не позволяет температуре жидкости превысить 650 F ($343 \text{ }^\circ\text{C}$), сводя к минимуму крекинг. Согласно Р. Кроссу, «при перегонке обычной легкой нефти 90% должно перегоняться без крекинга. В тяжелой нефти 70% всегда должно перегоняться без крекинга». В предыдущем издании *Справочника* [146], опубликованном тремя годами ранее, Р. Кросс описал использование круглодонной одnogорлой перегонной колбы объемом 1000 см^3 , схожей по конструкции с колбой Энглера.

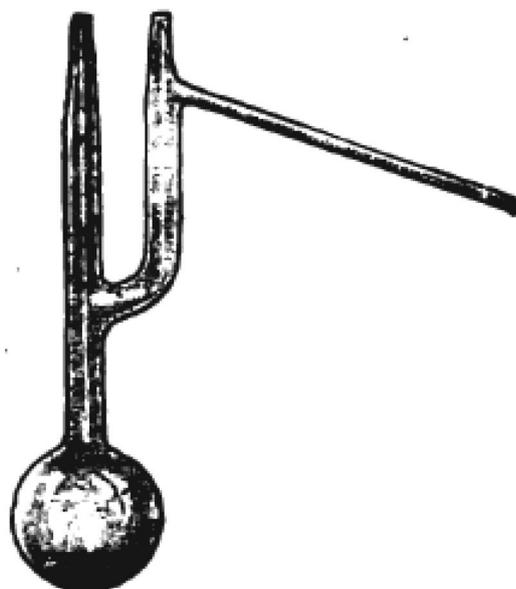


Рисунок 32 – Двугорлая перегонная колба Кляйзена

В другом отчете, опубликованном в 1922 году, Э. В. Дин и его коллеги [149] из Горного бюро США описали аппаратуру и процедуры как атмосферной, так и вакуумной перегонки нефти. Их методы представляли собой значительное улучшение по сравнению с методами Энглера, Уббехолде и Мейбери. Использовался электрический нагреватель, обеспечивающий лучшее регулирование скорости и стабильность нагрева, чем газовые горелки. Для атмосферной перегонки использовалась колба Гемпеля емкостью 300 см³ с фракционной горловиной, заполненной мелкой цепочкой (Рисунок 33). Этот материал оказался более доступным, чем алюминиевые шарики, рекомендованные ранее У. Ф. Риттманом и Э. В. Дином, и позволял получить сопоставимые результаты. В качестве холодильника использовалась стеклянная трубка с тремя расположенными в шахматном порядке эллипсоидными колбами, помещенными в охлаждающую рубашку (Рисунок 34). Фракции собирали в пробирки через каждые 25 °С, начиная с первой капли, появившейся на конце холодильника [149].

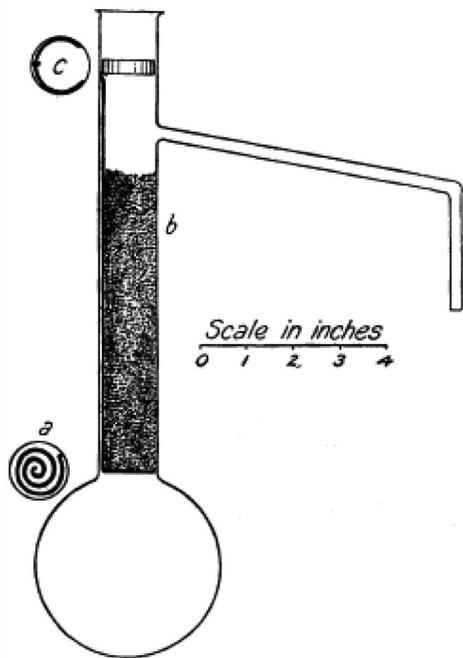


Рисунок 33 – Перегонная колба Гемпеля с горловиной, заполненной домкратной цепью



Рисунок 34 – Дефлегматор, используемый Горным бюро США при перегонке нефти

Для фракционирования остатка, кипящего выше примерно 275 °С при атмосферном давлении, использовалась паровая или вакуумная перегонка. Для этой цели Дин и его коллеги использовали ту же перегонную колбу, что и для атмосферной перегонки, но заменили наполнитель в виде мелкой цепочки на тонкую проволоку. Для сбора фракций использовался модифицированный приемник Брюля, содержащий девять градуированных пробирок, каждая объемом около 30 см³. В результате экспериментов с давлением от 15 до 50 мм, в качестве стандартного было принято вакуумное давление 40 мм. Как и при атмосферной перегонке, фракции собирались при интервале в 25 °С, начиная с первой капли, появившейся на конце конденсатора. Пробирки откладывались в сторону, если требовалось дальнейшее исследование. Горное бюро США продолжало совершенствовать технологию перегонки, и их методы – как при атмосферном, так и при пониженном давлении – стали общепринятыми для фракционной перегонки нефти [210] (Рисунок 35).

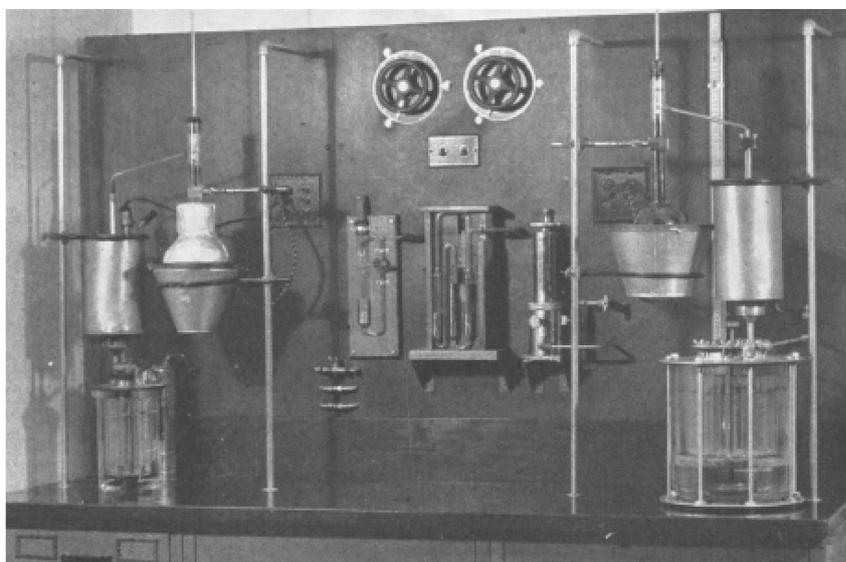


Рисунок 35 – Аппарат для перегонки нефти Горного бюро США (1950 г.):
справа – атмосферное давление; слева – пониженное давление

В 1925 году Петеркин и Феррис [196] представили работу, в которой описали метод вакуумной перегонки, применимый к тяжелым сортам нефти и основанный на методе Горного бюро США. Они модифицировали ранее известные методы: заменили колбу Кляйзена объемом 250 см³ на колбу

Гемпеля, а устройство регулирования давления использовалось для более удобного контроля и поддержания стабильного вакуума в 20 мм рт. ст.

В 1931 году Уолтер Подбильняк [199] описал разработку аппарата для «высокоточной фракционной перегонки». Основной особенностью аппарата была колонна с вакуумной рубашкой, «заполненная высокоэффективной, спиральной, непрерывной, однородной проволочной спиралью». Аппарат был способен «перегонять компоненты с температурой кипения от – 190 до 500 °С. Этот предельный диапазон включает практически все компоненты, которые можно считать перегоняемыми, за исключением нескольких газов... и самых высококипящих нефтяных и каменноугольных смол, асфальтов и т.д.». Хотя этот метод использовался в ряде нефтеперерабатывающих и исследовательских лабораторий в течение нескольких лет, ни сам аппарат, ни процедура так и не были стандартизированы.

В 1927 году был выпущен стандарт ASTM D285-27T [124] о дистилляции нефти, основанный на процедуре атмосферной перегонки Горного бюро США. Стандарт представлял собой быстрый и удобный метод определения приблизительного содержания нефти в нефти и характеристик ее перегонки. В остальном, несмотря на название, он имел ограниченное применение для определения общих перегонных характеристик нефти. Метод был выведен из употребления без замены в 1985 году.

Метод вакуумной перегонки был впервые одобрен Американским обществом по испытанию материалов в 1951 году. Соответствующий стандарт ASTM D1160-51T [122] был непосредственно разработан для перегонки высококипящих нефтепродуктов без термического разложения. Метод применим к продуктам, которые могут быть частично или полностью испарены при максимальной температуре жидкости 400 °С при абсолютном давлении до 1 мм рт. ст. и которые могут быть сконденсированы в виде жидкости при испытательном давлении [146].

В 1970 году был утвержден стандарт ASTM D2892-70T [125], представлявший собой значительно усовершенствованный метод по сравнению

с другими методами перегонки, применявшимися в то время. Этот метод описывает процедуры перегонки нефти (давление паров по Рейду менее 82,7 кПа), и рассчитан на объем от 0,5 до 30 л. Метод позволяет получать фракции до температуры 400 °С.

Еще один значительный прорыв в методологии определения компонентного состава нефти произошел в 1992 году, когда вышел стандарт ASTM D5236-92 [131] о дистилляции тяжелых углеводородных смесей вакуумным методом. Данный метод описывает процедуру перегонки смесей тяжелых углеводородных, имеющих начальные точки кипения выше 150 °С, таких как тяжелая нефть, нефтяной дистиллят, мазут и синтетические смеси. В качестве образца, как правило, используется остаток после дистилляции по ASTM D 2892. Метод также обеспечивает определение стандартных кривых дистилляции до самой высокой температуры эквивалентной атмосферному давлению, возможной в условиях традиционной перегонки.

2.3 Современные методы и средства измерения качества нефти и нефтепродуктов в потоке

В настоящее время практика учетных операций в трубопроводном транспорте нефти пришла к использованию единых Систем измерений количества и качества нефти (Рисунок 36). При этом их задачей является определение массового расхода нефти, а также определение показателей качества нефти, таких как плотность, вязкость, влагосодержание, давление и температура.

В качестве недостатка можно отметить, что на данный момент определение показателей качества нефти хоть и происходит в автоматизированном режиме, но точность заметно меньше по сравнению с лабораторными методами анализа. Соответственно, одним из направлений развития динамических методов измерений качества нефти и нефтепродуктов в трубопроводном транспорте является снижение их погрешности.



Рисунок 36 – Современная система измерений количества и качества нефти

Выводы по главе 2

1. В XIX веке нефтяная отрасль прошла большой путь по изучению нефти. В начале века не существовало единого понимания, что такое нефть, из чего состоит, и, более того, не было единой терминологии. Однако к концу века уже сложилось понимание о компонентном составе, что сформировало достаточную научно-техническую базу для взрывного изучения и распространения нефти как важнейшего энергоресурса в XX веке.

2. Менее чем за два века нефтяная отрасль прошла огромный путь по развитию методов определения компонентного состава нефти: от простых подходов до быстрых и эффективных методов с высокой достоверностью.

Однако, несмотря на большое развитие в данной области, на данный момент перед инженерным сообществом остаются задачи, которые необходимо выполнить для удовлетворения современных вызовов.

В частности, крайне актуален переход от определения свойств нефти в лабораторных условиях к определению свойств в потоке, оперативно. Очевидно, существующие методы пока не позволяют это сделать. Но постоянное развитие и появление свежих инженерных идей в нефтяной отрасли позволяют предвидеть появление в будущем все новых подходов в определении качественных и количественных характеристик нефти и нефтепродуктов.

Глава 3

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ НАЛИЧИЯ ВОДЫ В УГЛЕВОДОРОДНОМ ТОПЛИВЕ

3.1 Развитие методов и средств контроля наличия воды в нефти и нефтепродуктах

По состоянию на 1873 год на Нью-Йоркской товарной бирже уже были установлены требования по содержанию воды в нефти, согласно которым нефть не должна содержать ни воды, ни осадочных отложений, ни каких-либо примесей [187], но метод проведения испытаний указан не был. Однако, Транспортная компания Западной Вирджинии (трубопроводная компания, действовавшая в Западной Вирджинии и части штата Огайо) разработала собственные инструкции по определению содержания воды и отложений в нефти, которую она перерабатывала [193]. Инструкция гласила, что при приемке и отгрузке нефти, поставляемых компанией, содержание воды и осадочных отложений в них определяется путем смешивания среднестатистического образца с равным количеством бензина, с последующим нагреванием до 120 °F (около 49 °C) в градуированном стеклянном сосуде в течение не менее 6 часов; после чего смесь охлаждается и отстаивается, не менее заданного периода времени для разных сортов нефти. Стоит отметить, что Браннт в своем всеобъемлющем труде по нефти 1895 года [136] не упоминает метод определения воды или примесей в сырой нефти.

В 1906 году Дж. А. Хикс [159] предложил два способа оценки содержания воды. Один из методов следующий: нефть, теряющую незначительную долю летучих компонентов при нагревании до 230°F(110 °C), можно оценить по содержанию воды, взвесив 25 граммов в стеклянной посуде, доведя до указанной температуры на песчаной бане и непрерывно помешивая термометром, до прекращения образования пузырьков пара. Затем образцу дают остыть и снова взвешивают, а потеря веса в граммах, умноженная на четыре, представляет собой процентное содержание воды.

Согласно Дж. А. Хиксу, для нефтей с более летучими компонентами вода лучше всего определяется по оседанию в колбе Сазерленда [159] (Рисунок 37). Данный прибор напоминает сепарационную воронку с градуированной пробиркой, вплавленной в ее дно, и без стоп-крана. Грушевидная пробирка, используемая в некоторых более ранних методах центрифугирования для определения содержания осадочных отложений и воды в нефти, по своей конструкции схожа с колбой Сазерленда. В процессе измерений взвешенный образец помещается в колбу, пробка завинчивается и закрывается куском резиновой ткани, чтобы избежать попадания конденсированного пара. Затем колбу помещают в баню при температуре около 180 F (около 82,2 °C) до тех пор, пока вода не перестанет выпадать в осадок. Нефти с высокой вязкостью могут быть разбавлены керосином для ускорения оседания.



Рисунок 37– Колба Сазерленда для определения содержания воды

К 1911 году был разработан более точный метод определения содержания воды в нефти [117]. Вода определялась в ходе обычного фракционирования при температуре кипения от 100 до 150 °C.

В публикации 1912 года [116] были описаны и оценены десять методов определения воды в нефти и ее продуктах. Из этих десяти методов наиболее надежными и применимыми к нефти считались следующие методы:

- разведение растворителем и разделение под действием силы тяжести;
- разведение растворителем и разделение с помощью центрифуги;
- перегонка с несмешивающейся жидкостью;
- прямая перегонка воды.

У многих методов имелись многочисленные вариации относительно применяемых условий, таких как температура и используемые растворители. И. К. Аллен и У. А. Джейкобс обнаружили, что из всего многообразия два метода дистилляции являются наиболее точными, а прямая перегонка удобна и может быть использована одновременно с дистилляцией. Было приведено несколько ссылок на каждый из десяти методов, большинство из которых были опубликованы между 1900 и 1911 годами. Это свидетельствует о возрастающей важности определения данного свойства, начиная с начала 20 века.

В своем труде Д. Хольде [160] описал два метода определения воды в нефти. Первый из них заключается в простой перегонке около 100 г нефти, разбавленной толуолом; второй – в центрифугировании. В последнем случае образец разбавляют в соотношении 1:1 с бензином или бензолом и центрифугируют в течение 2 минут при 2000-3000 об/мин. Для более густых масел следует использовать кожух с паровым обогревом.

В 1920 году Э. В. Дин и Д. Д. Старк опубликовали свой метод, который в модифицированном виде широко используется в настоящее время для определения воды в нефти путем дистилляции [148].

В своем труде 1920 года В. А. Хеймор и Ф. В. Паджетт [217] написали, что для того чтобы нефть классифицировалась как товарная, она должна содержать не более 1% воды и донных отложений. В качестве быстрого метода определения общего содержания воды и донных отложений они предложили разбавлять нефть равным объемом бензина или другого подходящего растворителя, а затем центрифугировать в сосуде, суженном в нижней части,

чтобы можно было получить более точные показания содержания воды и донных отложений. Для проведения испытания были доступны центрифужные пробирки двух конфигураций: грушевидная и коническая (Рисунок 38) [141].

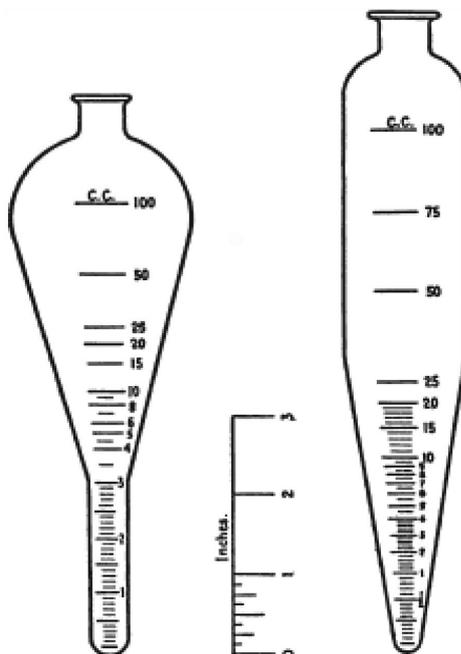


Рисунок 38– Центрифужные пробирки для определения осадочных отложений и воды: грушевидная (слева) и коническая (справа)

В. А. Хеймор и Ф. В. Паджетт также описали процедуру дистилляции, аналогичную описанной И. К. Алленом и У. А. Джейкобсом. В качестве приемника они использовали масляный цилиндр Грейфа, градуированный в кубических сантиметрах (Рисунок 39) [217]. Они отмечали, что некоторые плохо эмульгированные тяжелые сорта нефти перегоняются с большим трудом, и в таких случаях рекомендуется разбавлять нефть растворителем – бензином, бензолом, толуолом или их смесью – до начала перегонки [217].

Метод Э. В. Дина и Д. Д. Старка [148] для определения воды с помощью дистилляции (Рисунок 40) имел значительное преимущество перед большинством других методов, использовавшихся в то время, по причине чего он получил широкое распространение. Тем не менее, как отмечали И. К. Аллен и У. А. Джейкобс, его результаты могут быть ошибочно низкими из-за того, что капли воды задерживаются в конденсаторе. Кроме того, при очень низком

содержании воды метод может выдавать ощутимые процентные ошибки. Как правило, результаты получаются заниженными и могут быть обусловлены незначительными потерями водяного пара через конденсатор [197].

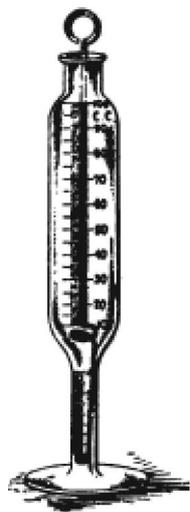


Рисунок 39– Масляный цилиндр
Грейфа

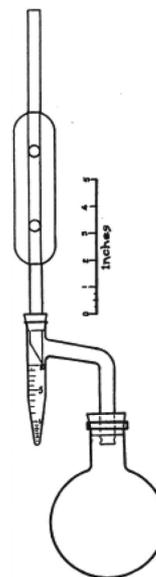


Рисунок 40 – Аппарат Дина-Старка
для определения содержания воды

В монографии 1926 года Д. Б. Доу изложил новейшие на тот момент представления о наличии воды и донных отложений в нефти [150]. Помимо методов центрифугирования и дистилляции, Д. Б. Доу описал качественный «тест со стеклом», согласно которому кусок стекла погружается в тестируемый нефтепродукт. Далее одну сторону протирают ватой и подставляют стекло к свету, чтобы масло стекало по поверхности тонкой пленкой. Свободная вода будет выглядеть в виде относительно крупных капель, в то время как эмульгированная вода настолько мелко разделена, что придает нефти мутный вид. Не содержащая воды нефть прозрачна и не имеет следов помутнения. Метод был лучшим решением для своего времени при необходимости проведения измерений в кратчайшие сроки.

