

УДК 681.31

И.П. Захаров, Е.Н. Шевченко

Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков, Украина

ОЦЕНИВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В ТВЕРДОМ МИНЕРАЛЬНОМ ТОПЛИВЕ

В статье рассмотрена актуальность определения содержания массовой доли общей серы твердого топлива, проанализировано определение массовой доли общей серы на аналитическое, рабочее и сухое состояние пробы топлива, приведена схема выполнения измерения, рассмотрено модельное уравнение, составлены бюджет неопределенности, получены выражения для расчета стандартной суммарной и расширенной неопределенности измерения, приведены рекомендации по записи результата измерения.

Ключевые слова: *общая сера, неопределенность измерений, коэффициент охвата, бюджет неопределенности.*

Введение

Постановка проблемы. Основными параметрами качества угля является теплота сгорания, влажность, содержание общей серы, зольность, вспучиваемость и спекаемость.

Содержание серы, которая определяется по данным элементного анализа, является важной характеристикой, определяющей особые требования к переработке и использованию сырья, отличающегося ее высокой концентрацией. Летучие продукты, которые выделяются, такие как H_2S и SO_2 , крайне опасны при попадании в окружающую среду, а при проектировании производства следует учитывать их высокую коррозионную активность [1].

Сера – один из наиболее вредных примесей угля. Она значительно повышает расходы технологического топлива в доменной печи, поскольку требует ввода дополнительных флюсов. Кокс, полученный из сернистого угля, нельзя использовать для выплавки качественных металлов.

При использовании угля как энергетического топлива или как сырья для газификации сера также очень вредна, она является источником образования газов, отравляющих атмосферу и вызывают коррозию металлов.

Вместе с тем сера, которая была выделена из угля, представляет собой ценное сырье для химической переработки.

Определение содержания серы в твердом минеральном топливе производится в специализированных углехимических лабораториях. При их аккредитации на соответствие стандарту ISO/IEC 17025:2005 необходимо наличие процедур оценивания неопределенности измерений.

Целью статьи является описание процедуры обработки результатов измерений и оценивания неопределенности измерений при определении содержания серы в твердом минеральном топливе.

Классификация видов серы

Согласно [2], различают следующие виды серы, содержащейся в угле.

Общая сера угля – сумма разных видов серы в органической и минеральных массах угля.

Органическая сера угля – часть общей серы угля, входящий в состав органической массы.

Сера золы угля – часть общей серы, остающейся в золе углей после его полного сгорания.

Сульфидная сера угля – это сера, входящая в состав сульфидов металлов, а пиритная сера входит в состав пирита и марказита. Также как существует сульфатная сера – это часть общей серы угля, входящий в состав сульфитов металлов. Часть общей серы, присутствующей в угле в свободном состоянии называется элементарной серой, а сера, которая при горении превращается в газообразные оксиды называется горючей серой.

Определение общей серы сводится к преобразованию серы, которая содержится в угле (медленным нагреванием пробы со смесью окиси магния в растворимые в воде) сульфаты и к осаждению их из раствора в виде серноокислого бария. Методика определения общего содержания серы, а также отдельных ее формы описаны в ГОСТ 8606-93 [3].

Основные этапы оценивания неопределенности измерения

1.1 Анализ схемы выполнения измерения и составление модельного уравнения. Измерительной задачей являются определения массовой доли общей серы в топливе методом Ешка. Метод измерения основано на сжигании аналитической пробы топлива со смесью Ешка в окислительной среде для удаления горючей массы и превращение серы в сульфаты, со следующим экстрагированием сульфатов водой и осаждением их хлоридом бария.

Схема выполнения измерений изображена на

рис. 1.

