

материалов. При этом для рассматриваемых материалов значения пористости и проницаемости в значительной степени определяют свойства этих материалов, например, величины сорбционных свойств включены в показатели качества сорбентов и катализаторов и определяют их марку и, соответственно, стоимость; от размера пор макропористых мембран существенно зависит стоимость фильтров для очистки сточных вод, а на основе значений коэффициента газопроницаемости и открытой пористости горных пород оценивают запасы нефти и газа, а также себестоимость их добычи.

Ввиду многообразия объектов и показателей, для обеспечения единства измерений величин, характеризующих открытую пористость и проницаемость, необходима широкая номенклатура стандартных образцов с обеспеченной метрологической прослеживаемостью на основе пористых и непористых веществ и материалов. При этом на момент начала выполнения данной работы (2010 г.) для поверки и испытаний средств измерений существовала ограниченная номенклатура стандартных образцов:

- ГСО 7912-2001, аттестованный по одной характеристике удельной поверхности для термодесорбционных анализаторов, который не решал задачу метрологического обеспечения современных средств измерений с широкой номенклатурой измеряемых характеристик сорбционных свойств;

- дорогостоящие стандартные образцы зарубежного производства: NIST (США), ВАРМ (Германия), а также один комплект СО утвержденного типа производства зарубежной фирмы Coretest System Inc, метрологические характеристики которых определены методом межлабораторного эксперимента, не обеспечивающих современные требования к прослеживаемости результатов измерений.

Разрешить эти противоречия было возможно только на основе отказа от использования зарубежных стандартных образцов, охарактеризованных методом межлабораторного эксперимента, и проведения теоретических и экспериментальных исследований по созданию государственного первичного эталона, а также по оптимизации методов и средств передачи единиц величин,

характеризующих пористость и проницаемость твердых веществ и материалов в виде стандартных образцов.

Таким образом, тема рассматриваемой диссертационной работы, связанная с созданием системы метрологического обеспечения средств измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов, путем разработки государственного первичного эталона, рабочих эталонов в виде стандартных образцов 1-го и 2-го разрядов, представляется актуальной.

Оценка структуры и содержания работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, приложений, выводов и списка литературы, включающего 340 библиографических ссылок. Работа изложена на 411 страницах машинописного текста, содержит 186 таблиц, 129 рисунков и 1 приложение. Представленные материалы достаточно полно характеризуют результаты проведенных исследований. Порядок изложения материала вполне логичен, применяемая терминология в основном соответствует общепринятой. Объем рассмотренных работ по исследуемой проблематике обеспечивает необходимую глубину анализа состояния вопроса.

Автореферат диссертации соответствует ее содержанию по основным положениям, результатам теоретических исследований и проведенных экспериментов, содержанию опубликованных работ.

Степень обоснованности и достоверности научных результатов

Обоснованность научных положений и выводов, а также достоверность результатов исследования, сформулированных в диссертации, подтверждается применением калиброванного оборудования, общепринятых методов математической статистики, Руководства по выражению неопределенности и метода Монте-Карло; учетом современных достижений в области измерений адсорбции газов, пористости и проницаемости, а также положительными результатами экспериментальных исследований, их публикацией в ведущих научных рецензируемых изданиях, а также их апробацией на международных и

всероссийских семинарах, симпозиумах и конкурсах; результатами 6 международных сличений:

1. Двухсторонние сличения УНИИМ и ВАМ при межлабораторной аттестации стандартного образца CRM ВАМ P106 нанопористого диоксида титана TiO_2 ;

2. Пилотные сличения по теме КОOMET 613/RU-a/13 в области измерений характеристик пористости (удельная адсорбция азота, удельная поверхность, удельный объем пор, диаметр пор) нанопористых веществ (на основе диоксида кремния SiO_2 и оксида алюминия Al_2O_3);

3. Ключевые сличения ССQM-K136 в области измерений характеристик пористости Al_2O_3 ;

4. Ключевые сличения ССQM-K153 по измерению удельной адсорбции газов N_2 и Kr непористым SiO_2 при температуре жидкого азота для установления про-слеживаемости удельной поверхности;

5. Пилотные сличения по теме КОOMET 755/RU/18 в области измерений пористости оксида алюминия Al_2O_3 методом ртутной порометрии;

6. Пилотные сличения КОOMET 754/RU/18 в области измерения пористости и газопроницаемости горных пород.