К 1928 году Американское общество по испытанию материалов (ASTM) утвердило два метода определения воды в нефти [141]. Первым из них, первоначально утвержденным в 1921 году, был ASTM D95-13e1 «Метод определения воды в нефтепродуктах и других битумных материалах» [132]

аналогичный методу Э. В. Дина и Д. Д. Старка [148]. В этом методе образец дистиллируется при нагревании с обратным холодильником с несмешивающимся с водой растворителем, который дистиллируется вместе с водой в образце. Конденсированный растворитель и вода непрерывно разделяются в приемнике-ловушке, вода оседает в градуированной части ловушки, а растворитель возвращается в холодильник. Метод подходил для различных материалов, но был наиболее применим для нефти, мазута, дорожных битумов, каменноугольной смолы, водогазовой смолы, коксовой смолы и других нефтепродуктов или битумных материалов. Второй метод, также первоначально утвержденный в 1921 году, – ASTM D96 «Метод определения воды и осадочных отложений в нефтепродуктах с помощью центрифуги» [133]. Метод предназначался для минеральных масел и мазута. Он обладал низкой точностью, поскольку полученное содержание воды почти всегда было ниже фактического. Также показания центрифужной трубки включали как осадок, так и осажденную воду. Точное определение содержания воды производилось в соответствии с ASTM D95.

За годы, прошедшие с момента их первого утверждения, эти два метода претерпели многочисленные переработки и несколько изменений в названиях, но в основном они остались неизменными в своих областях применения, аппаратуре и технологических этапах. ASTM D95 остается действующим стандартом, хотя во многих лабораториях его заменил ASTM D4006-81 «Содержание воды в сырой нефти методом дистилляции» [126], первоначально утвержденный Американским обществом по испытанию материалов в 1981 году. По сфере применения и процедуре этот метод аналогичен ASTM D95, но отличается растворителем, используемым для тестируемого материала. ASTM D95 предусматривает использование различных растворителей в зависимости от тестируемого сырья, а ASTM D4006, с другой стороны, предписывает использовать в качестве растворителя только ксилол.

В 1981 году общество утвердило стандарт ASTM D4007, «Содержание воды и осадочных отложений в сырой нефти методом центрифугирования

(лабораторный метод)» [127]. Этот более новый метод предназначен для использования в лаборатории, в отличие от ASTM D96, разработанного для полевых условий. Благодаря этому обеспечивается больший контроль над критическими переменными, такими как температура, чем это возможно в полевых условиях. Тем не менее, как отмечается в том же документе, центробежный метод определения воды и осадочных отложений в нефти не является в полной мере точным, поскольку при нем количество обнаруженной воды почти всегда ниже, чем фактическое содержание воды. Когда требуется высокоточное значение, следует использовать модифицированные процедуры: метод испытания D4006 – для воды путем дистилляции, и метод испытания D473 – для осадочных отложений путем экстракции. В 2000 году стандарт ASTM D96 был отменен без замены в качестве стандарта ASTM. Тем не менее, API сохранил его в качестве главы 10.4 в своем Руководстве по стандартам оценки нефти. Он активно используется при перекачке сырой нефти из арендованных резервуаров в автоцистерны.

В 1984 году Американское общество по испытанию материалов (ASTM) утвердило первый из двух методов определения воды в нефти, основанных на изобретении Карла Фишера. ASTM D4377 «Титрование воды в сырой нефти (по Карлу Фишеру)» [128] охватывает определение воды в диапазоне от 0,02% до 2%. Известно, что меркаптаны и сульфиды (S и H_2S) создают помехи, хотя при уровнях менее 500 мкг/г серы помехи от этих соединений незначительны. Образец в смешанном растворителе титруется до электрометрической конечной точки с использованием стандартного реактива Карла Фишера. Растворитель состоит из 1-этилпиперидина, метанола, реактива Карла Фишера и ксилола. Исходя из стехиометрии реакции, один моль йода реагирует с одним молекулой воды. В первоначально утвержденном варианте метод не предусматривал использование реактива Карла Фишера, не содержащего пиридина. Однако два года спустя метод был пересмотрен, чтобы включить возможность использования не содержащего пиридина реактива.

В 1989 году Американское общество по испытанию материалов утвердило второй метод определения воды с помощью титрования по Карлу Фишеру. Метод ASTM D4928 «Содержание воды в сырых маслах методом кулонометрического титрования по Карлу Фишеру» [130], охватывает диапазон определения воды от 0,02 до 5 % по массе. Как и в случае с ASTM D4377, известно, что меркаптаны и сульфиды создают помехи, но при уровнях менее 500 мкг/г серы помехи от этих соединений незначительны. В отличие от метода ASTM D4377, в котором определение проводится в одной камере, в ASTM D4928 используются две камеры.

К способам определения воды в нефтепродуктах относятся качественные испытания на воду и количественные способы определения содержания воды. Качественные испытания, как правило, позволяют открывать, наряду с суспензионной и эмульсионной, также растворенную воду. Количественными методами в большинстве случаев растворенная вода не определяется. Существуют специальные способы для определения содержания растворенной воды.

К качественным методам испытания на воду относят [88]:

– проба Клиффорда. Это испытание, служащее для определения следов воды, незаметных для глаза и может быть рекомендовано только для светлых нефтепродуктов. Суть метода состоит в том, что испытуемый продукт встряхивают в делительной воронке с порошком марганцовокислого калия. При наличии влаги образуется быстро исчезающая слабо-розовая окраска. Этот метод определения довольно чувствителен к наличию суспензированной воды и менее чувствителен к определению наличия растворенной воды.

– проба на прозрачность. Данный метод применяют в основном при анализе светлых смазочных масел, дизельных топлив, топлива для двигателей внутреннего сгорания и других и других продуктов колориметрическими методами. Эта проба служит для определения наличия растворенной воды и воды, находящейся в виде тончайшей суспензии.

– проба на потрескивание. Метод основан на создании температурных условий, при которых проявляется наличие воды в маслах, мазутах и темных

нефтепродуктах, содержащих тяжелые углеводородные фракции. Испытуемую пробу, помещенную в чистую и просушенную теплым воздухом стеклянную пробирку, нагревают. Наличие влаги считается установленным, если в процессе нагревания вода начинает пениться, раздается треск, испытуемый образец мутнеет. До настоящего времени данный метод применяется при определении наличия воды в нефтяных маслах и смазках в соответствии ГОСТ 1547-84 [26].

На современном этапе развития техники и технологии в техническом анализе используют количественные методы определения содержания воды. Кроме того, измерение содержания воды в нефти позволяет определить количество балласта при определении массы нетто нефти в коммерческом ее учете.

Измерение объема влагосодержания нефти и нефтепродуктов производится путем перегонки с растворителями, а для определения малых количеств воды используются методы титрования продуктов взаимодействия с водой.

Одним из основных методов количественного определения воды в нефти и нефтепродуктах является метод по Дину и Старку ГОСТ 2477-2014 [27]. Этот метод принят в качестве стандартного (ГОСТ 2477-65, утвержден еще Госстандартом СССР от 26.06.1965), также используется почти во всех странах мира, а в России данный метод используют как главный. Метод применим для определения воды в нефти, жидких нефтепродуктах, пластичных смазках, парафинах, церезинах, восках и битумах. Сущность метода – нагрев нефтепродукта с нерастворимым в воде растворителем и измерение объема воды, сконцентрировавшейся в ловушке Дина-Старка (Рисунок 41). В качестве растворителя применяют толуол. Данный метод реализован на базе аппарата для определения содержания воды в асфальтовых эмульсиях ASTM D244 [123] или аппарата для определения содержания воды в битумных материалах DIN 1996.



Рисунок 41 – Определение содержание воды в ловушке Дина-Старка

Для анализа воды в нефти, нефтепродуктах, органических растворителях применяются приборы-титраторы, основанные на методе Фишера. Для определения содержания воды в органических соединениях следовало подобрать такую реакцию, в которую вступает лишь растворенная вода, а сам метод может быть использован для широкого класса соединений. В 1935 году немецкий химик Карл Фишер решил данную задачу [153]. Данный метод более точный и очень чувствительный, позволяет определять содержание воды от ед. ppm до 100% [35, 36].

Так как определение влагосодержания с высокой точностью является важнейшей задачей при измерении массы нефти, необходимо не только использование высокоточных средств измерения в лабораторной практике, но и постоянной мониторинг изменения содержания воды на всех этапах добычи, транспортировки и подготовки углеводородного сырья. В настоящее время в нефтяной промышленности используют поточные влагомеры. В России используют влагомеры отечественного и зарубежного производства с диапазоном измерения объемного содержания воды от 0 до 100%.

Экспресс-методы измерения влажности эмульсии нефти и нефтепродуктов, способных образовывать эмульсии типа «вода в масле», осуществляют автоматическими влагомерами, в основу работы которых

положен диэлькометрический метод определения влажности. Диэлькометрия относится к электрофизическим методам исследования состава и свойств веществ. Метод реализуется путем взаимодействия электромагнитного поля с веществом, находящимся в межэлектродном пространстве измерительной ячейки.

Диэлькометрический метод определения влажности по ГОСТу 14203-69 [25] основан на корреляционной зависимости диэлектрической проницаемости материала от содержания в нем влаги при положительных температурах.

В связи вышесказанным, несмотря на разнообразие представленных на рынке лабораторных средств измерения содержания воды, наиболее универсальным методом является метод Дина – Старка, стандартизованный как ГОСТ 2477-14 в России [27], а за рубежом как ASTM D 4006 [126].

3.2 Методы определения воды в нефти и нефтепродуктах

История коммерческого учета добываемой в России нефти, начинается с момента распада СССР и создания отдельного независимого государства, поскольку в СССР недровладелец и недропользователь имели государственную форму собственности [98].

Для учета нефти применялись средства измерений расхода, количества и показателей качества, устанавливаемые на станциях и пунктах учета нефти. Для определения содержания воды первоначально применялся только лабораторный метод (ГОСТ 2477-65), позднее получили широкое распространение поточные влагомеры, позволяющие более оперативно получать информацию о содержании воды в нефти [89].

В советское время большое внимание было посвящено учету товарной нефти, то есть нефти прошедшей этапа обезвоживания, обессоливания и стабилизации, согласно ГОСТ 9965-76 [33].

В настоящее время свойства добываемой нефти значительно отличаются от свойств нефти, добываемой в СССР. Например, объемное содержание воды в нефти на некоторых месторождениях вырос почти до 100%, к тому же увеличился

объем высоковязкой и высокостывающей нефти. Это потребовало создания новых приборов и новой методологической и метрологической базы [80].

Также стала актуальной задача усиления контроля и учета добываемой нефти. Более, стало актуальным оперирование сведениями из каждой отдельно взятой скважины [49].

К настоящему времени подготовлена законодательная база: Федеральный закон РФ «О недрах», «Об энергосбережении», «Об обеспечении единства измерений» и др., которая обязывает юридические лица вести учет добываемого сырья, с целью составления государственных балансов его запаса и адекватного налогообложения [99]. Разработан и введен в действие ГОСТ 8.615-2005. В нем, впервые в отечественной практике, сформулированы требования к точности измерения количества добываемой сырой нефти и попутного нефтяного газа [32].

Существуют различные методы для определения наличия и количества воды в нефтепродуктах. Как правило, они разделяются на качественные и количественные. Качественные методы позволяют определить только наличие или отсутствие воды в продукте, без оценки ее количества [20].

Одним из примеров такого метода является проба Клиффорда, где при наличии влаги появляется слабо-розовая окраска. Метод "Проба Клиффорда" – это качественный метод определения наличия влаги в различных материалах, включая нефтепродукты и другие жидкости. Он был разработан британским химиком Альфредом Клиффордом в 1920-х годах. Суть метода состоит в том, что испытуемый материал смешивают с порошком марганцево-кислого калия в делительной воронке. При наличии влаги в материале марганцево-кислый калий окисляет ее, образуя быстро исчезающую слабо-розовую окраску. История метода связана с работой Клиффорда в области анализа масел и жиров. Он заметил, что при добавлении марганцево-кислого калия к маслу, содержащему воду, появляется слабо-розовая окраска, в то время как чистое масло остается без изменений. Это наблюдение вдохновило Клиффорда на разработку метода, который позволил бы быстро и надежно определять

наличие влаги в различных материалах. С тех пор метод «Проба Клиффорда» стал широко используемым методом в различных отраслях промышленности, включая нефтегазовую. Однако, необходимо помнить, что он определяет только наличие воды в материале, но не позволяет оценить ее количество. Для количественного определения влаги используются другие методы анализа.

Другим примером качественного метода является проба на прозрачность, которая используется для светлых смазочных масел и дизельных топлив. Данный метод основан на изменении оптических свойств топлива при наличии в нем воды. Этот метод применяется для светлых смазочных масел и дизельного топлива.

Суть метода заключается в следующем: образец топлива помещается в пробирку с термометром и охлаждается. Затем пробирка освещается рассеянным светом и определяется степень помутнения. Если топливо содержит воду, то при охлаждении происходит конденсация водяного пара, который образует капли воды в топливе. Капли воды рассеивают свет, что приводит к увеличению степени помутнения топлива. Степень помутнения используется для определения наличия воды в дизельном топливе.

Этот метод был разработан в начале 20 века американским ученым Хербертом Дж. Криком, который впервые описал его в своей книге "Топливо и его анализ" в 1923 году. В настоящее время данный метод является одним из наиболее распространенных для определения содержания воды в дизельном топливе. Этот метод до настоящего времени применяется при определении наличия воды в нефтяных маслах и пластичных смазках в соответствии с ГОСТ 1547-84 [26].

Еще один качественный метод – проба на потрескивание, которая позволяет обнаружить наличие влаги при нагревании нефтепродукта. Суть метода заключается в том, что образец дизельного топлива помещают в стеклянную пробирку и нагревают. При наличии в продукте влаги она начинает испаряться, создавая пары, которые создают давление. Это приводит к

появлению пузырьков и треску в дизельном топливе, а также к изменению цвета продукта.

История метода «Проба на потрескивание» начинается еще в XIX веке. В те времена качество топлива не было регулируемым, и часто продавалась некачественная нефть, которая содержала большое количество воды. Это приводило к тому, что двигатели не могли работать на полную мощность из-за низкой температуры горения, вызванной водой в топливе.

Для определения наличия воды в топливе начали использовать метод «Проба на потрескивание». Сначала топливо нагревали в пробирке, а затем смотрели, появляются ли пузырьки. Позднее метод стал более точным и чувствительным благодаря добавлению специальных веществ, которые реагируют с водой в топливе.

В настоящее время метод "Проба на потрескивание" все еще широко используется в индустрии нефтепереработки и транспортировке топлива. Этот метод является одним из наиболее простых и дешевых способов определения наличия воды в топливе и позволяет быстро обнаруживать проблемы с качеством топлива. Однако, он не дает количественной оценки содержания воды, что делает его менее точным, чем количественные методы определения влажности топлива.

Стоит отметить, что на данный момент количественные методы используются на практике чаще, чем качественные. содержания воды в нефти позволяет не только контролировать качество подготовленной нефти в соответствии с ГОСТ Р 51858-2002, но определить количество балласта при определении массы нетто нефти при коммерческом ее учете [34].

3.3 Лабораторные методы определения содержания воды

Существуют лабораторные методы измерения объемного влагосодержания нефти и нефтепродуктов, такие как метод перегонки с растворителями, а также методы титрования продуктов взаимодействия с водой, которые применяются для определения малых количеств воды [7, 50]. В

России метод перегонки с растворителем, также известный как метод Дина и Старка, используется в соответствии с ГОСТ 2477-2014 как арбитражный метод определения содержания воды [73].

Метод Дина и Старка – это лабораторный метод измерения объемного влагосодержания нефти и нефтепродуктов, который используется для определения содержания воды в дизельном топливе. Этот метод основан на перегонке дизельного топлива с растворителем и последующем титровании продуктов взаимодействия с водой. Метод Дина и Старка был разработан в 1925 году и получил широкое применение в нефтяной промышленности благодаря своей простоте и точности.

Суть метода заключается в следующем. Дизельное топливо перемешивают с растворителем (например, изопропанолом) в пропорции 1:1. Полученную смесь нагревают, чтобы произошла перегонка воды и других легкоперегонных компонентов, которые смешиваются с растворителем и собираются в нижней части колбы-ловушки. Затем в колбу добавляют индикатор (например, бромфенол синий), который придаст раствору зеленую окраску. Затем в колбу по каплям начинают добавлять воду, при этом индикатор меняет окраску на желтую. Количество добавленной воды определяют по количеству капель, необходимых для того, чтобы индикатор снова приобрел зеленый цвет.

Метод Дина и Старка был стандартизован и применяется во многих странах, включая Россию. В настоящее время существуют более современные методы определения содержания воды в дизельном топливе, однако метод Дина и Старка до сих пор широко используется в нефтяной промышленности и является одним из самых точных и надежных методов определения влагосодержания.

Согласно ГОСТ 2477-65 [28] объектами исследований по данному методу являются товарная нефть (с диапазоном измерения содержания воды 0-1%), сырая нефть (0-85%) и нефтегазовая смесь (диапазон измерений содержания воды 0-98%).

Из недостатков данного метода стоит отменить значительное время проведения и относительно большую погрешность.

Более точным лабораторным методом определения содержания воды является метод Карла Фишера. Это метод анализа, используемый для определения количества воды в материалах, включая дизельное топливо. Метод основан на взаимодействии воды с реагентом Карла Фишера в присутствии электрического тока.

Метод Карла Фишера был разработан немецким химиком Карлом Фишером в 1935 году [153]. С тех пор титрование по Карлу Фишеру развилось в широко применяемый аналитический метод [163 129 35]. В первоначальной версии метода в качестве реагентов использовались йод и сера, что влекло за собой образование пиридинового комплекса [183] однако в 1984 году был разработан не содержащий пиридина реагент Фишера на основе имидазола.

Суть метода заключается в следующем: дизельное топливо помещается в реакционную камеру, где добавляются реагенты Карла Фишера. Реагенты вызывают окисление воды, которое сопровождается выделением количества электричества, пропорционального количеству воды. Электрический ток затем измеряется и используется для расчета количества воды в дизельном топливе.

Метод Карла Фишера широко используется в промышленности и научных исследованиях для определения содержания воды в различных материалах, включая дизельное топливо. Он считается одним из наиболее точных методов определения воды и используется в сочетании с другими методами для обеспечения максимальной точности анализа.