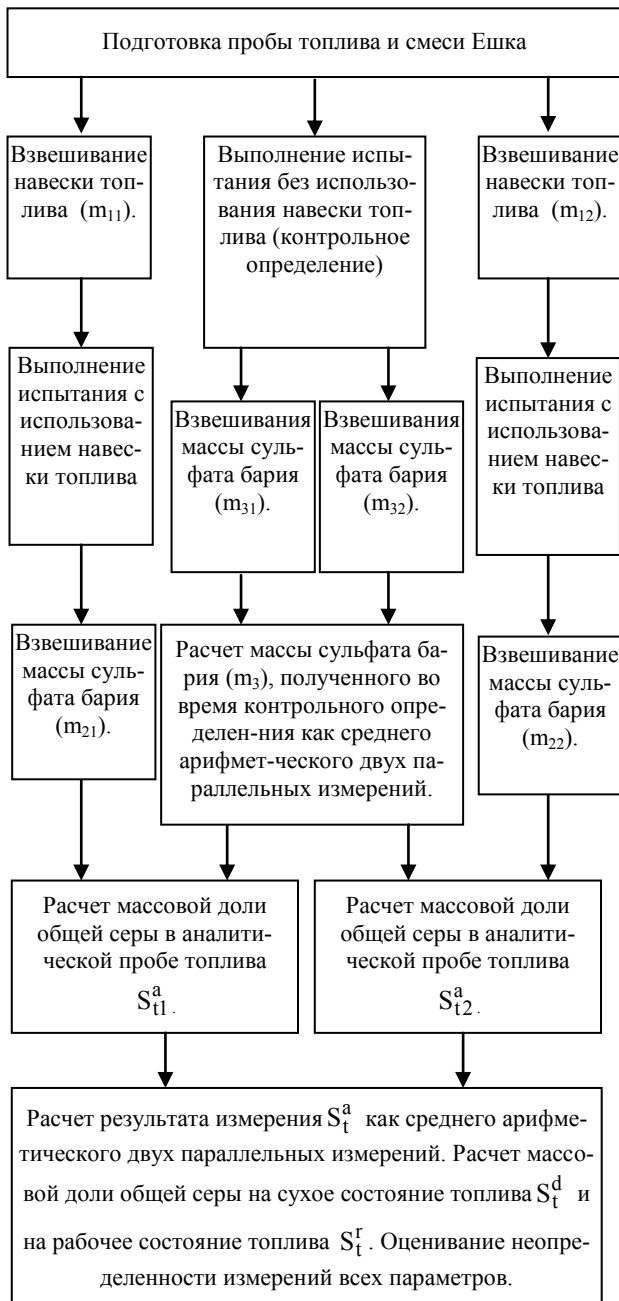


Рис. 1. Схема выполнения измерения

Массовая доля общей серы в аналитической пробе топлива S_t^a определяется как среднее арифметическое результатов двух параллельных определений S_{t1}^a и S_{t2}^a :

$$S_t^a = \bar{S}_t^a = \frac{S_{t1}^a + S_{t2}^a}{2}; \quad (1)$$

$$S_{t1}^a = 13,74 \cdot \frac{m_{21} - m_3}{m_{11}}; \quad (2)$$

$$S_{t2}^a = 13,74 \cdot \frac{m_{22} - m_3}{m_{12}}; \quad (3)$$

где m_{11} , m_{12} – массы первой и второй навески топлива; m_{21} , m_{22} – массы первого и второго сульфата

бария, полученных при испытаниях с топливом;

$$m_3 = \frac{m_{31} + m_{32}}{2}, \quad (4)$$

где m_{31} , m_{32} – массы первого и второго сульфата бария, полученных во время контрольного определения.

Массовую долю общей серы на сухое состояние топлива S_t^d , согласно ГОСТ 27314-91 [4] рассчитывается за формулой:

$$S_t^d = S_t^a \cdot \frac{100}{100 - W^a}, \quad (5)$$

где W^a – влага аналитической пробы [5].

Массовую долю общей серы на рабочее состояние топлива S_t^r , согласно ГОСТ 27314-91 [6] рассчитывается за формулой:

$$S_t^r = S_t^a \cdot \frac{100 - W^r}{100 - W^a}, \quad (6)$$

где W_t^r – общая влага на рабочее состояние топлива [5].

1.2 Оценивание неопределенности измерений зольности на аналитическое состояние пробы и составление бюджета неопределенности. Модельному уравнению (1) соответствует следующее выражение для суммарной стандартной неопределенности S_t^a , согласно ДСТУ-Н РМГ 43:2006

$$u_c(S_t^a) = \sqrt{u_A^2(\bar{S}_t^a) + u_A^2 \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^2 c_{ji}^2}, \quad (7)$$

где $u_A(\bar{S}_t^a) = \frac{r}{2,77}$ (8) – неопределенность результатов двух параллельных измерений зольности, вычисленная по пределу сходимости r , указанному в [4] в соответствии с [6];

$$u_B = u_{11} = u_{12} = u_{21} = u_{22} = u_{31} = u_{32} = \theta \sqrt{3} \quad (9)$$