Новизна основных научных результатов и их значимость для науки и производства

Выполненная диссертационная работа посвящена созданию централизованной системы метрологического обеспечения средств измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов путем создания государственного первичного эталона, рабочих эталонов в виде стандартных образцов 1-го и 2-го разрядов и разработки государственной поверочной схемы. Предлагаемые автором решения базируются на отказе применения для характеристики стандартных образцов метода межлабораторного эксперимента и проведении теоретических и экспериментальных исследований точности первичных измерительных преобразователей давления, температуры и расхода газа и анализа физико-математических моделей для комплекса методов: газоадсорбционного, ртутной

порометрии, гелиевой пикнометрии, гидростатического взвешивания и стационарной фильтрации, на основе Руководства по выражению неопределенности (GUM) и метода Монте-Карло. В работе показано, что для получения адекватных оценок неопределенности измерений необходимо:

- для удельной адсорбции газов применять метод Монте-Карло ввиду нелинейности модели измерений;

- для удельной поверхности применять алгоритм, учитывающей как нелинейность модели в координатах уравнения БЭТ, так и неопределенности величин по соответствующим осям x и y в координатах уравнении БЭТ;

- для открытой пористости в пластовых условиях на основе закона Бойля-Мариотта и коэффициента газопроницаемости при заданных давлениях на основе закона Дарси использовать метод GUM с обязательным учетом коэффициентов корреляций между входными величинами;

- для абсолютного коэффициента газопроницаемости использовать метод Монте-Карло для учета как нелинейности в уравнении Клинкенберга, так и неопределенностей величин по соответствующим осям: в качестве x обратного порового давления и в качестве y – коэффициента газопроницаемости при заданных поровых давлениях;

- для удельного объема пор, размера пор, открытой пористости при измерении газоадсорбционным методом, методом ртутной порометрии, методами гидростатического взвешивания и гелиевой пикнометрии в атмосферных условиях использовать алгоритмы на основе GUM без учета коэффициентов корреляций между входными величинами.

На основе разработанных научно-методических и технологических подходов к изготовлению эталонов сравнения и стандартных образцов (рабочих эталонов) с аттестованными характеристиками удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, включающих выбор и идентификацию материалов с одним типом размера пор в соответствии с классификацией IUPAC, оптимизацию гомогенизации и условий термотренировки образцов с применением комплекса методов: энергодисперсионной спектрометрии, рентгеноструктурного анализа, метода ИК-

Фурье спектроскопии, метода электронной и оптической микроскопии, ситового анализа и метода лазерной дифракции, обеспечен серийный выпуск стандартных образцов утвержденного типа для газоадсорбционного метода и ртутной порометрии с аттестованными значениями изотерм сорбции и кривых интрузии, что позволяет применять их для мониторинга стабильности калибровки встроенных первичных преобразователей температуры и давления, а также проводить расчет действительных значений сорбционных свойств для различных теорий без проведения дополнительных экспериментальных исследований.

Таким образом, научная новизна достигнутых результатов, на наш взгляд, состоит в следующем:

1. На основе исследований выбраны и обоснованы физико-математические модели воспроизведения единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов в зависимости от размеров пор.

2. Разработаны и исследованы алгоритмы расчета неопределенности измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов, учитывающие инструментальные, методические источники неопределенности, нелинейность моделей измерений, в которых экспериментально доказано, что для оценки неопределенности измерений удельной адсорбции газов необходимо использовать метод Монте-Карло, а для оценки неопределенности измерений открытой пористости в пластовых условиях и коэффициента газопроницаемости твердых веществ необходимо учитывать коэффициенты корреляций между входными величинами.