Метод определения содержания воды с помощью кулонометрии характеризуется высокой точностью. Он отличается тем, что реагент Карла Фишера селективен к молекулам воды, обеспечивая высокую чувствительность метода. Однако этот реагент неустойчив и его способность к реакции с водой снижается со временем. Кроме того, в сырых нефтях присутствуют различные вещества и классы соединений, такие как меркаптаны и сульфиды, которые вступают в реакции, мешающие определению содержания воды методом Карла

Фишера и уменьшают точность метода. Также часто требуется применение специальных реактивов или растворителей для гомогенизации пробы нефти или нефтепродукта, что затрудняет процесс измерений и ухудшает повторяемость результатов. Все эти факторы усложняют определение содержания воды методом кулонометрии.

Согласно вышеизложенному, метод Карла Фишера можно рассматривать как определенный подход для измерения содержания воды, который обладает высокой точностью при измерении небольших количеств воды [50, 51].

В отличие от метода Дина и Старка, который хоть и прост в использовании, но требует много времени на проведение и может быть применен только для определения очень низких уровней влаги. В настоящее время, для измерения содержания воды в нефти используются лабораторные влагомеры, которые работают на основе косвенных методов измерения влагосодержания, таких как диэлектрический и метод микроволнового излучения. В то время как приборы УДВН-1л и ЭУДВН-1л используются для оценки качества нефти, влагомер ВСН-Л предназначен для измерения объемного влагосодержания сырой нефти. Диэлектрический метод измерения влаги не требует использования химических реагентов и может быть автоматизирован, что уменьшает риск ошибок человеческого фактора. Однако, точность измерения влагосодержания с помощью влагомера ВСН-Л ограничена, что не позволяет его использовать для коммерческого учета добытого сырья [16, 67, 91, 93, 95].

При использовании лабораторных методов для определения содержания воды в нефти особенностью является удаленность лаборатории от скважин, установок и технологических объектов. Правильность отбора пробы является важным фактором для всех лабораторных методов. Однако, даже с соблюдением процедуры отбора пробы и использованием аттестованных пробоотборников, неоднородности пробы и ее расслоения могут возникнуть при переносе в лабораторию, особенно для неустойчивых водонефтяных эмульсий. В ряде случаев даже при соблюдении процедуры отбора проб и

использовании аттестованных пробоотборников возможно получение неоднородной пробы [72, 74]. Изменение плотности [75, 77] и коэффициента сжимаемости [76] при изменении температуры и давления соответственно, существенно влияет на содержание воды в образцах. Эти факторы являются дополнительными источниками погрешности, которые могут быть значительными и сравнимыми с самой погрешностью лабораторных методов измерения содержания воды. В связи с этим, несмотря на разнообразие лабораторных средств для измерения содержания воды, метод Дина и Старка остается наиболее универсальным и стандартизированным в России как ГОСТ 2477-65, а за рубежом как ASTM D 4006 [28, 121].

Для точного измерения массы нефти, определение влагосодержания является критически важной задачей, поэтому необходимо проводить мониторинг содержания воды на всех этапах добычи, транспортировки и подготовки углеводородного сырья [22, 101], а также использовать высокоточные средства измерения в лабораторной практике. В нефтяной промышленности в настоящее время используют поточные влагомеры [37, 101], которые работают в автоматическом режиме и позволяют осуществлять непрерывный контроль и регулировать некоторые технологические процессы в реальном времени. Использование поточных влагомеров необходимо для определения массы сырой и товарной нефти в соответствии с ГОСТ Р 8.615-2005 и ГОСТ Р 8.595-2004 соответственно [3, 4, 23]. В России используются поточные влагомеры отечественного и иностранного производства с диапазоном измерений объемного влагосодержания от 0 до 100%. Принцип действия поточных средств измерений объемного влагосодержания основан на различном поведении воды и нефти в физических полях (электрическом, магнитном и т.д.), причем большинство из них использует емкостные методы измерения.

Многие инструменты для определения объемной концентрации компонентов в водонефтяной смеси основаны на емкостных методах измерения. Такие методы включают в себя измерение диэлектрических свойств

смеси [17, 92], измерение объемных электрических свойств жидкости [19, 42, 65, 87], анализ комплексного электрического сопротивления и резонансной частоты электрических колебаний, поглощение микроволнового излучения [63, 86, 94, 97], измерение меняющейся нагрузки генератора микроволн [64], а также измерение скорости распространения электромагнитного сигнала в средах с различной диэлектрической проницаемостью [66, 96]. К оптическим методам измерения относят изменение светопропускания смеси в зависимости от содержания в ней воды [17, 92] и измерение уровня поглощения инфракрасного излучения в анализируемой водонефтяной эмульсии.

Диэлектрический метод определения содержания воды – это метод анализа, основанный на измерении электрической проводимости или диэлектрических свойств (постоянной диэлектрической проницаемости) нефтепродуктов. Содержание воды в нефти или нефтепродуктах определяется на основе различия в диэлектрических свойствах нефти и воды.

Идея использования диэлектрических свойств для определения содержания воды в нефти и нефтепродуктах возникла в начале XX века. В 1926 году немецкий физик Ганс Диеберт впервые опубликовал статью, посвященную использованию диэлектрических свойств для измерения влажности в древесине. В течение следующих нескольких десятилетий исследования в области диэлектрических свойств были активно проводимы в различных областях, включая нефтяную промышленность.

Первые исследования использования диэлектрических свойств для определения содержания воды в нефти были проведены в 1950-х годах. В 1951 году исследователи из компании Shell разработали первый прототип датчика, использующего диэлектрические свойства нефти для измерения содержания воды. В следующие годы были проведены дополнительные исследования, и в 1957 году Shell запатентовала свой первый датчик, названный "Watercut Meter". Этот датчик использовал изменение диэлектрических свойств нефти в зависимости от ее содержания воды для определения доли воды в нефти.

С тех пор диэлектрический метод стал широко используемым в нефтяной промышленности для измерения содержания воды в нефти и нефтепродуктах. Он является быстрым, точным и относительно дешевым методом измерения, который позволяет получать результаты в режиме реального времени.

Для определения содержания воды в нефтепродуктах используется диэлькометрический метод, основанный на измерении диэлектрической проницаемости эмульсии и ее зависимости от содержания воды. Воду и нефть можно считать несмешивающимися жидкостями, которые могут образовывать различные типы эмульсий в зависимости от условий [15, 115]. Данный метод наиболее эффективен для обратных эмульсий типа «вода в нефти», где нефть является хорошим диэлектриком, а вода – токопроводящей средой [8, 10, 48]. При измерении диэлектрической проницаемости нефтяной эмульсии важно учитывать такие факторы, как дисперсность глобул воды, образование двойного электрического слоя вокруг глобул воды и флокуляция дисперсных частиц, которые также могут влиять на изменение диэлектрической проницаемости [6, 8, 10, 46, 47, 54].

Для определения диэлектрической постоянной водонефтяной эмульсии используется емкостный датчик с измерительным конденсатором, между обкладками которого находится исследуемая жидкость [25, 62]. После измерения диэлектрической постоянной эмульсии, состав определяется с помощью решения системы уравнений. Тем не менее, электрические измерения с использованием емкостного датчика имеют проблему в том, что для измерения емкости необходима сплошная углеводородная среда (эмульсия типа "вода в нефти") [59, 79]. При содержании воды в водонефтяной эмульсии более 35-75%, в зависимости от условий, происходит обращение фаз, и эмульсия становится менее точной для определения ее диэлектрических свойств. Для повышения точности метода предлагается конструктивное решение – диспергирование водонефтяной эмульсии, чтобы унифицировать ее структуру и исключить влияние размера частиц и коагуляционных процессов на диэлектрическую проницаемость эмульсии и, как следствие, снизить

погрешность измерений [2, 12, 13, 21, 113]. Однако данное решение не влияет на точность диэлькометрического метода при работе с высоко обводненными нефтями.

Для измерения влагосодержания используется метод СВЧ, который основан на диэлектрических свойствах воды [9, 11, 55, 58]. Молекула воды, находящаяся в переменном электромагнитном поле, начинает колебаться из-за своего несимметричного строения, что приводит к ослаблению электромагнитного импульса. Максимальные потери диэлектрической энергии происходят в диапазоне от 300 МГц до 30 ГГц. Измеряемым параметром является затухание СВЧ энергии, которое зависит от содержания воды. Для реализации метода поглощения СВЧ-поля используются различные датчики, которые могут быть источником инструментальной погрешности влагомеров. В работах указывается на влияние сортности нефти, свободного газа и солености воды на точность измерения содержания воды поточными СВЧ-влагомерами. При увеличении влагосодержания до 60-80% об.доли воды наблюдается обращение фаз в эмульсии и происходит резкое увеличение резонансной частоты, что приводит к дополнительным погрешностям измерения и снижению метрологических характеристик широкодиапазонных СВЧ-влагомеров.

История развития СВЧ-метода измерения влагосодержания включает создание первых СВЧ-измерительных устройств в 1940-х годах. В 1950-х годах этот метод стал все более популярным для контроля влажности в различных материалах, таких как зерно и древесина. В 1960-х годах СВЧ-измерители влагосодержания стали использоваться в производственных условиях, включая применение в лесопильных и мельничных предприятиях. В настоящее время СВЧ-измерители влагосодержания широко применяются в различных отраслях, включая пищевую, химическую и фармацевтическую промышленность.

Данный метод определения влагосодержания веществ основывается на диэлектрических свойствах воды. Когда молекула воды помещается в переменное электромагнитное поле, несимметричное строение молекулы

приводит к ее колебаниям, что приводит к ослаблению электромагнитного импульса. Максимальные потери диэлектрической энергии наблюдаются в диапазоне частот от 300 МГц до 30 ГГц. В этом методе затухание СВЧ-энергии является измеряемым параметром и зависит от содержания воды в исследуемом материале. Существуют методы взаимодействия СВЧ-поля с влагосодержащим материалом, такие как метод отражения или метод свободного пространства, где исследуемый материал помещается между двумя антеннами, и метод поглощения, который в свою очередь разделяется на резонаторные, волноводные и зондовые методы [188].

Для измерения влагосодержания методом поглощения СВЧ-поля используются влагомеры с соответствующими датчиками: волноводными, антенными и зондовыми [223, 18, 60]. Однако такие датчики могут внести инструментальную погрешность. В ряде исследований [20, 38, 61, 69] изучалось влияние различных факторов на точность измерения влагосодержания нефти поточными СВЧ-влагомерами. Например, диэлектрическая проницаемость нефти сильно зависит от ее углеводородного состава, что приводит к большим погрешностям измерения в диапазоне СВЧ-частот [18]. Влияние на точность измерения влагосодержания также оказывает свободный газ, который изменяет однородность водонефтяной эмульсии и приводит к дополнительным погрешностям измерения в низкочастотной и сантиметровых областях СВЧ-диапазона. Если содержание воды в эмульсии превышает 60-80% объемных единиц, то наблюдается изменение фазы и происходит резкое увеличение резонансной частоты. Это происходит потому, что эмульсия становится типом "нефть в воде", и электромагнитное поле переходит в пристеночную область [18, 61]. Это повышает дополнительную погрешность, что в свою очередь влияет на метрологические характеристики широкодиапазонных СВЧ-влагомеров [20].

Для более точного определения влагосодержания в диапазоне более 60% объемной доли воды можно использовать зависимость оптических свойств водонефтяной смеси от ее влагосодержания. Этот метод основан на изменении

интенсивности поглощения в коротковолновой области инфракрасного спектра, которая описывается законом поглощения Бугера-Ламберта-Бера [54, 100]. При использовании этого метода монохроматический пучок излучения проходит через слой водной эмульсии, частично поглощается, рассеивается и отражается, а затем детектируется [44]. Однако, интенсивность рассеянного излучения зависит не только от концентрации влаги в эмульсии и условий измерения, но также от свойств компонентов эмульсии, включая их коэффициенты преломления и размеры водяных глобул [165, 68, 84, 85].

Существуют два типа влагомеров – одноволновые и двухволновые – в зависимости от числа используемых длин волн для измерения [78, 82, 83]. В одноволновых влагомерах сравниваются оптические плотности объекта измерения и эталона в области характеристического поглощения волны, а в двухволновых сравнивают прозрачность жидкости в двух областях. При использовании стабилизированного падающего излучения в двухволновых влагомерах не нужен эталон. Значения Хани для аналитической и эталонной областей выбираются на основе анализа спектров поглощения и рассеяния растворителя и воды.

Оптические методы могут быть использованы для определения объемного влагосодержания нефти при переходе из обратной эмульсии в прямую [1, 37, 101], но они также имеют недостатки, такие как невозможность измерения нефти с большой оптической плотностью и очень малым содержанием воды, а также высокая погрешность измерений из-за загрязнения чувствительной поверхности и неравномерного распределения влаги в объеме жидкости [85]. В связи с этим, оптические методы не являются широко распространенными для определения объемного влагосодержания [14, 43].

3.4 Становление метрологии в России и развитие эталонов для средств измерений влагосодержания нефти и нефтепродуктов

Началом государственной метрологической службы в России можно считать 13(1) января 1845 г., когда было введено «Положение о весах и мерах». В нем были определены пути обеспечения единства мер, узаконена единая русская система единиц, введен государственный надзор за употреблением достоверностью мер и весов.

Для хранения эталонов и поверки по ним образцовых мер было учреждено Депо образцовых мер и весов, здания для которого в соответствии с указом была построена в 1841 г. в Петропавловской крепости. Депо образцовых мер находилось в ведении Монетного двора. Ученым хранителем Депо был назначен академик А.Я. Купфер. В 1879 г. при преемнике Купфера проф. В.С. Глухове было построено для Депо новое здание, которое в настоящее время входит в комплекс Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии (ВНИИМ) им. Д.И. Менделеева.

Важным этапом в развитии русской метрологии являлось присоединение России к Метрической конвенции в 1875 г. и получение от Международного бюро мер и весов в качестве национальных эталонов двух платино-иридиевых метров и килограмма, поверенных по международным прототипам.

В 1892 г. хранителем Депо образцовых мер и весов был назначен Д.И. Менделеев, который в 1893 г. преобразовал Депо в Главную палату меры весов. Палата стала первым в России научно-исследовательским метрологическим учреждением. С приходом Д.И. Менделеева в метрологию началось ее формирование как научной дисциплины.

История развития эталонов для средств измерений влагосодержания нефти и нефтепродуктов в России началась с создания научно-исследовательской лаборатории мер и весов в 1917 году. В 1925 году была создана лаборатория измерения влажности нефти, в которой проводилась калибровка влагомеров и создание эталонов.

В период с 1930 по 1950 годы были созданы эталоны влагосодержания нефти, смесей нефти с водой и нефтепродуктов на основе методов дистилляции, фракционирования, газовой хроматографии. В 1951 году был создан Государственный эталон единицы объемного содержания воды в нефтепродуктах на основе метода вытеснения газа.

В 1958 году была создана лаборатория мер и весов, в которой проводилась калибровка измерительных приборов и создание эталонов. В 1964 году был создан эталон объемного содержания воды в нефти на основе метода гравиметрического анализа.

С 1976 года в России был действующим ГОСТ 8.190-76, который описывал государственный специальный эталон и общесоюзную поверочную схему для измерения объемного влагосодержания нефти и нефтепродуктов [31]. Государственный специальный эталон (Рисунок 42) включал в себя несколько средств измерения, таких как систему глубокой осушки нефти, измерительную систему для контроля осушки и оценки остаточной влажности, систему и средства дозирования воды и осушенной нефти, а также устройство для диспергирования воды в нефти.

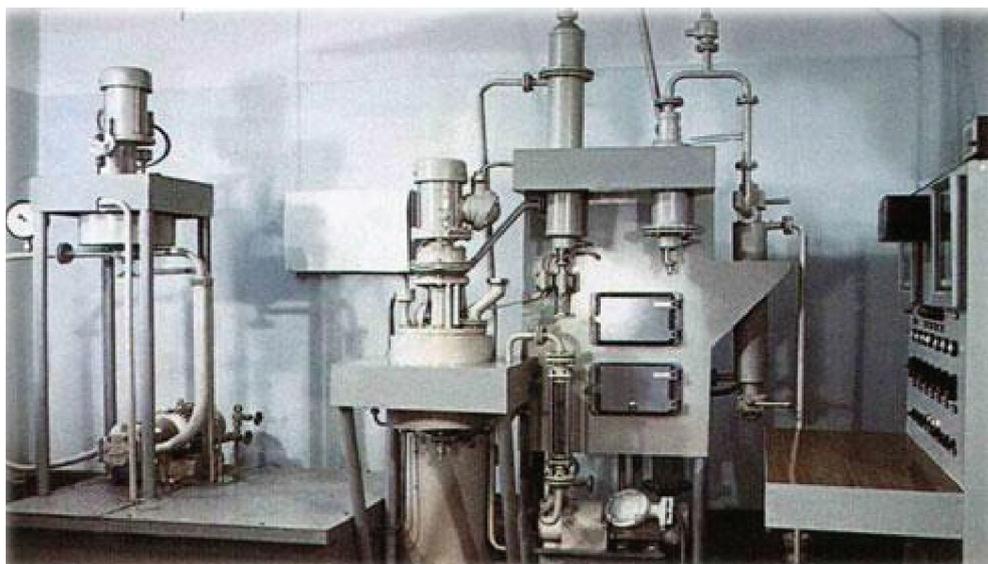


Рисунок 42 – Государственный специальный эталон единицы объемного влагосодержания нефти и нефтепродуктов ГЭТ 87-75

ГОСТ 8.190-76 предоставлял поверочную схему для средств измерения объемного влагосодержания нефти и нефтепродуктов. Передача значений единиц объемного влагосодержания осуществлялась с помощью компаратора, который был оснащен стабильным диэлектрическим преобразователем с метрологическими характеристиками. Рабочие эталоны, которые были аналогичны государственному специальному эталону, использовались в качестве рабочих эталонов. Эти рабочие эталоны, в свою очередь, использовались для передачи значений единиц объемного влагосодержания нефти и нефтепродуктов образцовым средствам измерений. Эта передача осуществлялась с помощью компаратора или высокоточных средств измерений методом прямых измерений.

Для обеспечения прослеживаемости единиц диэлектрической проницаемости, емкости и тангенса угла потерь, используемых для измерения влагосодержания нефти и нефтепродуктов, применялись образцовые средства измерений, включая образцовые меры тангенса угла потерь и емкости 2-го разряда по ГОСТ 8.019-75 и образцовые жидкости с диэлектрической проницаемостью от 2 до 6 [30]. Образцовые средства измерений использовались для поверки рабочих средств измерений методом косвенных измерений, таких как диэлькометрические влагомеры для нефти и нефтепродуктов по ГОСТ 14203-69 и влагомеры других типов. Пределы допускаемых погрешностей образцовых и рабочих средств измерений должны были соответствовать отношению 1:3.

Для удостоверения точности измерений и подтверждения их метрологических характеристик согласно Федеральному закону №102-ФЗ необходимо гарантировать прослеживаемость единицы объемного влагосодержания от рабочего средства измерения до вышестоящего эталона. Обладая высокой точностью диапазон измерений поточных влагомеров, установок и стендов калибровки и поверки составляет от 0 до 100%. Текущий государственный специальный эталон ГЭТ 87-75 не обеспечивает передачу единицы объемного влагосодержания в полном диапазоне и точности

воспроизведения [90]. Утвержденная поверочная схема для средств измерений объемного влагосодержания нефти оказалась непригодной, единство измерений не гарантировалось. В связи с этим возникла потребность в обновлении поверочной схемы и совершенствовании Государственного специального эталона ГЭТ 87-75.