– составляющие неопределенности взвешивания соответственно масс первой и второй навески топлива, масс первого и второго сульфата бария, полученных при испытаниях с топливом, масс первого и второго сульфата бария, полученных при испытаниях без топлива, которые рассчитаны через границы θ неисключенной систематической погрешности (НСП) измерения массы на весах в предположении равномерного распределения НСП внутри границ; c_{ji} – соответствующие коэффициенты чувствительности ($j=1, 2, 3; i=1, 2$):

$$c_{1i} = \left| \frac{\partial S^a}{\partial m_{1i}} \right| = 6,87 \cdot \frac{(m_{2i} - (m_{31} + m_{32})/2)}{m_{1i}^2}; \quad (10)$$

$$c_{2i} = \left| \frac{\partial S^a}{\partial m_{2i}} \right| = \frac{6,87}{m_{1i}}; \quad (11)$$

$$c_{31} = \left| \frac{\partial S^a}{\partial m_{31}} \right| = c_{32} = \left| \frac{\partial S^a}{\partial m_{32}} \right| = 3,435 \cdot \left(\frac{1}{m_{11}} + \frac{1}{m_{12}} \right). \quad (12)$$

Расширенная неопределенность будет определяться из выражения:

$$U(S_t^a) = 2 \cdot u_c(S_t^a). \quad (13)$$

Бюджет неопределенности измерений массовой доли общей серы в аналитической пробе топлива приведено в табл. 1.

Таблица 1

Бюджет неопределенности измерений массовой доли общей серы в аналитической пробе топлива

Входная величина	Оценки входных величин	Стандартные неопределенности входных величин	Коэффициент чувствительности	Вклады неопределенности
\bar{S}^a	(1), %	(8), %	1	(8), %
m_{11}	\hat{m}_{11} , г	(9), г	(10), %/г	$c_{11} \cdot u_B$, %
m_{12}	\hat{m}_{12} , г	(9), г	(10), %/г	$c_{12} \cdot u_B$, %
m_{21}	\hat{m}_{21} , г	(9), г	(11), %/г	$c_{21} \cdot u_B$, %
m_{22}	\hat{m}_{22} , г	(9), г	(11), %/г	$c_{22} \cdot u_B$, %
m_{31}	\hat{m}_{31} , г	(9), г	(12), %/г	$c_{31} \cdot u_B$, %
m_{32}	\hat{m}_{32} , г	(9), г	(12), %/г	$c_{32} \cdot u_B$, %
Выходная величина	Оценка выходной величины	Суммарная стандартная неопределенность	Коэффициент охвата	Расширенная неопределенность
S_t^a	(1), %	(7), %	2	(13), %

1.3 Оценивание неопределенности измерений массовой доли общей серы на сухое состояние топлива. Модельному уравнению (5) соответствует следующее выражение для суммарной стандартной неопределенности S_t^d :

$$u_c(S_t^d) = [c_{S_t^a}^2(S_t^d) \cdot u_c^2(S_t^a) + c_{W^a}^2(S_t^d) \cdot u_c^2(W^a)]^{1/2}; \quad (14)$$

где
$$c_{S_t^a}(S_t^d) = \left| \frac{\partial S_t^d}{\partial S_t^a} \right| = \frac{100}{100 - W^a}; \quad (15)$$

$$c_{W^a}(S_t^a) = \left| \frac{\partial S_t^d}{\partial W^a} \right| = S_t^a \cdot \frac{100}{(100 - W^a)^2}. \quad (16)$$

Расширенная неопределенность будет определяться из выражения:

$$U(S_t^d) = 2 \cdot u_c(S_t^d). \quad (17)$$

Бюджет неопределенности измерений массовой доли общей серы на сухое состояние топлива приведен в табл. 2.

Таблица 2

Бюджет неопределенности измерений массовой доли общей серы на сухое состояние топлива

Входная величина	Оценки входных величин	Стандартные неопределенности входных величин	Коэффициент чувствительности	Вклады неопределенности
S_t^a	(1), %	(7), %	(15)	$c_{S_t^a}(S_t^d) \cdot u_c(S_t^a)$
W^a	\hat{W}^a , %	$u_c(W^a)$, %	(16)	$c_{W^a}(S_t^d) \cdot u_c(W^a)$
Выходная величина	Оценка выходной величины	Суммарная стандартная неопределенность	Коэффициент охвата	Расширенная неопределенность
S_t^d	(5), %	(14), %	2	(17), %

1.4 Оценивание неопределенности измерений массовой доли общей серы на рабочее состояние топлива. Модельному уравнению (6) соответствует следующее выражение для суммарной стандартной неопределенности S_t^r :

$$u_c(S_t^r) = [c_{S_t^a}^2(S_t^r) \cdot u_c^2(S_t^a) + c_{W^a}^2(S_t^r) \cdot u_c^2(W^a) + c_{W^r}^2(S_t^r) \cdot u_c^2(W^r)]^{1/2}, \quad (18)$$