3. Разработаны научно-методические и технологические подходы к изготовлению эталонов сравнения и стандартных образцов (рабочих эталонов) с аттестованными характеристиками удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости, отличающиеся тем, что для СО сорбционных свойств нормированы величины удельной адсорбции при различных точках

относительных давлений (изотермы сорбции), что позволяет применять их для мониторинга стабильности калибровки встроенных датчиков температуры и давления, а также проводить расчет действительных значений сорбционных свойств для различных теорий без проведения дополнительных экспериментальных исследований,

4. Разработана централизованная система передачи единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ, включающая оптимальное число ступеней передачи единиц величин, определенное исходя из анализа численности парка средств измерений и их точности, а также точности государственного первичного эталона и стандартных образцов (рабочих эталонов) и времени, затрачиваемого на передачу единиц величин. Решена проблема передачи единицы удельной поверхности на нижней границе диапазона от государственного первичного эталона измерительным установкам 1-го разряда и высокоточным средствам измерений методом непосредственного сличения с помощью модельной конструкции эталона сравнения, представляющего собой контейнер со скрученной в рулон алюминиевой пленкой и обладающего аттестованным значением удельной поверхности (0,003-0,10) м²/г.

Значимость результатов для науки

Научная значимость результатов диссертационного исследования заключается в создании системы метрологического обеспечения средств измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований создана система обеспечения единства измерений пористости и проницаемости твердых веществ и материалов путем разработки государственного первичного эталона, рабочих эталонов в виде высокоточных стандартных образцов широкой номенклатуры в интересах предприятий химической, нефтеперерабатывающей, атомной, металлургической

промышленности, горно-обогатительных комбинатов, совокупность которых можно квалифицировать как **решение крупной научно-технической проблемы**, имеющей важное хозяйственное значение.

Практическое значение результатов работы

Полученные при выполнении работы позволили:

- разработать ГЭТ 210 государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ, который позволяет демонстрировать метрологическую прослеживаемость измерений, выполняемых испытательными и калибровочными лабораториями, а также производителями средств измерений, в соответствии с межгосударственным и международным стандартами ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 и ISO 17034:2016;

- разработать методики воспроизведения сорбционных свойств (удельная адсорбция газов, удельная поверхность, удельный объем пор и размер пор) непористого SiO_2 , микропористого цеолита, мезопористых оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и углерода, регламентирующие время, температуру и давление дегазации, массу навески, а также соответствующие методики расчета неопределенности, которые включены в состав Руководства по эксплуатации ГЭТ 210;

- разработать 16 типов стандартных образцов утвержденного типа, которые успешно опробованы при поверке/калибровке, испытаниях в целях утверждения типа средств измерений: газоадсорбционных анализаторов, ртутных порозиметров, анализаторов пористости и газопроницаемости;

- зарегистрированы в базе данных Международного бюро мер и весов (МБМВ) по результатам 6 международных сличений под эгидой Консультативного комитета по количеству вещества – метрология в химии и биологии (КККВ) МБМВ и КООМЕТ 16 строк измерительных и калибровочных возможностей Российской Федерации, которые подтверждают эквивалентность разработанного ГЭТ 210 международным аналогам и позволяют обеспечить всемирное признание результатов измерений и калибровок, прослеживаемых к ГЭТ 210, для снижения барьеров в торговле;

- разработана государственная поверочная схема, утвержденная Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Приказ № 2341 от 09.11.2018 г.), позволяющая существенно повысить качество обеспечения единства измерений характеристик пористости и проницаемости в Российской Федерации;

- с использованием разработанных 16 типов стандартных образцов проведены испытания и разработаны методики поверки для 14 типов средств измерений сорбционных свойств, открытой пористости и газопроницаемости твердых веществ и материалов. Ежегодно с применением стандартных образцов (рабочих эталонов) выполняется поверка и калибровка порядка 80 СИ и выпуск более 100 экземпляров СО.