Поэтому в 2012 г. был утвержден Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии N 252 «Об утверждении Государственного первичного специального эталона единицы объемного влагосодержания нефти и нефтепродуктов» об использовании ГЭТ 87-2011 взамен ГЭТ 87-75 [81].

3.5 Современные методы и средства контроля наличия воды в нефти и нефтепродуктах в России

В настоящее время для контроля наличия воды в нефти и нефтепродуктах в лабораторных условиях получили распространения методы Карла Фишера, а также Дина-Старка (Рисунки 43, 44). Для измерения влагосодержания в потоке используются поточные влагомеры, в частности СВЧ-типа (Рисунок 45).



Рисунок 43 –Аппарат для определения содержания воды в нефтепродуктах (метод Дина-Старка)



Рисунок 44 –Аппарат для определения содержания воды в нефтепродуктах методом титрования Карла Фишера

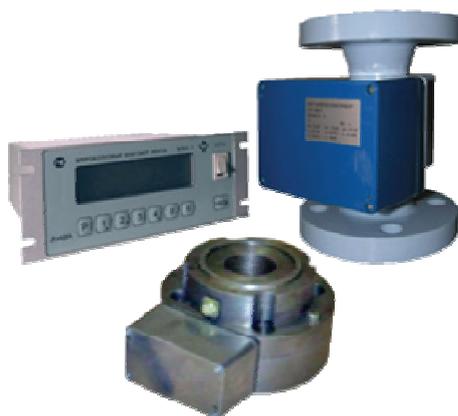


Рисунок 45 – Современный поточный СВЧ-влажномер

Выводы по главе 3

1. Анализ развития методов и средств контроля наличия воды в нефти и нефтепродуктах показал, что с XIX века происходило непрерывное развитие средств и технологий, что вело к постоянному увеличению их точности и чувствительности. Диапазон анализируемого влагосодержания с годами расширился до практически с 0 до 100%.

2. История развития эталонов для средств измерений влагосодержания нефти и нефтепродуктов в России началась с создания научно-исследовательской лаборатории мер и весов в 1917 году. В 1925 году была создана лаборатория измерения влажности нефти, в которой проводилась калибровка влагомеров и создание эталонов. При этом развитие эталонов и нормативной документации в области измерений влагосодержания продолжается и в настоящее время.

Глава 4

РАЗВИТИЕ МЕТОДА КОНТРОЛЯ НАЛИЧИЯ ВОДЫ В ПОТОКЕ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЗРАЧНОСТИ

4.1 Разработка метода контроля наличия воды в потоке дизельного топлива на основе определения прозрачности

Во многих технических системах и устройствах наличие воды является нежелательным обстоятельством. Например, наличие воды в топливе приводит к образованию ржавчины и коррозии компонентов топливной системы автомобиля. Современные топливные системы стали настолько чувствительнее к воде по сравнению с системами более низкого давления, что в требования производителей теперь входит запрет на поступление свободной воды в двигатель. При этом на предприятиях существует следующий ряд проблем: обводненность принимаемого нефтепродукта и отсутствие чувствительных приборов, способных уловить превышение допустимой концентрации воды. На сегодняшний день в России при отпуске нефтепродуктов необходимо, чтобы они соответствовали требованиям, предъявляемым к физико-химическим и эксплуатационным показателям, в частности массовая доля воды не должна превышать 200 мг/кг (по ГОСТ 32511-2013 [29]).

Таким образом, оперативное определение наличия воды в дизельном топливе является актуальной задачей. Определение содержания воды в лабораторных условиях является стандартным методом. Но крайне важно обеспечивать контроль именно в оперативных условиях еще до отпуска продукта, в потоке. Причем точность определения в данном случае будет на втором плане, на первом – факт наличия повышенного содержания воды.

Цель следующего исследования является разработка метода оперативного определения наличия воды в дизельном топливе. В качестве инструмента предлагается использовать изменение прозрачности.

Схема осуществления метода предлагается следующая (Рисунок 46).

1 Установка источника света (светодиода) и фоторезистора внутри трубопровода, перекачивающего дизельного топлива, на диаметрально противоположных точках, так чтобы источник был направлен на фоторезистор. Возможна установка внутри трубы из стекла или прозрачного пластика.

2 Контроль сопротивления фоторезистора в режиме реального времени. Возможно, предусмотреть определения значений по отношению к значениям, определенным некоторое время назад (к примеру, сутки) для исключения влияния старения, выгорания элементов

3 Быстрое повышение сопротивления фоторезистора выше определенного порога будет означать появление воды в потоке, и будет подаваться сигнал на закрытие отсечного клапана. Расстояние между датчиком и отсечным клапан выбирается таким, чтоб с учетом времени срабатывания контроллера партия дизельного топлива с повышенным содержанием воды не проходила дальше клапана.

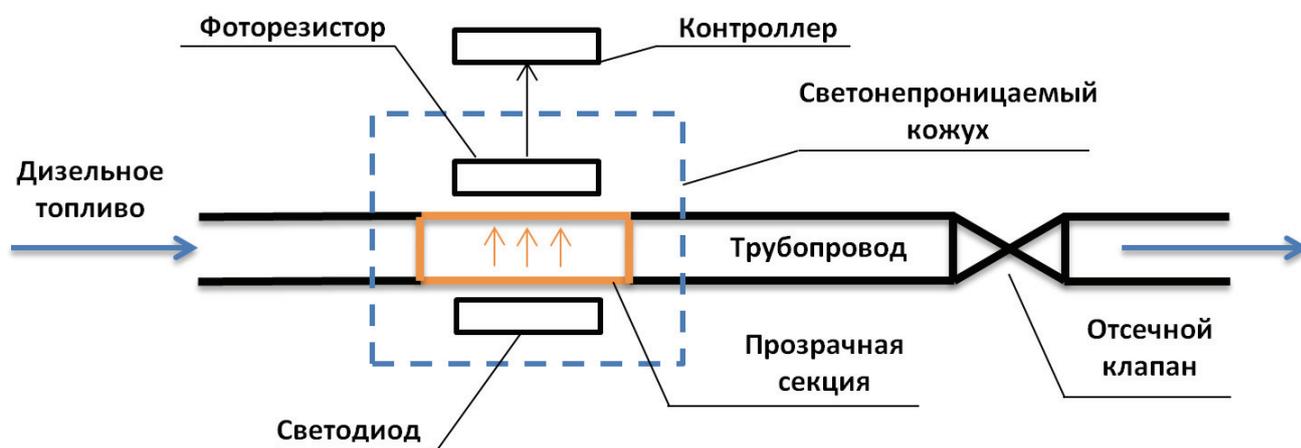


Рисунок 46 – Схема реализации предлагаемого метода

Задачей следующего исследования будет формирование методики для определения порога идентификации наличия воды в дизельном топливе для определенного устройства.

Исследования выполнены для условия контроля наличия красителя в воде, и наличия воды в дизельном топливе. Опыт с использованием воды позволит лучше отработать проведение экспериментов и нагляднее определить вид зависимости прозрачности от концентрации воды.

4.1.1 Исследование прозрачности воды в зависимости от концентрации красителя

Для исследования прозрачности воды в зависимости от концентрации красителя была изготовлена экспериментальная установка, состоящая из контроллера Arduino Nano, светодиода, фоторезистора. Были подготовлены различные растворы воды красителем Романовского-Гимзе с диапазоном концентраций 0,00 – 0,65 % с шагом 0,05% (Рисунок 47).



Рисунок 47 – Опытные образцы: вода с разбавленным в ней красителем Романовского-Гимзе: *слева с концентраций 0,05%, справа – 0,65%*

Для исключения влияния солнечного и искусственного света измерения проводились в темной комнате.

Получены результаты замеров. Для каждой концентрации фиксировалось по 10 значений (Таблица 2).

Таблица 2 – Показания контроллера в зависимости от концентрации растворителя

Номер замера	Концентрация растворителя, %													
	0	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65
1	843	583	447	297	164	154	117	102	92	62	54	44	33	32
2	844	584	446	295	165	153	114	103	89	61	53	42	34	29
3	843	586	447	296	165	153	116	101	90	61	52	44	36	29
4	843	585	445	295	166	152	115	103	90	60	55	45	34	30
5	845	587	447	295	167	151	114	103	91	62	54	41	35	30
6	844	586	446	296	165	154	115	102	89	62	55	42	37	29
7	843	587	447	297	166	154	116	101	91	63	56	43	35	30
8	844	586	448	298	165	152	116	103	90	61	55	44	35	28
9	843	586	447	297	169	153	117	101	90	62	53	43	34	31
10	845	587	446	296	166	154	114	100	89	63	54	42	33	30

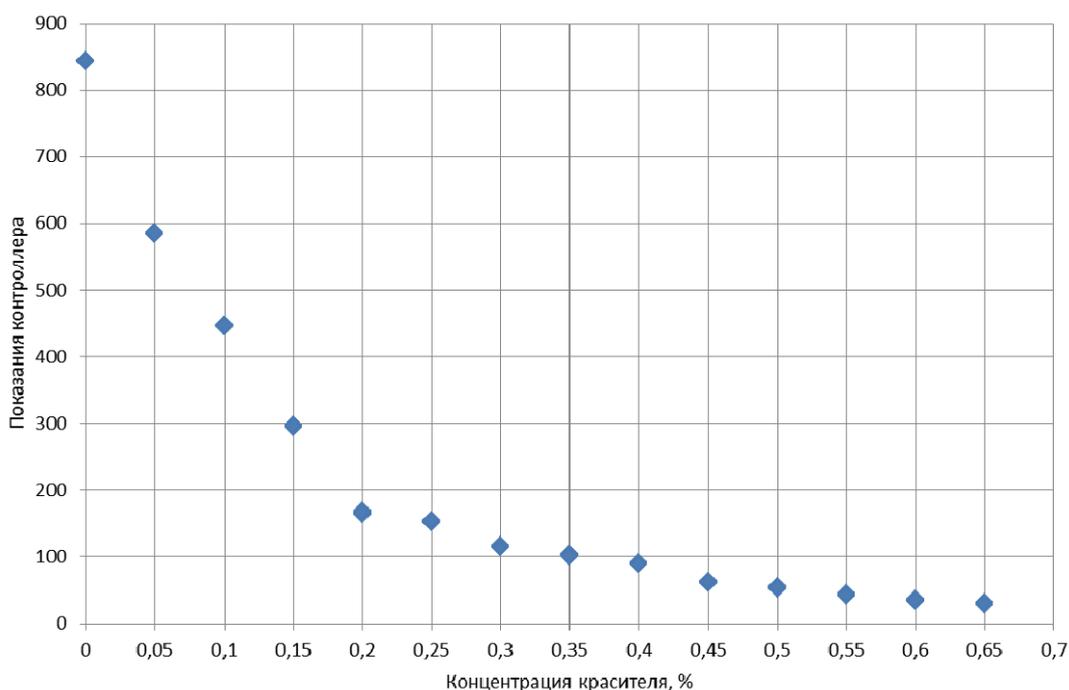


Рисунок 48 – Показания контроллера в зависимости от концентрации растворителя

Следующим шагом является определения типа зависимости. Можно принять следующие зависимости для анализа:

- линейная регрессия первого порядка (линейная зависимость);

- линейная регрессия второго порядка (квадратичная зависимость);
- линейная регрессия третьего порядка (кубическая зависимость);
- линейная регрессия 4-го и больших порядков;
- показательная функция (экспоненциальная зависимость).

Данные зависимости имеют различное количество степеней свободы. Более простые зависимости, например, линейная, могут не достаточно точно описывать измерения, с другой стороны, использование сложных зависимостей может привести к переобучению.

При определении оптимальной функции аппроксимации будем использовать в качестве функции потерь сумму среднеквадратичных отклонений, которая здесь будет минимизироваться. Поскольку далее будет использоваться логарифмирование при использовании функции экспоненты, то при определении среднеквадратичных отклонений будут использованы относительные величины.

Для определения функции потерь воспользуемся кросс-валидацией. Разобьем все имеющиеся измерения на 140 различных пар, состоящих из обучающей выборки размером 139 и одного тестирующего значения. Для каждой из пар подберем коэффициенты функции аппроксимации, определим функцию потерь. Далее выберем ту зависимость, для которой она будет наименьшей.

Результаты вычислений представлены в Таблице 3 и на Рисунках 49–56.

Таблица 3 – Показания контроллера в зависимости от концентрации растворителя

Вид зависимости	Аргументы функции	Значение функции	Коэффициенты регрессии	Смещение регрессии	Среднеквадратичное отклонение относительных величин
Линейная	X	Y	-997,48	540,009	0,14834
Регрессия 2-го порядка	X, X ²	Y	-3032,94 3131,48	743,555	0,14269
Регрессия 3-го порядка	X, X ² , X ³	Y	-4963,99 10839,85 -7906,02	828,347	0,04488
Регрессия 4-го порядка	X, X ² , X ³ , X ⁴	Y	-5743,86 16708,65 -22272,15 11050,87	845,279	0,00726
Регрессия 5-го порядка	X, X ² , X ³ , X ⁴ , X ⁵	Y	-5257,16 10716,76 3469,53 -34171,01 27828,85	839,949	0,00840
Регрессия 6-го порядка	X, X ² , X ³ , X ⁴ , X ⁵ , X ⁶	Y	-4913,87 4394,47 45038,86 -157459,44 196404,91 -86449,26	838,143	0,00596
Регрессия 7-го порядка	X, X ² , X ³ , X ⁴ , X ⁵ , X ⁶ , X ⁷	Y	-6130,71 35569,62 -242878,15 1104479,93 -2645720,42 3091315,74 -1396819,78	840,893	0,008916
Экспоненциальная зависимость	X	Ln(Y)	-5,02077	6,469491	0,002842

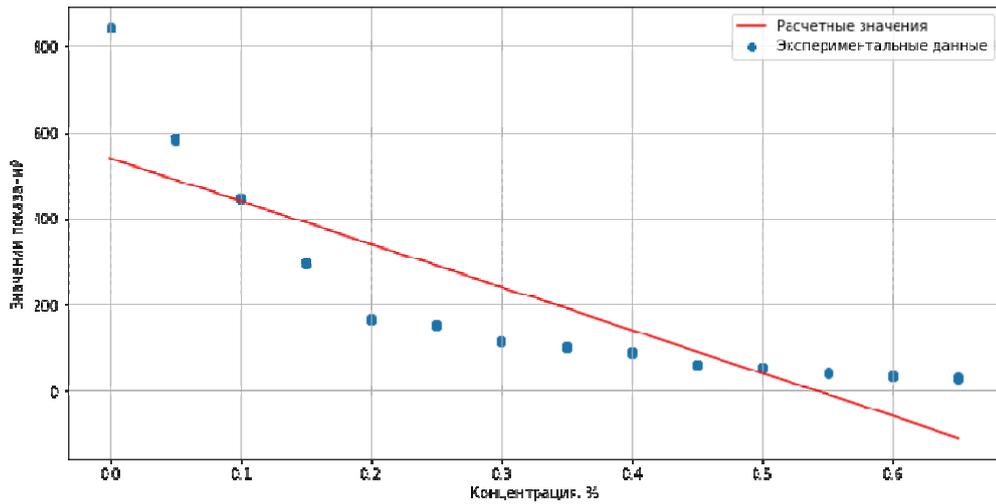


Рисунок 49 – Результаты обработки экспериментальных данных с водой полиномом первого порядка

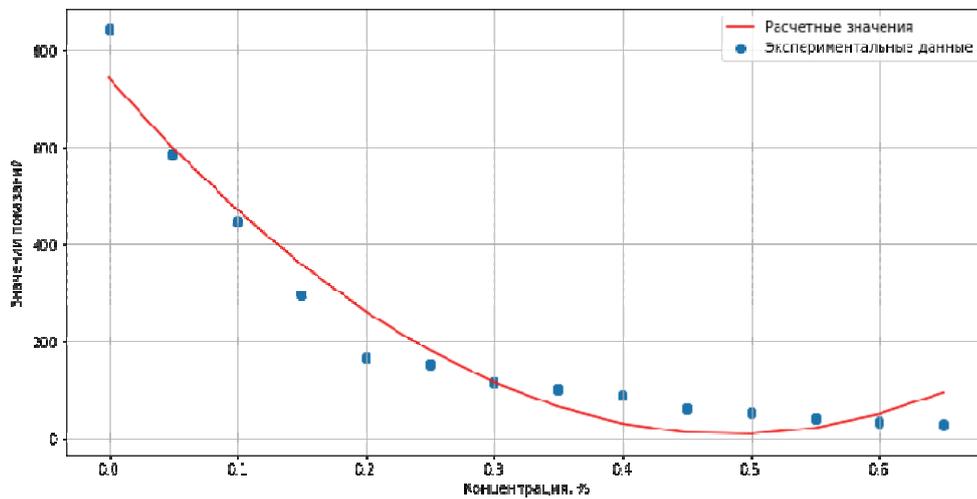


Рисунок 50 – Результаты обработки экспериментальных данных водой полиномом второго порядка

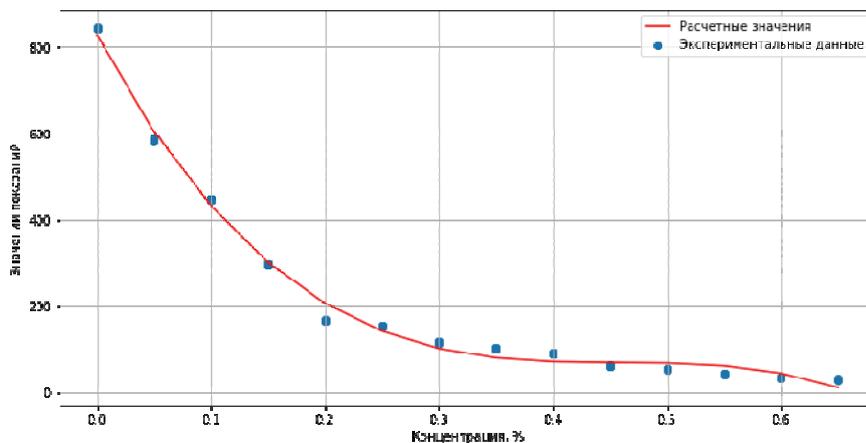


Рисунок 51 – Результаты обработки экспериментальных данных с водой полиномом третьего порядка