где

$$c_{S_t^a}(S_t^r) = \left| \frac{\partial S_t^r}{\partial S_t^a} \right| = \frac{100 - W^r}{100 - W^a}; \quad (19)$$

$$c_{W^a}(S_t^r) = \left| \frac{\partial S_t^r}{\partial W^a} \right| = S_t^a \cdot \frac{100 - W^r}{(100 - W^a)^2}; \quad (20)$$

$$c_{W^r}(S_t^r) = \left| \frac{\partial S_t^r}{\partial W^r} \right| = \frac{S_t^a}{100 - W^a}. \quad (21)$$

Расширенная неопределенность будет определяться из выражения:

$$U(S_t^r) = 2 \cdot u_c(S_t^r). \quad (22)$$

Бюджет неопределенности измерений массовой доли общей серы на рабочее состояние топлива приведено в табл. 3

Таблица 3

Бюджет неопределенности измерений массовой доли общей серы на рабочее состояние топлива

Входная величина	Оценки входных величин	Стандартные неопределенности входных величин	Коэффициент чувствительности	Вклады неопределенности
S_t^a	(1), %	(7), %	(19)	$c_{S_t^a}(S_t^r) \cdot u_c(S_t^a)$
W^a	\hat{W}^a , %	$u_c(W^a)$, %	(20)	$c_{W^a}(S_t^r) \cdot u_c(W^a)$
W^r	\hat{W}^r , %	$u_c(W^r)$, %	(21)	$c_{W^r}(S_t^r) \cdot u_c(W^r)$
Выходная величина	Оценка выходной величины	Суммарная стандартная неопределенность	Коэффициент охвата	Расширенная неопределенность
S_t^r	(6), %	(18), %	2	(22), %

Выводы

1. Рассмотрены методы определения массовой доли общей серы твердого минерального топлива, составлено модельное уравнение, бюджеты неопределенности для аналитического, сухого и рабочего состояния пробы топлива.

2. Разработана процедура обработки результатов и оценивание неопределенности измерений общей серы в аналитической пробе топлива, массовой доли общей серы на сухое состояние топлива и массовой доли общей серы на рабочее состояние топлива согласно ГОСТ 8606-93 (ДСТУ 3528-97) (ISO 334-92). «Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка», включающая бюджеты неопределенности.

Список литературы

1. Агроскін А.А. Хімія та технологія вугілля [Текст] / А.А. Агроскін. – М.: Недра, 1969. – 240 с.
2. ГОСТ 17070-87. Вугілля. Терміни й визначення [Текст] – М.: ИПК Издательство Стандартов, 2002. – 15 с.

3. ГОСТ 8606-93 (ДСТУ 3528-97) (ISO 334-92). Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка [Текст]. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2006. – 7 с.

4. ГОСТ 11014-81 «Угли буріе, каменніе, антрацит и горючіе сланці. Ускоренний метод определения влаги» [Текст]. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2000. – 4 с.

5. ГОСТ 27314-91(ИСО 1170-77) «Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива».

6. ISO 5725-6:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6: Use in practice of accuracy values.

Поступила в редколлегию 15.08.2011

Рецензент: д-р техн. наук, проф. И.В. Руженцев, Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков, Украина.

ОЦІНЮВАННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ВИМІРЮВАНЬ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ ЗОЛЬНОСТІ У ТВЕРДОМУ МІНЕРАЛЬНОМУ ПАЛИВІ

І.П. Захаров, О.М. Шевченко

У статті розглянута актуальність визначення зольності твердого палива, проаналізовано визначення зольності на аналітичний, робочий та сухий стан проби палива, наведена схема виконання вимірювання, наведено модельне рівняння, складено бюджет невизначеності, отримані вирази для розрахунку стандартної сумарної та розширеної невизначеності вимірювання, наведені рекомендації по запису результату вимірювання.

Ключові слова: загальна сірка, невизначеність вимірювань, коефіцієнт покриття, бюджет невизначеності.

MEASUREMENTS UNCERTAINTY EVALUATION AT DETERMINATION ASH IN SOLID MINERAL FUEL

I.P. Zakharov, E.N. Shevchenko

The article discusses the relevance of the determination of total sulfur mass fraction of solid fuel, an analytical determina-

tion of ash content on analytical, working and dry state samples of fuel are analyzed, the circuit of performance measurement is resulted, the modeling equation is made, a budget of uncertainty is drawing up, expressions for calculation of the standard, combined and expanded uncertainty of measurement are received, recommendations on record of result of measurement are resulted.

Keywords: *Total sulfur, uncertainty of measurements, factor of scope, uncertainty budget.*