- с использованием оборудования, входящего в состав ГЭТ 210, а также разработанных с его помощью стандартных образцов утвержденных типов проведена метрологическая аттестация 9 методик измерений параметров, характеризующих пористость и проницаемость различных твердых веществ.

Научные результаты и выводы, сформулированные в диссертационной работе, внедрены в деятельность ФГУП «УНИИМ», ООО «ЭкогеосПром», ООО «Промэнерголаб», АО «Геологика», ООО «СИ-ЛАБ», ООО «Собственные технологии», что подтверждается соответствующими актами и говорит о высокой ценности выполненной диссертационной работы. Использование разработанных Собиной Е.П. методов и средств метрологического обеспечения средств измерений пористости и проницаемости для предприятий химической, нефтеперерабатывающей, атомной, металлургической промышленности, горно-обогатительных комбинатов скажется не только на качестве продукции, но и на экономической эффективности применяемых технологий.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

По поставленным целям, задачам исследования, содержанию и полученным результатам диссертационная работа Собиной Е.П. соответствует области исследования паспорта специальности 05.11.15 – «Метрология и метрологическое обеспечение» по следующим пунктам: 1. Создание новых научных, технических и нормативно-методических решений, обеспечивающих

повышение качества продукции; 2. Совершенствование научно-методических, технико-экономических и других основ метрологического обеспечения для повышения эффективного управления народным хозяйством; 3. Проведение фундаментальных научных исследований по изысканию и использованию новых физических эффектов с целью создания новых и совершенствования существующих методов и средств измерений высшей точности; 4. Совершенствование системы обеспечения единства измерений в стране; 5. Разработка и внедрение новых государственных эталонов единиц физических величин, позволяющих существенно повысить единство и точность измерений.

Полнота опубликованных результатов работ

По материалам диссертационной работы опубликовано 54 работы, в том числе: 14 статей в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 1 патент на стандартный образец и способ его изготовления, 39 публикаций в журналах, сборниках трудов и докладов на всероссийских и международных конференциях (из них 8 статей в научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus), 1 документ, регламентирующий Государственную поверочную схему в виде приложения к Приказу Росстандарта.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационного исследования

Результаты диссертационного исследования Собина Е.П. рекомендованы для использования в УНИИМ - филиале ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» при дальнейшем совершенствовании метрологического обеспечения средств измерений характеристик пористости и проницаемости в Российской Федерации, а также региональных центрах стандартизации, метрологии и испытаний РФ и ведущих производственных предприятиях при работах, связанных с измерениями, поверкой и калибровкой анализаторов сорбционных свойств, открытой пористости и газопроницаемости.

Считаем целесообразным дальнейшее развитие направления работы, связанного с совершенствованием государственного первичного эталона с целью расширения диапазона измерений коэффициента газопроницаемости в диапазоне $(1 \cdot 10^8 - 1 \cdot 10^3)$ мкм² для метрологического обеспечения анализаторов

пористости и проницаемости для разработки сланцевых месторождений газов и нефти, породы которых характеризуются низкими значениями коэффициентов газопроницаемости.

Личное участие автора в получении результатов диссертации

Автор корректно обосновал необходимость создания системы метрологического обеспечения средств измерений пористости и проницаемости, путем разработки государственного первичного эталона, рабочих эталонов в виде стандартных образцов и схемы метрологической прослеживаемости единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость твердых веществ и материалов.

Автором лично разработана структура и состав государственного первичного эталона, разработаны методики калибровки и проведены экспериментальные исследования встроенных первичных преобразователей температуры, давления, а также разработаны алгоритмы и проведена оценка неопределённости измерений характеристик пористости и проницаемости на основе выбранных физико-математических моделей. На основании теоретических и экспериментальных исследования автор определил относительные расширенные неопределенности измерений характеристик пористости и проницаемости на эталонных установках, реализующих методы: газоадсорбционный, ртутной порометрии, гелиевой пикнометрии, гидростатического взвешивания, стационарной фильтрации, входящих в состав ГЭТ 210 государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов. Автором созданы 16 типов стандартных образцов утвержденных типов, которые позволяют реализовать централизованную систему передачи единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость твердых веществ, в соответствии с разработанной государственной поверочной схемой. Автором разработан стандартный образец для метрологического обеспечения средств измерений общей и удельной поверхности и способ его изготовления (патент № 2596227), позволяющий решить проблему передачи единицы удельной поверхности на