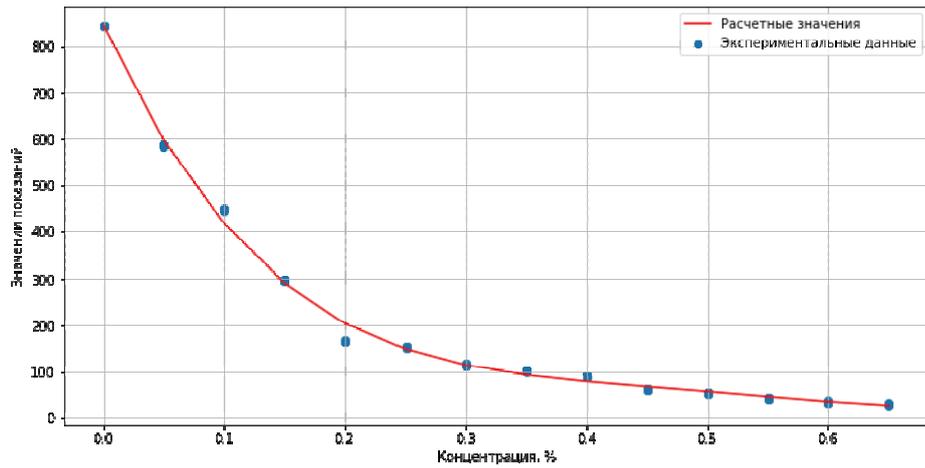


Рисунок 52 – Результаты обработки экспериментальных данных с водой полиномом 4-го порядка

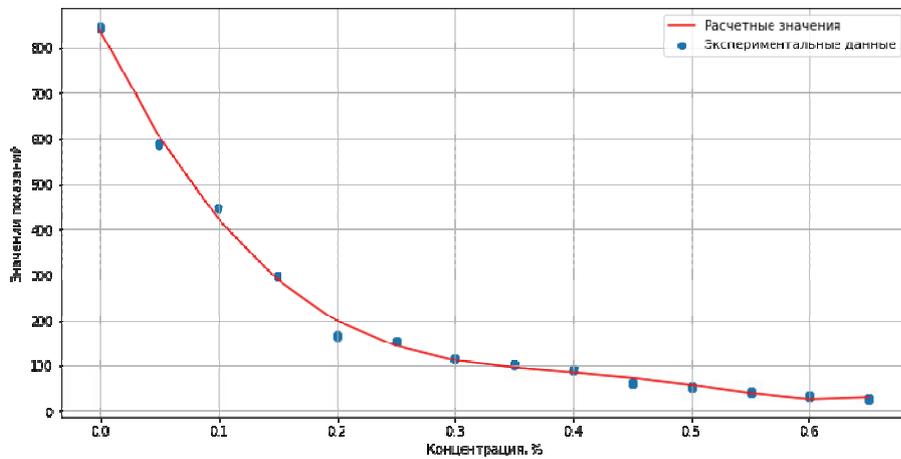


Рисунок 53 – Результаты обработки экспериментальных данных с водой полиномом 5-го порядка

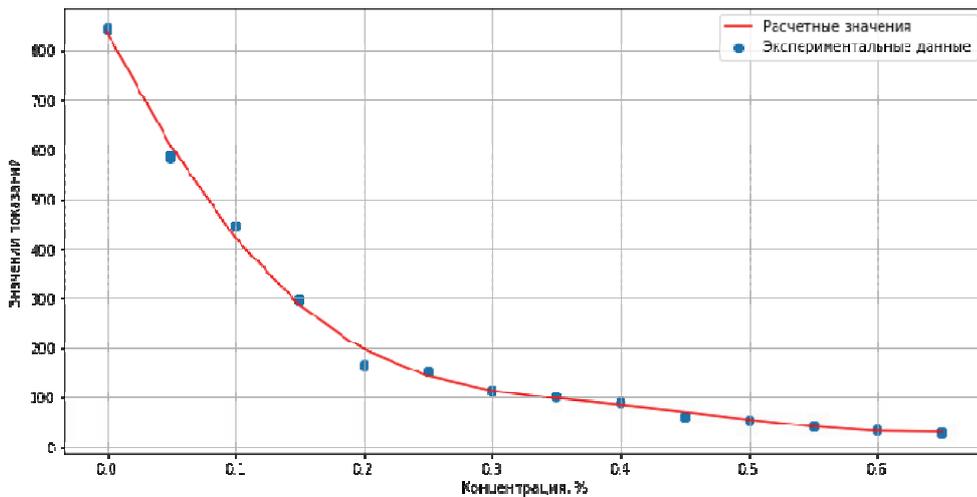


Рисунок 54 – Результаты обработки экспериментальных данных с водой полиномом 6-го порядка

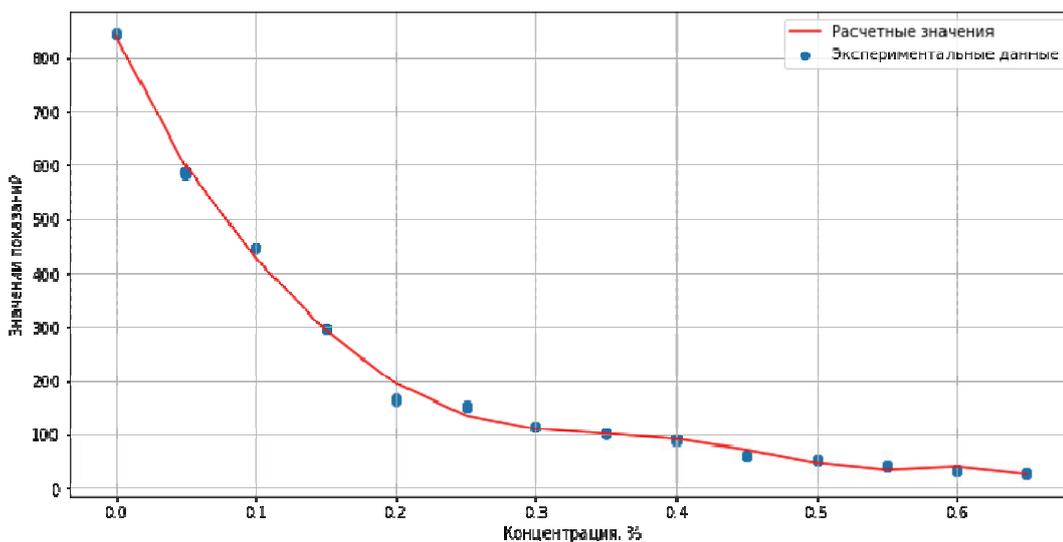


Рисунок 55 – Результаты обработки экспериментальных данных с водой полиномом 7-го порядка

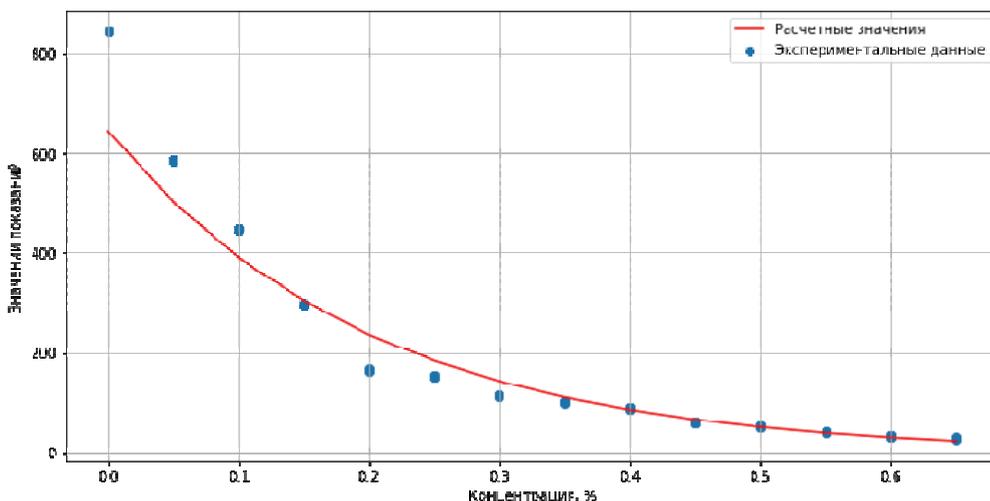


Рисунок 56 – Результаты обработки экспериментальных данных с водой экспоненциальной зависимостью

На основе обработки экспериментальных данных определено, что оптимальным методом является использование экспоненциальной зависимости. Более того, такая форма зависимости более очевидно с физической точки зрения: затухание сигналов в средах, обычно, как раз и описывается такой формой зависимости.

4.1.2 Исследование прозрачности дизельного топлива в зависимости от концентрации воды

Для исследования прозрачности дизельного топлива в зависимости от концентрации воды была использована экспериментальная установка из предыдущего опыта. Концентрация изменялась в опыте в интервале 0,00–0,65 % с шагом 0,05% (Рисунок 57).

Отмечаем, что калибровка должна выполняться для различных температур эксплуатации, и метод может работать при температурах выше температуры помутнения дизельного топлива.



Рисунок 57 – Опытные образцы: дизельное топливо без содержания (слева) и содержанием воды (справа)

Получены результаты замеров. Для каждой концентрации фиксировалось по 10 значений.

Метод обработки результатов аналогичен представленному ранее.

Результаты вычислений представлены в Таблицах 4, 5 и на Рисунках 58–65.

Таблица 4 – Показания контроллера в зависимости от концентрации воды

Номер замера	Концентрация растворителя, %									
	0,02	0,025	0,03	0,035	0,04	0,045	0,05	0,055	0,06	0,065
1	825	809	806	789	776	737	721	707	675	658
2	827	808	809	787	774	736	719	705	677	655
3	829	808	807	786	774	735	720	709	675	657
4	821	810	805	788	775	737	722	707	676	655
5	824	811	810	786	773	733	718	706	679	660
6	826	809	809	787	775	736	721	708	678	657
7	824	808	805	787	775	734	720	709	678	655
8	820	809	806	788	774	736	719	706	679	656
9	826	810	807	789	776	737	717	705	680	659
10	825	808	810	786	777	739	721	708	678	660

Таблица 5 – Показания контроллера в зависимости от концентрации растворителя

Вид зависимости	Аргументы функции	Значение функции	Коэффициенты регрессии	Смещение регрессии	Среднеквадратичное отклонение относительных величин
Линейная	X	Y	-3844,121	913,455152	0,001123
Регрессия 2-го порядка	X, X ²	Y	-1076,470 -32560,606	861,358182	0,000831
Регрессия 3-го порядка	X, X ² , X ³	Y	5827,436 -206780,886 1366433,566	777,732448	0,000731
Регрессия 4-го порядка	X, X ² , X ³ , X ⁴	Y	9273,205 -341800 3589510 -13076923	746,779371	0,000728
Регрессия 5-го порядка	X, X ² , X ³ , X ⁴ , X ⁵	Y	-117823 6414327 -168112028 2081846154 -9858461538	1658,070909	0,000649
Экспоненциальная зависимость	X	Ln(Y)	-5,02077	6,837296	0,000195

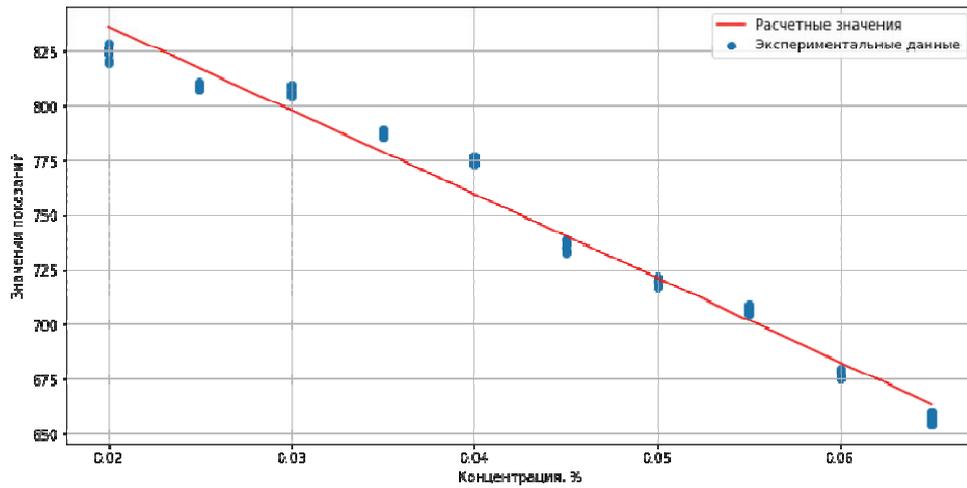


Рисунок 58 – Результаты обработки экспериментальных данных с дизельным топливом полиномом первого порядка

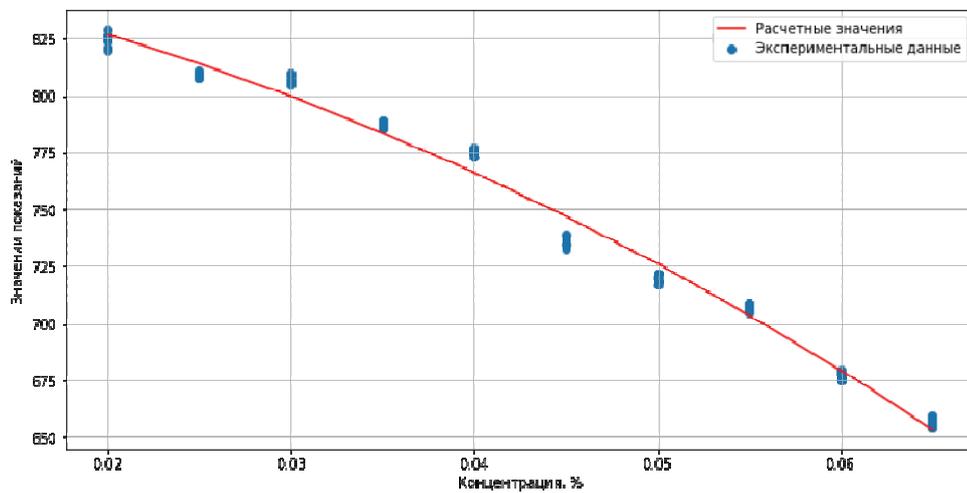


Рисунок 59 – Результаты обработки экспериментальных данных с дизельным топливом полиномом второго порядка

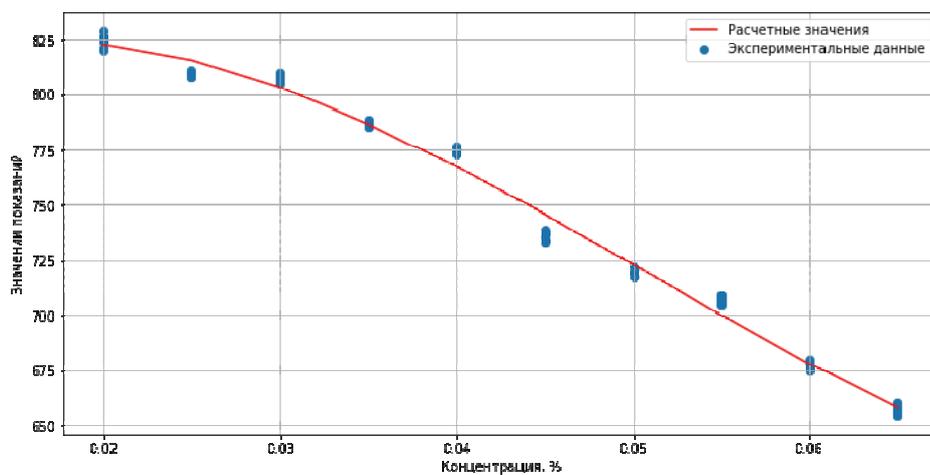


Рисунок 60 – Результаты обработки экспериментальных данных с дизельным топливом полиномом третьего порядка

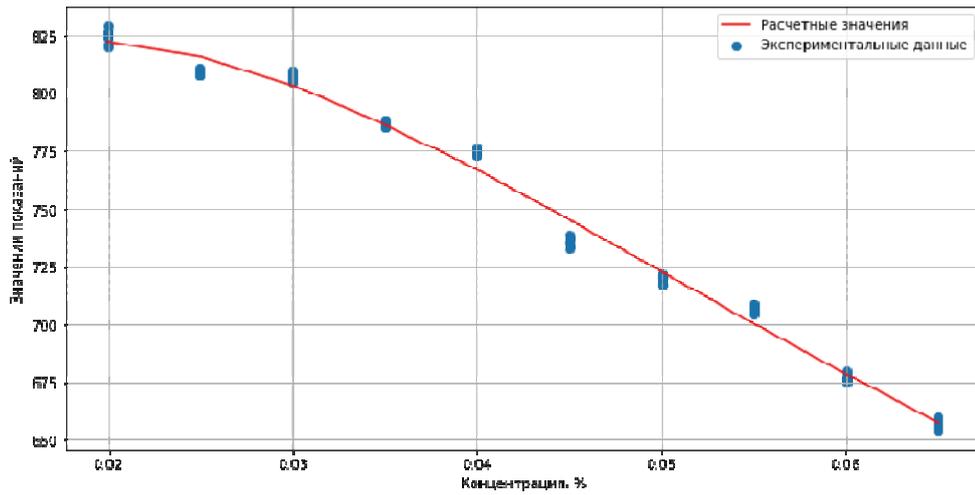


Рисунок 61 – Результаты обработки экспериментальных данных с дизельным топливом полиномом 4-го порядка

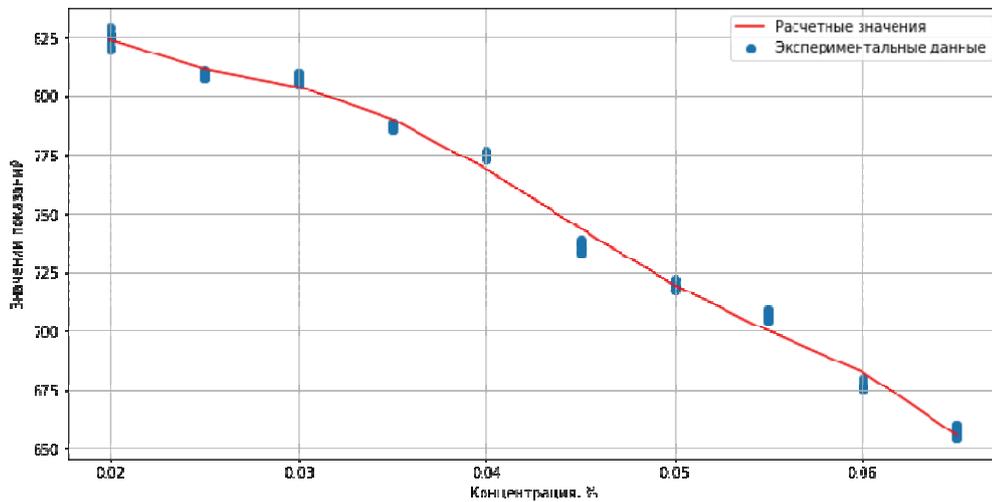


Рисунок 62 – Результаты обработки экспериментальных данных с дизельным топливом полиномом 5-го порядка

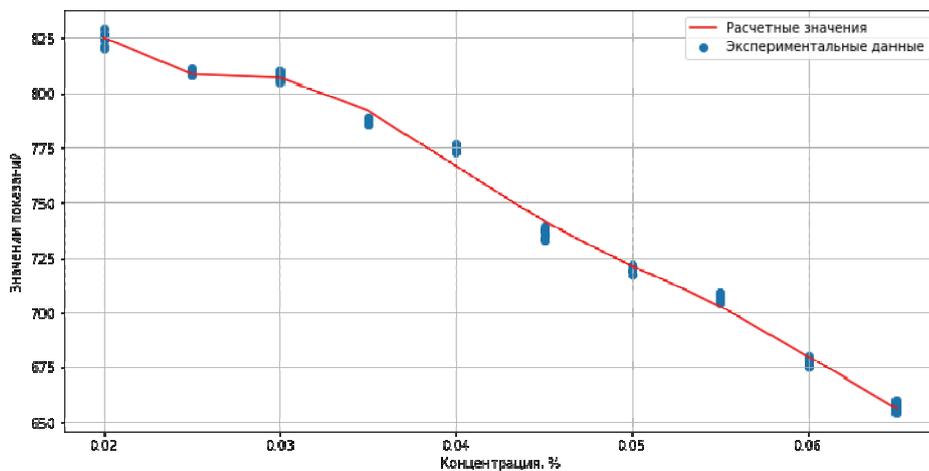


Рисунок 63 – Результаты обработки экспериментальных данных с дизельным топливом полиномом 6-го порядка

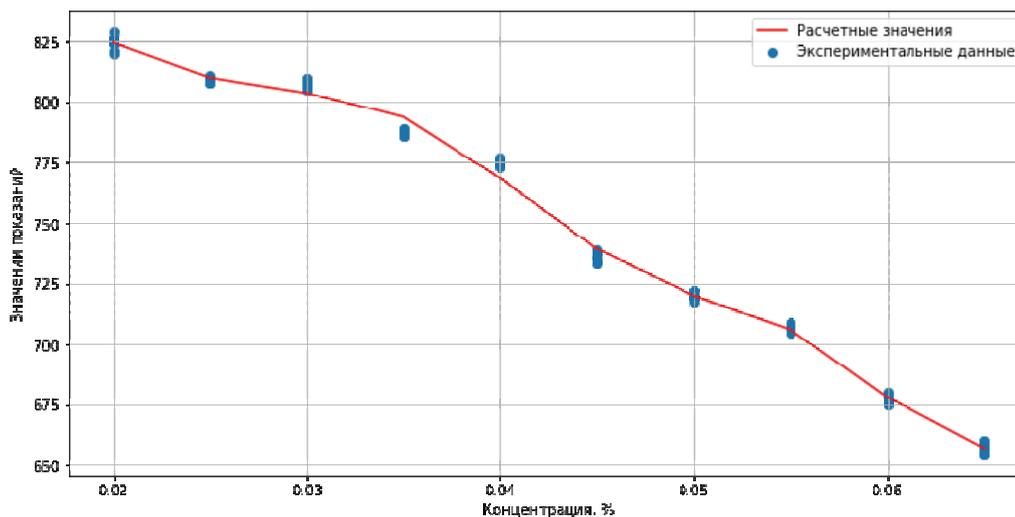


Рисунок 64 – Результаты обработки экспериментальных данных с дизельным топливом полиномом 7-го порядка

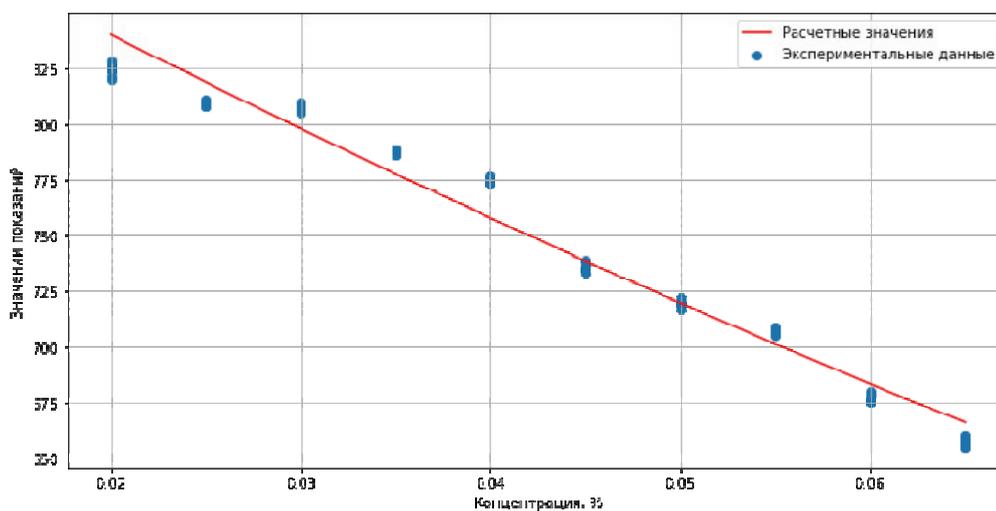


Рисунок 65 – Результаты обработки экспериментальных данных с дизельным топливом экспоненциальной зависимостью

Заключаем, что наилучшей зависимостью является экспоненциальная. На основе полученных результатов получаем, что показания прибора зависят от концентрации воды в дизельном топливе согласно следующему уравнению:

$$Y = e^{6,837-5,021x}, \quad (6)$$

где Y – показания микроконтроллера;

x – концентрация воды в дизельном топливе (в процентах).

Показание прибора при нулевой концентрации воды составит:

$$Y(0) = 931,69. \quad (7)$$

Далее необходимо определить, при каком значении показания прибора стоит заключить, что концентрация воды превышает пороговое 0,02% согласно требованиям нормативной документации.

Это можно сделать различными способами в зависимости от деталей постановки задачи. Рассмотрим некоторые из возможных случаев.

В случае абсолютной точности прибора пороговое значение для сигнализации определяется простой обратной поставкой значения 0,02% в уравнение (6). Это приводит к получению значения 842,67.

Однако, оборудование имеет определенную погрешность. Для условий эксперимента для каждой концентрации среднее среднеквадратичное отклонение составило $\sigma=1,563$. Если считать, что среднее значение концентрации воды в дизельном топливе в нормальных условиях неизвестно, то можно оценить, при каком значении показаний с заданной доверительной вероятностью достигнет порогового значения.

В том случае, если стоит задача надежного определения нештатной ситуация, к примеру, с доверительной вероятностью 95%, то пороговое значение для срабатывания прибора определится из следующего уравнения:

$$F(x; \mu=842,67; \sigma=1,563) = 0,95, \quad (8)$$

где F – функция нормального распределения; x – показание срабатывания прибора; μ – математическое ожидание показания прибора; σ – среднеквадратичное отклонение показаний прибора.

Решением данного уравнения является $x = 845,24$.

В том случае, если стоит задача преждевременного определения нештатной ситуация, к примеру с доверительной вероятностью 5%, то пороговое значение для срабатывания прибора определится из следующего уравнения:

$$F(x; \mu=842,67; \sigma=1,563) = 0,05, \quad (9)$$

Решением данного уравнения является $x = 840,10$.

Также возможно применение рискоориентированного подхода. Согласно данному подходу неправильное предсказание нештатной ситуации

потенциально несет за собой расходы, при этом стоит разделять цену ложной тревоги (ошибка 1-го рода) C_1 и цену пропуска нештатной ситуации (ошибка 2-го рода) C_2 . Очевидно, что цена пропуска нештатной ситуации в условии производства крайне высока, но при этом и ложная тревога приводит к определенным затратам, хоть и меньшим. Каждое предсказание верно с некоторой вероятностью α и β соответственно, и суммарно цена ошибки в общем виде определяется следующим выражением:

$$R = C_1\alpha + C_2\beta \rightarrow \min. \quad (10)$$

Очевидно, что работу прибора и метода необходимо оптимизировать таким образом, чтобы цена ошибки была минимальной. Считая, что показаний прибора соответствуют нормальному закону распределения, получаем, что последнюю формулу можно переписать следующим образом:

$$R = C_1 \int_{x_0}^{\infty} \frac{1}{\sigma_{uu} \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - \bar{x}_{uu})^2}{2\sigma_{uu}^2}\right) dx + C_2 \int_{-\infty}^{x_0} \frac{1}{\sigma_n \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - \bar{x}_n)^2}{2\sigma_n^2}\right) dx \quad (11)$$

где \bar{x}_{uu} , \bar{x}_n , σ_{uu} , σ_n – среднее значение концентрации и среднеквадратичное отклонение концентрации воды при штатной и нештатной ситуации соответственно; x_0 – концентрация, определенная разработанным прибором, при котором происходит сигнализация аварийной ситуации; x – значение концентрации.

Для определения минимума функции найдем ее производную:

$$\frac{dR}{dx} = -C_1 \frac{1}{\sigma_{uu} \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - \bar{x}_{uu})^2}{2\sigma_{uu}^2}\right) + C_2 \frac{1}{\sigma_n \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - \bar{x}_n)^2}{2\sigma_n^2}\right), \quad (12)$$

В случае минимума функции данная производная равна нулю. Приравняем ее к нулю, и после преобразований получаем квадратное уравнение, и далее следующее выражение:

$$x = \frac{(\sigma_{uu}^2 \bar{x}_n - \sigma_n^2 \bar{x}_{uu}) \pm \sqrt{(\sigma_{uu}^2 \bar{x}_n - \sigma_n^2 \bar{x}_{uu})^2 - (\sigma_{uu}^2 - \sigma_n^2) \left(\sigma_{uu}^2 \bar{x}_n^2 - \sigma_n^2 \bar{x}_{uu}^2 - 2\sigma_n^2 \sigma_{uu}^2 \ln\left(\frac{C_2 \sigma_{uu}}{C_1 \sigma_n}\right) \right)}}{(\sigma_{uu}^2 - \sigma_n^2)} \quad (13)$$

Значение C_2/C_1 , среднее значение концентрации воды в топливе и соответствующее среднеквадратичное отклонение должны определяться для каждого предприятия исходя из условий, в которых оно находится. Также величины, касательно прибора, определяются исходя из его фактических параметров.

Для данных эксперимента примем дополнительно следующие условные параметры: $\bar{x}_{и} = 0,01$; $\sigma_{и} = 0,003$; $C_2/C_1 = 100$. Исходя из результатов проведения эксперимента: $\bar{x}_{н} = 0,02$; $\sigma_{н} = 0,000369$. В этом случае получаем следующую зависимость риска от порога сигнализации (Рисунок 66):

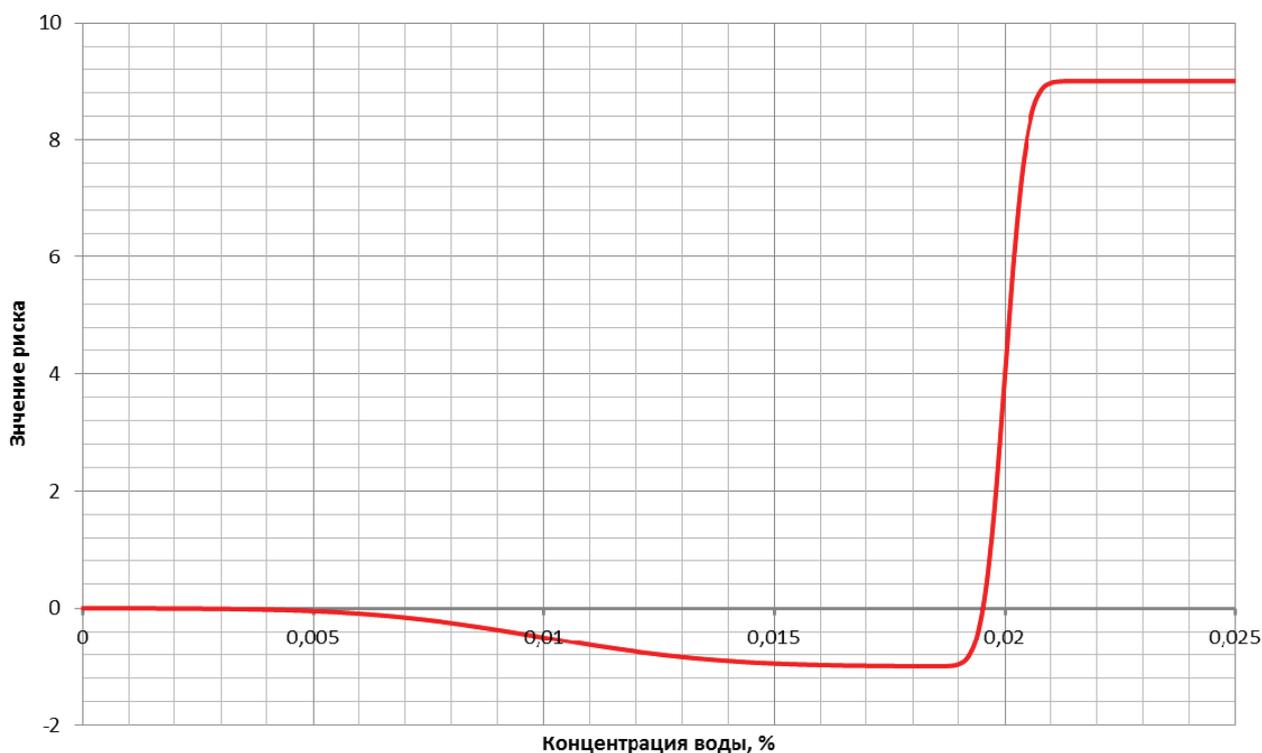


Рисунок 66 – Зависимость риска от порога сигнализации

Минимальное значение риска $R = -0,9975$ достигается при $x_0 = 0,01849\%$. Таким образом, прибор должен срабатывать при значении $Y(0,01849\%) = 849,10$ согласно формуле (6).

В этом случае вероятность ложной тревоги (ошибка 1-го рода) равна:

$$\alpha = \int_{x_0}^{\infty} \frac{1}{\sigma_u \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - \bar{x}_u)^2}{2\sigma_u^2}\right) dx, \quad (14)$$

Вероятность пропуска нештатной ситуации (ошибка 2-го рода) равна:

$$\beta = \int_{-\infty}^{x_0} \frac{1}{\sigma_n \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - \bar{x}_n)^2}{2\sigma_n^2}\right) dx, \quad (15)$$

Применяя принятые ранее значения, получаем вероятности ошибки 1-го и 2-го рода: $\alpha=0,23\%$; $\beta=0,00208\%$.

Таким образом, представлен прототип устройства для измерения прозрачности дизельного топлива, что позволит оперативно контролировать наличие воды в дизельном топливе. Например, такое устройство в силу его технической простоты можно устанавливать на топливных колонках или в автомобиле. Также предложена методическая база для интерпретации результатов экспериментальных данных и выбора порогового значения срабатывания сигнализации о наличии предельной концентрации воды в топливе.

Выводы по главе 4

1. Предложен метод определения предельно допустимой концентрации воды в дизельном топливе на основе измерения его прозрачности в режиме реального времени. Разработан электронный прототип, проведены экспериментальные исследования по измерению прозрачности в зависимости от концентрации воды.

2. Предложен алгоритм определения значения срабатывания сигнализации по определению предельного содержания воды в дизельном топливе на основе риско-ориентированного подхода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе собранного и исследованного материала воссоздана целостная историческая картина развития теории и средств измерения расхода жидкости с конца XVIII века и показано, что особенность развития средств измерения расхода жидкости по сравнению с другими техническими направлениями заключается в том, что теоретические достижения в этой области почти сразу же получали свое практическое воплощение.

2. Установлено, что в XIX веке нефтяная отрасль прошла большой путь по изучению нефти. В начале века не существовало единого понимания, что такое нефть, из чего она состоит, и, более того, не было единой терминологии. Однако к концу века уже сложилось понимание о компонентном составе, что сформировало достаточную научно-техническую базу для интенсивного изучения и распространения нефти как важнейшего энергоресурса в XX веке, и далее привело к появлению быстрых и эффективных методов определения компонентного состава нефти с высокой достоверностью.

3. Анализ развития методов и средств контроля наличия воды в нефти и нефтепродуктах показал, что с XIX века происходило непрерывное развитие средств и технологий, что вело к постоянному увеличению их точности и чувствительности. Диапазон анализируемого влагосодержания с годами расширился практически с 0 до 100 %. Но при этом сохраняется востребованность в оперативных методах определения содержания воды в топливе.

4. В развитие оперативных методов определения содержания воды в топливе предложен метод на основе риск-ориентированного подхода и алгоритм обработки данных по определению предельно допустимой концентрации воды в дизельном топливе на основе измерения его прозрачности в режиме реального времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдуллаев, А.А. Контроль в процессах транспорта и хранения нефтепродуктов / А.А. Абдуллаев, В.В. Бланк, В.А. Юфин – М.: Недра, 1990.– 263 с.
2. Абрамов, Г. С. Анализ метрологических возможностей измерителей дебита нефтяных скважин // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности.– 2006.– №10.– С. 2-7.
3. Абрамов, Г. С. Внедрение национального стандарта ГОСТ Р 8.6152005 (ситуация и проблемы) // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности.– 2007.– №9.– С. 2-6.
4. Абрамов, Г. С. О внедрения стандарта ГОСТ Р 8.615-2005 // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности.– 2006.– №6.– С. 2-5.
5. Анцелиович Е.С. Леонардо да Винчи: Элементы физики. М.: Учпедгиз, 1955.– 88 с.
6. Ахадов, Я. Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. Справочник.– М.: Наука, 1977.– 400 с.
7. Байков, Н. М. Лабораторный контроль при добыче нефти и газа / Н. М. Байков, Х. Х. Сайфутдинова, Г. Н. Авдеева.– М.: Недра, 1983.– 128 с.
8. Беляков, В. Л. Автоматический контроль параметров нефтяных эмульсий: справочное пособие В. Л. Беляков.– М.: Недра, 1992.– 202 с.
9. Бензарь, В. К. Техника СВЧ-влажнометрии.– Минск: Высшая школа, 1974.– 352 с.
10. Бенин, С.Д.Диэлектрическаяпроницаемость нефтяных эмульсий /С. Д. Бенин, В. А. Гершгорен, К. С. Романько. и др. // Нефтяное хозяйство. 1975.– №11.– С. 34 – 37.
11. Берлинер, М. А. Измерения влажности.– М.: Энергия, 1973.– 319 с.

12. Браго, Е. Н. Методы повышения чувствительности диэлькометрического измерительного преобразователя влагосодержания нефти / Е. Н. Браго, Д. В. Мартынов // Датчики и системы.– 2007.– №7.– С.21-24.
13. Браго, Е. Н. Повышение чувствительности и точности диэлькометрического измерительного преобразователя влагосодержания в нефти / Е. Н. Браго, Д. В. Мартынов // Труды РГУНГ им. И. М. Губкина.– 2010.– №1.– С.64-73
14. В ТюмГУ разрабатывают БИК-метод определения влагосодержания водонефтегазового потока [Электронный ресурс].– Режим доступа: <https://www.utmn.ru/presse/novosti/nauka-segodnya/304825/>
15. Виноградов, В. М. Образование, свойства и методы разрушения нефтяных эмульсий / В. М. Виноградов, В. А. Винокуров – М.: Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2007.– 31 с.
16. Влагомер товарной нефти лабораторный УДВН-1л. Паспорт, совмещенный с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации УШЕФ.414432.002 ПС.
17. ВОЕСН-4.00.00.000МП. Инструкция. Государственная система обеспечения единства измерений. Влагомеры сырой нефти ВОЕСН. Методика поверки, утвержденная ГЦИ СИ ОП ГНМЦ ОАО «Нефтеавтоматика» в г. Казань 15.06.2011 г.
18. Вороненко, А. В. Погрешность измерения влагосодержания нефти в СВЧ диапазоне / А. В. Вороненко, В. В. Аверин, Д. Е. Ушаткин // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности.– 2014.– №5.– С. 10-19.
19. ВСН-АТ.00.00.000 ТУ «Влагомеры сырой нефти ВСН-АТ. Технические условия».
20. Галимов, М. Р. Микроволновые методы и средства повышения эффективности мониторинга обводненности водонефтяных эмульсий: дис. ...канд. техн. наук: 05.11.13 / Галимов Марат Рафизович.– Казань, 2005.– 174 с.