нижней границе диапазона от государственного первичного эталона измерительным установкам 1-го разряда и высокоточным средствам измерений методом непосредственного сличения с помощью модельной конструкции эталона сравнения, представляющего собой контейнер со скрученной в рулон алюминиевой пленкой и обладающего аттестованным значением удельной поверхности $(0,003-0,10) \text{ м}^2/\text{г}$.

Автор непосредственно участвовал в разработке Государственной поверочной схемы для средств измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов.

Представленные в работе исследования достоверны, выводы и рекомендации обоснованы.

Общие замечания и рекомендации

По результатам рассмотрения диссертации и автореферата можно выделить следующее:

1. Автору следовало бы привести в тексте автореферата и диссертации сведения о методах, для которых возможно применение новых элементов государственной поверочной схемы – рабочих эталонов в виде стандартных образцов.

2. В рассматриваемой диссертации автору следовало бы при оценке неопределенности нелинейных физико-математических моделей для удельной адсорбции газов наряду с методом Монте-Карло рассмотреть возможности применения других методов численного моделирования, а также сравнить их точностные характеристики.

3. В главе 2 диссертации приведено экспериментальное исследование метрологических характеристик эталонной установки, реализующей газоадсорбционный метод, включающее проверки гипотез об адекватности модели и о статистической значимости коэффициентов регрессии, однако в бюджете неопределенности измерений погрешности адекватности физико-математических моделей при дальнейших расчетах не учитываются. В работе

следовало более однозначно установить параметры использования критериев применения тех или иных статистических гипотез.

4. В диссертации автором усовершенствована конструкция, а также разработаны алгоритмы по расчету открытой пористости и связанной с ней неопределенностью специализированного программного обеспечения. Автору следовало бы рассмотреть порядок аттестации разработанного специализированного программного обеспечения и оценить параметры его точности.

5. В рассматриваемой автором области исследования, связанной с совершенствованием системы метрологического обеспечения средств измерения пористости и проницаемости твердых материалов существенный вклад может внести технологическая наследственность свойств СО. Разработанные научно-методические и технологические подходы к изготовлению эталонов сравнения и стандартных образцов местами не в полной мере описывают влияние технологической наследственности на метрологические характеристики.

Вместе с тем, приведенные замечания не снижают научной ценности и практической значимости выполненной автором работы, а носят рекомендательный характер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация «Совершенствование системы метрологического обеспечения средств измерений пористости и проницаемости твердых веществ и материалов» Собина Егора Павловича является законченной научно-квалификационной работой и выполнена на высоком научном уровне, позволяя решить крупную научно-техническую проблему, имеющую важное хозяйственное значение.

Работа представляет собой законченное научное исследование с новыми научными результатами и практическими рекомендациями. В ней изложен совокупность научно обоснованных технических задач, подтвержденных результатами практического внедрения. Текст автореферата соответствуют содержанию диссертационной работы и в достаточной степени раскрывает результаты исследований.

Приведенные замечание не снижают научной ценности и практической значимости выполненной работы. Результаты диссертации достаточно полно отражены в изданиях, рекомендованных перечнем ВАК РФ и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Представленные в работе теоретические и практические результаты позволяют заключить, что рассматриваемая диссертация отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор Собина Егор Павлович заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.11.15 – «Метрология и метрологическое обеспечение».

Отзыв на диссертацию и автореферат обсуждён и одобрен на заседании кафедры «Метрология и взаимозаменяемость» МГТУ им. Н.Э. Баумана 17 апреля 2020 г., протокол № 4 - 2020.

Заведующий кафедрой
«Метрология и взаимозаменяемость»
МГТУ им. Н.Э. Баумана
д.т.н., профессор



В.И. Пронякин