21. Глушков, Э. И Типовая методика измерений количества сырой нефти и требования к проектированию систем измерений количества и параметров сырой нефти / Э. И. Глушков, М. С. Немиров, Т. Г. Силкина, А. А. Шахов, Е. Ю. Гордеев // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности. 2012.– №4.– С. 63-66.
22. Гончаров, А. А. Методы определения обводненности сырой нефти: отечественный и зарубежный опыт / А. А. Гончаров, В. М. Полторацкий, М. А. Слепян // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности.– 2008.– №4.– С. 53-56.
23. Гончаров, А. А. Оценка соответствия измерительных устройств и средств измерения требованиям ГОСТ Р 8.615-2005 / А. А. Гончаров, М. С. Немиров, В. М. Полторацкий, М. А. Слепян // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности.– 2007.– №4.– С. 5-8.
24. Горный журнал. 1866. Кн. 6 (июнь). — Санкт-Петербург : Типография Н. Н. Тверского, 1866.– 250 с.
25. ГОСТ 14203-69 Нефть и нефтепродукты. Диэлькометрический метод определения влажности: – М.: Стандартиформ, 2006.– 7 с.
26. ГОСТ 1547-84 Масла и смазки. Методы определения наличия воды: – М.: Стандартиформ, 2002.– 11 с.
27. ГОСТ 2477-2014 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды».– М.: Стандартиформ, 2018.– 12 с.
28. ГОСТ 2477-65 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды.– М.: Стандартиформ, 2004.– 6с.
29. ГОСТ 32511-2013 Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия.
30. ГОСТ 8.019-75. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственный первичный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений тангенса угла потерь.– М. : Издательство стандартов, 1985.– 6с.
31. ГОСТ 8.190-76. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственный специальный эталон и общесоюзная

- поверочная схема для средств измерений объемного влагосодержания нефти и нефтепродуктов.– М.: Издательство стандартов, 1976.– 5 с.
32. ГОСТ 8.615-2005. Измерения количества извлекаемых из недр нефти и нефтяного газа. Общие метрологические и технические требования. — М.: Стандартиформ, 2005. — 42с.
 33. ГОСТ 9965-76 Нефть для нефтеперерабатывающих предприятий. Технические условия.
 34. ГОСТ Р 51858-2002 Нефть. Общие технические условия.– М.: Стандартиформ, 2006.– 17с.
 35. ГОСТ Р 54284-2010 Нефти сырые. Определение воды кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру: – М.: Стандартиформ, 2019.– 8 с.
 36. ГОСТ Р 56340-2015 Жидкости органические. Определение воды кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру. – М.: Стандартиформ, 2019.– 12 с.
 37. Дробков, В. П. Методы и средства измерений влажности нефти / В. П. Дробков, С. А. Лабутин // Датчики и системы.– 2002.– №11.– С. 23-27.
 38. Железняков, А. Н. Микроволновой влагомер / А. Н. Железняков, Р. И. Саитов, Р. Г. Абдеев // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности.– 2012.– №4.– С. 78-80.
 39. Зворыкин А.А. История техники / А.А. Зворыкин, В.И. Осьмова, С.В. Чернышев, Н.И. Шухардин – М.: Наука, 1962.– С. 58.
 40. Влагомеры нефти AGAROW -200 фирмы «AgarCorporation», США. Методика поверки, утвержденная ГЦИ СИ ФГУП ВНИИР 10.2009 г.
 41. Влагомеры нефти поточные EASZ-1 модели MOD 4300. Методика поверки, утвержденная ГЦИ СИ ФГУП ВНИИР 01.08.2013 г.
 42. Инструкция. Государственная система обеспечения единства измерений. Влагомеры сырой нефти ВСН-АТ. Методика поверки, утвержденная ГЦИ СИ ФГУП ВНИИР 18.12.2009 г.
 43. Калинина, К. В. Портативный оптический анализатор содержания воды в нефти на основе оптопары «светодиодная матрица-широкополосный

- фотодиод» среднего ИК диапазона / К.В. Калинина, С.С. Молчанов, Н.Д. Стоянов, А.П. Астахова, Х.М. Салихов, Ю.П. Яковлев // Журнал технической физики.– 2010. -том 80, вып. 2.– С.99-104.
44. Китушина, И. А. Инфракрасная спектроскопия МНПВО эмульсий: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Китушина Ирина Александровна.– Сумгаит, 1984.– 178 с.
45. Киясбейли, А.Ш. Вихревые измерительные приборы / А.Ш. Киясбейли, М.Е. Перельштейн – М.: Машиностроение, 1978. 152 с.
46. Клугман, И. Ю. Влияние флокуляции на диэлектрическую проницаемость эмульсий типа В/М / И. Ю. Клугман // Коллоидный журнал.– 1974.– т. 36.– вып. 1.– С. 49-53.
47. Клугман, И. Ю. Метрологическое обоснование диэлькометрического метода измерения влажности нефти: Автореф. дис. канд. техн. наук / Клугман Илья Юльевич.– Куйбышев, 1966.– 20 с.
48. Клугман, И. Ю. Факторы, влияющие на диэлектрическую проницаемость эмульсий типа В/М / И. Ю. Клугман // Коллоидный журнал.– 1974.– Т.36, вып. 6.– С. 1062-1065.
49. Когогин, А. А. Учет нефти и нефтепродуктов. Метрологическое обеспечение / А. А. Когогин, И. И. Фишман, А. Г. Сладовский // Контроль качества продукции.– 2010.– №1.– С. 28-31
50. Копыльцова, А. Б. Влагометрия нефти и нефтепродуктов. Часть 1. Метод дистилляции: знакомый и незнакомый / А. Б. Копыльцова, Б. П. Тарасов, Д. Н. Шмаков // Контроль качества продукции.– 2014.– №6.– С.47-55.
51. Копыльцова, А. Б. Влагометрия нефти и нефтепродуктов. Часть 2 . Кулонометрический метод Карла Фишера: проблемы применения / А.Б. Копыльцова, Б.П. Тарасов, П.В. Прудей // Контроль качества продукции.– 2014.– №7. С. 49–54.
52. Красовский, Г.И. Планирование эксперимента / Г.И. Красовский, Г.Ф. Филаретов.– Минск: Изд-во БГУ, 1982.– 302 с.

53. Кремлевский П.П., Расходомеры и счетчики количества веществ: Справочник: Кн. 1. СПб.: Политехника, 2002.– 409 с.
54. Кричевский, Е. С. Теория и практика экспрессного контроля влажности твердых и жидких материалов / Е. С. Кричевский, В. К. Бензарь, М. В. Венедиктов и др.– М.: Энергия, 1980.– 240 с.
55. Кричевский, Е. С. Контроль влажности твердых и сыпучих материалов / Е. С. Кричевский, А. Г. Волченко.– М.: Энергоатомиздат, 1980.– 165 с.
56. Кулометрический метод Карла Фишера: проблемы применения / А. Б. Копыльцова, Б. П. Тарасов, П. В. Прудей // Контроль качества продукции.– 2014.– №7.– С. 49-54.
57. Ландау, Л.Д., Лифшиц, Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.– 736 с.
58. Лебедев, И. В. Техника и приборы СВЧ. Том 1 / И. В. Лебедев.– М.: Высшая школа, 1970.– 440 с.
59. Логинов, В. И. Измеритель влажности водонефтяных эмульсий / В. И. Логинов, А. В. Бугров, В. А. Осетров // Приборы и системы управления.– 1997.– №4.– С. 39-41.
60. Макеев, Ю. В. Микроволновые измерения влагосодержания сырой нефти в потоке / Ю. В. Макеев, А. П. Лифанов, А. С. Совлуков // Труды 19-ой Международной Крымской конф. «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии».– Севастополь.– 2009 .– С. 839-840.
61. Макеев, Ю. В. Микроволновые измерения влагосодержания сырой нефти при инверсии водонефтяной эмульсии / Ю. В. Макеев, А. П. Лифанов, А. С. Совлуков // Датчики и системы.– 2014.– №2.– С. 1087-1088.
62. МИ 1498-87. Методические указания. Государственная система обеспечения единства измерений. Влагомеры нефти диэлькометрические. Методика поверки.
63. МИ 2366-2005. Рекомендация. Система обеспечения единства измерений. Влагомеры нефти типа УДВН. Методика поверки.

64. МП 0090-6-2013. Инструкция. Государственная система обеспечения единства измерений. Влагомеры поточные моделей L и F. Методика поверки, утвержденная ГЦИ СИ ФГУП ВНИИР 02.12.2013 г.
65. МП 0148-6-2014. Инструкция. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерители влажности ДЖС-7В систем измерительных СУ- 5Д. Методика поверки, утвержденная ГЦИ СИ ФГУП ВНИИР 27.03.2014 г.
66. МП 0174-6-2014. Инструкция. Государственная система обеспечения единства измерений. Поточные влагомеры скважинной продукции ПВСП-01. Методика поверки, утвержденная ГЦИ СИ ФГУП ВНИИР 24.07.2014.
67. МП 242-1715-20144. Анализаторы влажности FIZEPR-SW100. Методика поверки.
68. Мухитдинов, М. М. Оптические методы и устройства контроля влажности / М. М. Мухитдинов, Э. С. Мусаев. -М.: Энергоатомиздат, 1986.– 96 с.
69. Назаров, А. Д. Влагомер для технологических задач нефтепромысла / А. Д. Назаров // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности.– 2009.– №5.– С. 2-4.
70. Рахимов, Н.Р. Многофункциональные системы мониторинга нефтесодержащих сред и металлических конструкций на основе полупроводниковых источников и приемников излучения: дис. д-ра техн. наук / Рахимов Нетматжон Рахимович.– Ташкент, 2006 – 246 с.
71. Науменко, А.П. Вероятностно-статистические методы принятий решений: Теория, примеры, задачи / А.П. Науменко, И.С. Кудрявцева, А.И. Одинец.– Минобрнауки России, ОмГТУ: Изд-во ОмГТУ, 2018 .– 56 с.
72. Немиров, М. С. Анализ факторов, влияющих на погрешность отбора проб сырой нефти из трубопровода / М. С. Немиров, Т. Г. Силкина, Р. Р. Нурмухаметов // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности.– 2012.– №4.– С. 68.
73. Немиров, М. С. Измерение содержания воды в нефти в лабораториях нефтяной промышленности / М. С. Немиров, Т. Г. Силкина, Р. Р.

- Ибрагимов // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности.– 2011.– №4.– С. 39.
74. Немиров, М. С. Методика оценки погрешности отбора проб нефти автоматическими пробоотборниками из трубопровода / М. С. Немиров, Т. Г. Силкина, Р. Р. Нурмухаметов // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности.– 2013.– №3.– С. 39.
75. Немиров, М. С. Особенности измерений плотности сырой нефти / М. Немиров, Т. Г. Силкина, Р. Р. Газизов // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности.– 2011.– №4.– С. 41.
76. Немиров, М. С. Оценка погрешности коэффициентов объемного расширения нефти и нефтепродуктов / М. С. Немиров, Т. Г. Силкина, Р. Р. Газизов // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности.– 2012.– №4.– С. 71.
77. Немиров, М. С. Теоретические и экспериментальные оценки метрологических характеристик метода измерения влагосодержания нефти по плотности компонентов водонефтяной смеси / М. С. Немиров, Т. Г. Силкина, Р. Р. Газизов, Р. Р. Ибрагимов // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности.– 2010.– №4.– С. 12.
78. Патент РУз. IDP 0227 Устройство для определения содержания эмульсионной воды в нефти и нефтепродуктах / Сайдахмедов, Ш.М., Тожиев Р.Ж., Рахимов Н.Р., Хайдаров А.Х. // Оpubл. 30.05.2001.
79. Подкин, Ю. Г. Учет влияющих факторов при диэлькометрии нефтяных смесей // Ю. Г. Подкин, Т. Г. Чикуров // Тезисы докладов XXXI научно-технической конференции ИжГТУ.– Ижевск.: ИжГТУ, 1998.– С. 263-264.
80. Поздняков, А.П. Состояние учета количества и качества нефти в жизненном цикле «добыча – потребление» нефти по России / А.П. Поздняков, В.Н. Карандин // Нефть, газ и бизнес.– 2003.– №2.– С. 30-33.
81. Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 20 апреля 2012 г. N252 «Об утверждении Государственного

- первичного специального эталона единицы объемного влагосодержания нефти и нефтепродуктов».
82. Рахимов, Н. Р. Оптоэлектронные средства неразрушающего контроля физико-химических параметров жидких сред / Н. Р. Рахимов, А. М. Касымахунова, Ш. Усмонов // Техническая диагностика и неразрушающий контроль.– Киев, 2001.– №3.– С. 40-43.
 83. Рахимов, Н.Р. Многофункциональные системы мониторинга нефтесодержащих сред и металлических конструкций на основе полупроводниковых источников и приемников излучения: дис д-ра техн. наук: 01.04.10 / Рахимов Нетматжон Рахимович.– Ташкент, 2006.– 246 с.
 84. Рахимов, Н.Р. Оптический метод определения содержания воды в нефтепродуктах / Н. Р Рахимов, Ш. М. Сайдахмедов и др. // Узбекский журнал нефти и газа.– 2001.– №1.– С. 40-42.
 85. Рахимов, Н.Р. Оптоэлектронные методы измерения и контроля технологических параметров нефти и нефтепродуктов / Н.Р. Рахимов, В.А. Жмудь, В.А.Трушин, И.Л. Рева, И.А. Сатволдиев // Автоматика и программная инженерия, – 2015.– №2(12).– С. 85-108.
 86. Рекомендация. ГСИ. Микроволновый влагомер нефти МВН-1. методика поверки, утвержденная ГНМЦ ВНИИР 21.09.2004 г.
 87. Руководство по эксплуатации ТСО.000.115РЭ. Измерители влажности ДЖС-7В систем измерительных СУ-5Д.
 88. Рыбак, Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов.– М. :Гостоптехиздат, 1962.– 888 с.
 89. Сладовский, А.Г. Совершенствование методов и средств воспроизведения и передачи единицы объемного влагосодержания нефти и нефтепродуктов: Дис. канд. техн. наук / Сладовский Анатолий Геннадьевич.– Казань, 2017. – 178 с.
 90. Сладовский, А. Г Развитие эталонной базы для повышения достоверности определения количества добываемой сырой нефти / А. Г. Сладовский, О. Ю. Сладовская // Территория НЕФТЕГАЗ.– 2014.– №4.– С. 14-17.

91. Технические условия. Приборы для измерения содержания воды ВАД-40М. ВИДГ.414.613.003 ТУ.
92. ТУ 4215-018-00137093-2005. Технические условия. Влагомер сырой нефти ВОЕСН.
93. ТУ 4318-002-58651280-2011 Влагомеры эталонные лабораторные товарной нефти ЭУДВН-1л. Технические условия.
94. ТУ 4318-003-43717286-2003. Влагомер нефти микроволновый МВН-1. Технические условия.
95. ТУ 4318-004-437172286-2005 Влагомер сырой нефти лабораторный ВСН-Л. Технические условия.
96. ТУ 4318-120-618-18140-13. Поточный влагомер скважинной продукции ПВСП-01. Технические условия.
97. ТУ УШЕФ.414432.003-2004 Технические условия.влагомер нефти поточный УДВН-1пм.
98. Учет углеводородного сырья: новый взгляд на привычные вещи // Нефтяное хозяйство, 2013.– №3.– С. 8-9.
99. Федеральный закон от 27 июля 2006г. N151 ФЗ «О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации в связи с принятием федерального закона «О ратификации конвенции Совета Европы о предупреждении терроризма» и федерального закона «о противодействии терроризму»».
100. Федорова, О. А. Методы оптической спектроскопии / О. А. Федорова, И. И. Кулакова, Ю. А. Сотникова и др.– М., 2015.
101. Фетисов, В. С. Средства измерений влажности нефти: Современное состояние, проблемы и перспективы (обзор) // Датчики и системы.– 1999.– №3.– С. 33-38.
102. Храмов, Ю. А. ФарадейМайкл // Физики : Биографический справочник / Под ред. А. И. Ахиезера. М.: Наука, 1983.– С.271.
103. Храмов, Ю.А. Бернулли Даниил. Физики: Биографический справочник / Под ред. А.И. Ахиезера. М.: Наука, 1983.– С.30.

104. Храмов, Ю.А. Волластон Уильям Хайд. Физики: Биографический справочник / Под ред. А.И. Ахиезера. М.: Наука, 1983.– С. 66.
105. Храмов, Ю.А. Мариотт Эдм. Физики: Биографический справочник / Под ред. А. И. Ахиезера. М. : Наука, 1983.– С. 179.
106. Храмов, Ю.А. Рейнольдс Осборн. Физики: Биографический справочник / Под ред. А.И. Ахиезера. М.: Наука, 1983.– С. 231.
107. Храмов, Ю.А. Рэлей (Стретт) Джон Уильям. Физики: Биографический справочник. М.: Наука, 1983.– С. 239.– 400 с.
108. Храмов, Ю.А. Стокс Джордж Габриэль. Физики: Биографический справочник / Под ред. А.И. Ахиезера.– М.: Наука, 1983.– С. 254.– 400 с.
109. Храмов, Ю.А. Томсон (Кельвин) Уильям. Физики: Биографический справочник. М.: Наука, 1983.– С. 263.– 400 с.
110. Храмов, Ю.А. Торричелли Эванджелиста. Физики: Биографический справочник. / Под ред. А.И. Ахиезера. М.: Наука, 1983.– С. 265.
111. Храмов, Ю.А. Фарадей Майкл. Физики: Биографический справочник. М.: Наука, 1983.– С. 271.– 400 с.
112. Черный, Г.Г. Газовая динамика. М.: Наука, 1988.– С. 414.
113. Чикуров, Т. Г. Алгоритмы повышения многофункциональности диэлькометрии // «Информационные технологии в инновационных проектах»: Труды IV Междунар. науч.-техн. конф. в 4 ч.– Ч. 4.– Ижевск: Изд-во ИжГТУ, 2003.– С.101-102.
114. Шерклиф Дж. А. Теория электромагнитного измерения расхода / Пер. с англ. С. А. Регирера. М.: Мир, 1965.– 268 с.
115. Эмульсии / Под редакцией Ф. Шермана. Пер. с англ. под ред. А. А. Абрамзона.– М.: Изд-во «Химия», Л., 1972.– 448 с.
116. Allen, I. C. Methods for the Determination of Water in Petroleum and its Products / I. C. Allen, W. A. Jacobs // U.S. Bureau of Mines Technical Paper, 1912.– №25.– 10 p.

117. Allen, I. C. Physical and Chemical Properties of the Petroleums of the San Joaquin Valley of California / I. C Allen, and W. A. Jacobs //U.S. Bureau of Mines Bulletin, 1911.– №19.– 15 p.
118. Allen, J. Osborne Reynolds and Engineering Science Today: Papers Presented at the Osborne Reynolds Centenary Symposium / J. Allen, J. McDowell, D. Malcolm, J. D. Jackson // University of Manchester, September 1968. Manchester University Press, 1970.– 20 p.
119. Prof. S.F. Peckham Dies / N.Y. Times.– 1918.– July 13.– 1 p.
120. Peckham, S. F. The National cyclopaedia of American biography, Vol. IX, James T. White & Co., New York, 1907.– p. 214.
121. ASTM D 4006 Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation.– 22 p.
122. ASTM D1160-51T, Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressures, American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, 1951.– 40 p.
123. ASTM D244-2009 (R 2017) Standard test methods and practices for emulsified asphalts, 2009.– 38 p.
124. ASTM D285-27T, Distillation of Crude Petroleum, American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, 1927.– 25 p.
125. ASTM D2892-70T, Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1970.– 24 p.
126. ASTM D4006-81, Water in Crude Oil by Distillation, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1981.– 29 p.
127. ASTM D4007-81, Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1981.– 31 p.
128. ASTM D4377-84, Water in Crude Oils (Karl Fischer) Titration, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1984.– 34 p.
129. ASTM D4928-12. Standard Test Method for Water in Crude Oils by Coulometric Karl Fischer Titration.– 33 p.

130. ASTM D4928-89, Water in Crude Oils by Coulometric Karl Fischer Titration, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1989.– 37 p.
131. ASTM D5236-92, Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1992.– 34 p.
132. ASTM D95-21-T, Water in Petroleum Products and Other Bituminous Materials, American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, 1921.– 28 p.
133. ASTM D96-21T, Water and Sediment in Petroleum Products by Centrifuge, American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, 1921.– 29 p.
134. Beiley, E.G. Liquid Meter / U.S. Letters Patent no. 1243682 (filed: 1913 August 18 ; issued: 1917 October 23).– 5 p.
135. Bourgougnon, A., Pennsylvania Petroleum / A. Bourgougnon // Journal of the American Chemical Society, 1876.– Vol. VII, No. 3.– pp. 81-83.
136. Brannt, W. T., Petroleum: Its History, Origin, Occurrence, Production, Physical and Chemical Constitution, Technology, Examination and Uses / W. T. Brannt.– Henry Carey Baird & Co., Philadelphia, PA, 1895.– 311 p.
137. Brillouin, M. Jean Leonard Marie Poiseuille / Marcel Brillouin // Journal of Rheology, 1930.– Vol. 1 (4).– 345 p.
138. Burton, W. M. A Rapid Method for the Estimation of Sulphur in Organic Compounds / W. M. Burton // Journal of the American Chemical Society, 1889.– Vol. 11.– pp. 472-474.
139. C. Le Gall, Giovanni Poleni (1683-1761) et l'essor de la technologie maritime au siècle des Lumières, Brepols (Turnhout), 2019.– 578 p.
140. Cahan, D. Hermann Von Helmholtz and the Foundations of Nineteenth-Century Science / University of California Press, 1993.– p. 198.
141. Cannon, J. Q., Standards and Specifications for Nonmetallic Minerals and Their Products / J. Q. Cannon // U.S. Bureau of Standards Miscellaneous Publication, 1930.– No. 110.– 8 p.
142. Cannone, M. Navier: Blow-up and Collapse / M. Cannone, S. Friedlander // Notices of the American Mathematical Society, 2003.– Vol. 50(1).– pp. 7-13.

143. Crainic, M. A short history of residential water meters part I mechanical water meters with moving parts / M. Crainic // Installations for Buildings and Ambient Comfort Conference XXI- edition Timisoara – ROMANIA 18-20 April 2012, 2012.– pp. 27-35
144. Crew, B. J., A Practical Treatise on Petroleum, Henry Carey Baird, Philadelphia, PA, 1887.– 101 p.
145. Cross, R., A Handbook of Petroleum, Asphalt and Natural Gas, Bulletin 16 / R. Cross.– Kansas City Testing Laboratories, Kansas City, MO, 1922, pp. 478-479.
146. Cross, R., A Handbook of Petroleum, Asphalt and Natural Gas, Bulletin 15 / R. Cross.– Kansas City Testing Laboratories, Kansas City, MO, 1919.– 88 p.
147. Dall, H.E. The effect of roughness of the orifice plate on the discharge coefficient / H.E. Dall // Instrumental Engineer.– 1958.– Vol. 2.– N. 5.– p. 91-92.
148. Dean, E. W. A Convenient Method for the Determination of Water in Petroleum and Other Organic Emulsions / E. W. Dean, D. D. Stark // Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 1920.– Vol. 12, No. 5.– pp. 486-490.
149. Dean, E. W. The Analytical Distillation of Petroleum and its Products / E. W. Dean, H. Hill, N. A. C. Smith, W. A. Jacobs // U.S. Bureau of Mines Bulletin No. 207, Government Printing Office, Washington, DC, 1922.– 13 p.
150. Dow, D. B. Oil-Field Emulsions / D. B. Dow // U.S. Bureau of Mines Bulletin, Government Printing Office, Washington, DC, 1926.– No. 259.– 9 p.
151. Dryden, H. L. Theodore von Kármán 1881-1963: A Biographical Memoir by Hugh L. Dryden / Dryden H. L.– National Academy of Sciences, 1965.– 33 p.
152. Ewing, A. Siemens, Sir William / A. Ewing // Encyclopædia Britannica, 1887.– Vol. 9.– p. 37–38.
153. Fisher, K. Neues Verfahren zur massanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern / K. Fisher // Angew. Chem.– 1935.– №48.– p. 394.
154. Frazier, A. H. Robert Hooke's Water Current Meter, Circa 1663 // Journal of the Hydraulics Division, 1969.– Vol. 95 (1).– 439–576 p.

155. Giles, H. N. Crude Oil Analysis: History and Development of Test Methods From 1854 to 2016 // *Materials Performance and Characterization*, 2016.– №5.– p. 1-169.
156. Glover, S. *The History of the County of Derby* / London, Henry Mozley and Sons Publisher, 1829.– pp. 354, 363.
157. Hamor, W. A. *The Technical Examination of Crude Petroleum* / W. A. Hamor, F. W. Padgett.– *Petroleum Products and Natural Gas*, McGraw Hill, New York, 1920.– 29 p.
158. Herschel, C. Apparatus for measuring the quantity of water flowing through a pipe / U.S. Letters Patent no. 381373 (filed: 1887 December 12; issued: 1888 April 17).– 5 p.
159. Hicks, J. A., *The Laboratory Book of Mineral Oil Testing*, 5th ed., Charles Griffin & Co. Ltd., London, UK, 1906.– 110 p.
160. Holde, D., *The Examination of Hydrocarbon Oils and of Saponifiable Fats and Waxes*, E. Mueller, Trans., 1st English edition, J. Wiley & Sons, New York, 1915.– 66 p.
161. *Hydraulic Research in the United States* / Edited by H. K. Middleton and So. W. Matchett.– U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1953.– 220 p.
162. Invention of the Venturi Meter. *Nature*, 1935.– Vol. 136.– p. 254.
163. ISO 10336:1997. Нефть сырая. Определение содержания воды. Метод потенциометрического титрования Карла Фишера.
164. Korakianitis, T. One-disk nutating-engine performance for unmanned aerial vehicles / T. Korakianitis, L. Meyer, M. Boruta, H. E. McCormick // *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2004.– Vol. 126 (3).– p. 475–81.
165. Lavelle, K. Useful criteria for selecting a watercut monitor // *World Oil Magazine*.– 2006.– Vol. 227.– №12.–12 p.
166. Mabery, C. F. On the Composition of the Ohio and Canadian Sulphur Petroleum // *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 1896.– Vol. 31.– pp. 1-66.

167. Mabery, C. F. On the Hydrocarbons in Heavy Texas Petroleum / C. F. Mabery, D. M. Buck // Journal of the American Chemical Society, 1900.– Vol. 22, No. 9.– pp. 553-556.
168. Mabery, C. F. The Artificial Production of Asphalt From Petroleum / C. F. Mabery, J. H. Byerley // Journal of the American Chemical Society, 1896.–Vol. 13.– pp. 141-150.
169. Mabery, C. F. On the Composition of California Petroleum / C. F. Mabery, E. J. Hudson // Journal of the American Chemical Society, 1901.– Vol. 25.– pp. 253-297.
170. Mabery, C. F. On the Composition of a South American Petroleum/ C. F. Mabery, A. S. Kittelberger // Journal of the American Chemical Society, 1897.– Vol. 19.– pp. 374-381.
171. Mabery, C. F. The Sulphur Compounds in Ohio Petroleum / C. F. Mabery, A. W. Smith // Journal of the American Chemical Society, 1894.– Vol. 16.–pp. 83-89.
172. Mabery, C. F., A Resume of the Composition and Occurrence of Petroleum / C. F. Mabery // Proceedings of the American Philosophical Society, 1903.– Vol. 42, No. 172.– pp. 36-54.
173. Mabery, C. F., An Apparatus for Continuous Vacuum Distillation / C. F. Mabery // Journal of the American Chemical Society, 1903.– Vol. 29.– pp. 171-173.
174. Mabery, C. F., Composition of American Petroleum / C. F. Mabery // Journal of the American Chemical Society, 1906.– Vol. 28, No. 3.– pp. 415-430.
175. Mabery, C. F., Composition of Texas Petroleum / C. F. Mabery // Journal of the American Chemical Society, 1901.– Vol. 23, No. 4.– pp. 264-267.
176. Mabery, C. F., On the Composition of Certain Petroleum Oils, and of Refining-Residues / C. F. Mabery // Journal of the American Chemical Society, Vol. 13, 1891.– pp. 232-243.

177. Mabery, C. F., On the Composition of the Ohio and Canadian Sulphur Petroleums / C. F. Mabery // *Journal of the American Chemical Society*, 1895.– Vol. 17.– pp. 713-748.
178. Mabery, C. F., Preliminary Examination of the Canadian Sulphur Petroleum / C. F. Mabery // *Journal of the American Chemical Society*, 1894.– Vol. 16.– pp. 89-93.
179. Mabery, C. F., The Relations of the Chemical Composition of Petroleum to its Genesis and Geologic Occurrence // *Economic Geology*, 1916.– Vol. 11.– pp. 511-527.
180. Maffioli, C.F. Domenico Guglielmini, in *Professori e scienziati a Padovanel Settecento*, a cura di Sandra Casellato e Luciana Sitran Rea.– Treviso: Antilia, 2002.– pp. 505–530.
181. *Mechanical Engineers in America Born Prior to 1861: A Biographical Dictionary / ASME History and Heritage*. New York: ASME, 1980.– 22 p.
182. Medlock, R. The Historical Development of Flow Metering // *Measurement and Control*, 1986.– №1.– 12 p.
183. Mettertoledo. Титрование по методу К. Фишера: Основы теории и практики, 1983.– 12 с.
184. Mixter, W. G., On Sauer's Method of Estimating Sulphur, and some Modifications // *Journal of the American Chemical Society*, 1881.– Vol. 2.– pp. 396-401.
185. Mixter, W. G., On the Estimation of Sulphur in Coal and Organic Compounds // *The American journal of science and arts*, 1872.– Vol. 4, No. 20.– pp. 90-96.
186. Naumchik, I.V. Mass flow meter for liquids / I.V. Naumchik, I.Yu. Kinzhagulov, A.P. Kren, K.A. Stepanova // *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015.– Vol. 15 (5).– p. 900–906.
187. New York Produce Exchange, Annual Report of the New York Produce Exchange for the year ending June 1, 1873 / Press of Wynkoop & Hallenbeck, New York, 1873.– 12 p.

188. Nyfos, E Measurement of mixture of oil, water and gas with microwave sensors, new developments and field experience of the MFI MultiPhase, and WaterCut meters of Roxar / E. Nufos, A. Wee // *Subsurface Sensing Technologies and Applications II*, Proc. SPIE.– 2000.– Vol. 4129.– p. 12-21.
189. Parrish, E., *A Treatise on Pharmacy* / T. S. Wiegand, Ed., Henry C.– Lea's Son & Co., Philadelphia, PA, 1884.– 241 p.
190. Peckham, S. F., Examination of the Bituminous Substances Occurring in Southern California, Appendix F / *Geology*, Vol. II, The Coast Ranges, J. D. Whitney, Ed., John Wilson & Co., University Press, Cambridge, MA, 1882.– 46 p.
191. Peckham, S. F., On a New Apparatus for Technical Analysis of Petroleum and kindred Substances // *American Journal of Science*, 1867.– Vol. 44, No. 131.– pp. 230-235.
192. Peckham, S. F., Report on the Production, Technology, and Uses of Petroleum and its Products, U.S. Department of the Interior, Census Office, Government Printing Office, Washington, DC, 1885.– 31 p.
193. Peckham, S. F., Report on the Production, Technology, and Uses of Petroleum and its Products, U.S. Department of the Interior, Census Office, Government Printing Office, Washington, DC, 1885.– 34 p.
194. Peckham, S. F., *Solid Bitumens*, Myron C. Clark Publishing Co., New York, 1909.– 247 p.
195. Perry, R. H. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, Seventh Edition / R. H. Perry, G. D. W.– McGraw Hill, 1997.– 164 p.
196. Peterkin, A. G. Jr., The Vacuum Assay Distillation Test / A. G. Jr. Peterkin, S. W. Ferris // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1925.– Vol. 17, No. 12.– pp. 1248-1249.
197. Petrolite Corp., *Impurities in Petroleum*, Petreco Manual, Petrolite Corp., Houston, TX, 1958.– 56 p.

198. Pierre Humbert. L'œuvre mathématique d'Henri Pitot// Revue d'histoire des sciences et de leurs applications.– Paris: Armand Colin, 1953.– Octobre (vol. 6, no 4).– P. 322-328.
199. Podbielniak, W. J., Apparatus and Methods for Precise Fractional- Distillation Analysis II. Laboratory Columns for Precise and Rapid Fractionation of Gaseous and Liquid Samples / W. J. Podbielniak // Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 1933.– Vol. 5, No. 2.– pp. 119-142.
200. Rittman, W. F. The Analytical Distillation of Petroleum / W. F. Rittman, E. W. Dean // Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 1915.– Vol. 7, No. 9.– pp. 754-760.
201. Roshko, A. On the drag and shedding frequency of two-dimensional bluff bodies // International Journal of Aeronautical and Space Sciences, 1954.– 13 p.
202. Ross, E. B. Water Meters // Van Nostrand's Engineering Magazine, 1885.– Vol. XXXIII.– p. 1.
203. Sadtler, S. S., Bitumens / Commercial Organic Analysis, 4th ed., Vol. III, P. Blakiston's Son & Co., Philadelphia, PA, 1910.– 456 p.
204. Sanders, J. M., The Fractional Distillation of Petroleum / J. M. Sanders // Journal of the Chemical Society, 1914.– Vol. 105.– pp. 1697-1703.
205. Sella, A., Classic Kit: Carius Tube // Chemistry World, 2009, <https://www.chemistryworld.com/opinion/classic-kit-carius-tube/1014860.article> (accessed Sept. 20, 2023).
206. Silliman, B., Jr., A Report on the Rock Oil, or Petroleum, From Venango County, Pennsylvania, With Special Reference to Its Use for Illumination and Other Purposes / B. Jr. Silliman // Early and Later History of Petroleum, Jas. B. Rodgers Co., Philadelphia, PA, 1873.– pp. 38-54.
207. Silliman, B. Jr., Examination of Petroleum from California / B. Jr. Silliman // American Journal of Science, 1865.– Vol. 39, No. 117.– pp. 341-343.
208. Silliman, B. Sr., Notice of a Fountain of Petroleum, Called the Oil Spring // The American journal of science and arts, 1833.– Vol. 23, №7.– pp. 97-102.

209. Simmons, C. T. Henry Darcy (1803–1858): Immortalised by his scientific legacy // *Hydrogeology Journal*, 2008.– Vol. 16 (6).– 1023–1038 p.
210. Smith, N. A. C. The Bureau of Mines Routine Method for the Analysis of Crude Petroleum. I. The Analytical Method / N. A. C. Smith, H. M. Smith, O. C. Blade, E. L. Garton // *U.S. Bureau of Mines Bulletin 490*, Government Printing Office, Washington, DC, 1951.– 26 p.
211. Storer, F. H. Cyrus Moors Warren // *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 1892.– Vol. 27, 1892.– pp. 391-403.
212. Strouhal, V. Uebereinebesondere Art der Tonerregung" [On an unusual sort of sound excitation] / V. Strouhal // *Annalen der Physik und Chemie (in German)*, 1878.– Vol. 241 (10).– p. 216–251.
213. Sutura, S. The History of Poiseuille's Law / S.P.Sutura, R.Skalak // *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1993.– Vol. 25.– p. 1–19.
214. Thurston, R. H. Charles William Siemens // *Proceedings of the Royal Society of London*, 1884.– Vol. 37 (49).– 10 p.
215. U.S. Bureau of Corporations, Conditions in the Healdton Oil Field, Government Printing Office, Washington, DC, 1915.
216. Venturi, J.B. Experimental researches concerning the principle of the lateral communication of motion in fluids, applied to the explanation of various hydraulic phenomena / J.B. Venturi, W. Nicholson // *Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts*, 1799.– Vol. 2: 172–179, 273–276, 422–426, 487–494 ; vol. 3: 13–22, 59–61 p.
217. Venturi, J.B. Recherches Experimentales sur le Principe de la Communication Laterale du Mouvement dans les Fluides appliqué a l'Explication de Differens Phenomènes Hydrauliques / Paris, France: Houel et Ducros and Théophile Barrois, 1797.– 10 p.
218. Warren, C. M., On a New Process for the Determination of Sulphur in Organic Compounds, by Combustion With Oxygen Gas and Peroxide of Lead // *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 1863.– Vol. 6.– pp. 472-476.

219. Warren, C. M., On a Process for Fractional Condensation: Applicable to the Separation of Bodies Having Small Differences between Their Boiling-Points // *Memoirs of the American Academy of Arts and Sciences*, 1867.–, Vol. 9, No. 1.– pp. 121-134.
220. Warren, C. M., *Researches on the Volatile Hydrocarbons* // *Memoirs of the American Academy of Arts and Sciences*, 1867.– Vol. 9, №. 1.– pp. 135-176.
221. Warren, C. M. *Researches on the Volatile Hydrocarbons. III. On the Volatile Hydrocarbons in Pennsylvania Petroleum. Part I* // *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences.*– Vol. 27.– 1892.– pp. 56-88.
222. Whiteshot, C. A., *The Oil-Well Driller: A History of the World's Greatest Enterprise, the Oil Industry.*– Acme Publishing Co., Morgantown, WV, 1905.– 895 p.
223. Wylie, S. R. RF sensor for multiphase flow measurement through an oil pipeline / S. R. Wylie, A. Shaw, A. I. Al-SAhamma'a // *Measurement Science and Technology.*– 2006.– 17, №8.– p. 2141-2149.
224. Young, S., *The Relative Efficiency and Usefulness of Various Forms of Still-Head for Fractional Distillation, With a Description of Some New Forms Possessing Special Advantages* / S. Young // *Journal of the Society of Chemical Industry.*– 1899.– №75.– pp. 679-710.