

УДК 681.31

И.П. Захаров, Е.Н. Шевченко

*Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков, Украина*

## ОЦЕНИВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВЫХОДА ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ТВЕРДОГО МИНЕРАЛЬНОГО ТОПЛИВА

*В статье рассмотрена актуальность определения выхода летучих веществ из топлива, проанализировано определение выхода летучих веществ на аналитическое, рабочее, сухое и сухое беззольное состояние пробы топлива, приведена схема выполнения измерения, рассмотрено модельное уравнение, составлены бюджеты неопределенности, получены выражения для расчета стандартной суммарной и расширенной неопределенности измерения.*

**Ключевые слова:** выход летучих веществ, неопределенность измерений, коэффициент охвата, бюджет неопределенности.

### Введение

**Постановка проблемы.** Все виды твердых горючих ископаемых включают в себя две составляющие: органическое вещество и минеральные компоненты, которые прежде рассматривали как балласт, но теперь все чаще считают источником ценного минерального сырья, в частности редких и рассеянных элементов. Для оценки возможностей и режимов переработки горючих ископаемых применяют технический анализ, позволяющий определить направления использования их как энергетического и химического сырья. В ходе технического анализа обычно объединяются методы, предназначенные для определения в твердом минеральном топливе зольности, содержания влаги, серы и фосфора, выхода летучих веществ, теплоты сгорания, спекаемости и некоторых других характеристик качества и технологических свойств.

В теплотехнике, для определения качества топлива и условий его горения, огромное значение имеет показатель выхода летучих веществ. Топливо с большим выходом летучих веществ (торф, бурый уголь, молодой каменный уголь) легко загорается и сгорает быстро с малой потерей тепла. Топливо с малым выходом летучих, например антрацит, загорается значительно труднее, горит медленнее и сгорает не полностью. При других одинаковых условиях, чем больше показатель выхода летучих, тем меньше потери от механической неполноты сгорания топлива и тем меньшими могут быть выбраны коэффициенты избытка воздуха в топке, что положительно скажется на экономичности работы котла. Летучие вещества – паро- и газообразные продукты (водород, метан, тяжелые углеводороды, окись углерода, немного двуокиси углерода и некоторые другие газы), выделяющиеся при разложении органического вещества твердого горючего ископаемого при нагревании в стандартных условиях.

Выход летучих веществ является основой для одной из классификаций углей по маркам. Он обозначается символом V (volativ), выход на аналитическую пробу  $V_a$ , на сухое вещество  $V_d$ , сухое и беззольное  $V_{daf}$ . Эта характеристика важна для оценки термической устойчивости структур, составляющих органическую массу угля.

Определение выхода летучих веществ 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 выхода летучих веществ в твердом минеральном топливе.

### Основные этапы оценивания неопределенности измерения

**1. Анализ схемы выполнения измерения и составление модельного уравнения.** Измерительной задачей является определение выхода летучих веществ как разницы потери массы и влаги при нагреве топлива в стандартных условиях без доступа воздуха. Навеску пробы нагревают без доступа воздуха при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  в течение 7 мин. Выход летучих веществ в процентах рассчитывают по потере массы навески за вычетом потери массы, обусловленной влажностью пробы.

Для определения выхода летучих веществ используют аналитическую пробу, измельченную до прохождения частиц через сито размером отверстий 200 мкм. Пробу доводят до воздушно-сухого состояния, разложив тонким слоем на время, необходимое для установления приблизительного равновесия между влажностью угля и окру-

жающей атмосферы. Одновременно с определением выхода летучих веществ из другой навески пробы определяют массовую долю влаги [1]. Перед началом определения воздушно-сухую пробу тщательно перемешивают.

Схема выполнения измерений изображена на рис. 1.

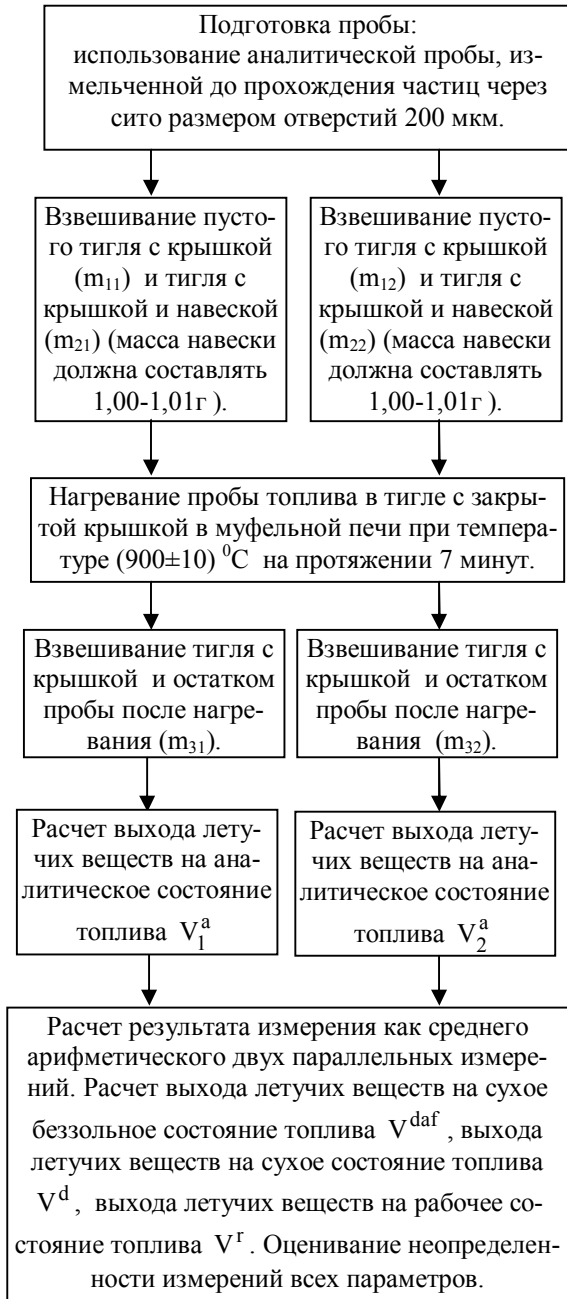


Рис. 1. Схема выполнения измерения

Выход летучих веществ на аналитическое состояние пробы  $V^a$  (в % по массе) определяется как среднее арифметическое результатов двух параллельных определений  $V_1^a$  та  $V_2^a$  [2]:

$$V^a = \bar{V}^a = \frac{V_1^a + V_2^a}{2}; \quad (1)$$

$$V_1^a = 100 \cdot \frac{m_{21} - m_{31}}{m_{21} - m_{11}} - W^a; \quad (2)$$

$$V_2^a = 100 \cdot \frac{m_{22} - m_{32}}{m_{22} - m_{12}} - W^a, \quad (3)$$

где  $m_{11}, m_{12}$  – массы первого и второго тигля с крышкой;  $m_{21}, m_{22}$  – массы первого и второго тигля с крышками и навесками топлива,  $m_{31}, m_{32}$  – массы первого и второго тиглей с крышками и с остатками пробы после нагревания;  $W^a$  – влажность аналитической пробы, которая определяется в соответствии с ГОСТ 11014-81 [3].

Выход летучих веществ на сухое беззольное состояние топлива согласно ГОСТ 27314-91 [4] рассчитывается по формуле:

$$V^{daf} = V^a \cdot \frac{100}{100 - (W^a + A^a)}, \quad (4)$$

где  $W^a$  – влага аналитической пробы [1, 3],  $A^a$  – зольность на аналитическое состояние топлива [5, 6].

Выход летучих веществ на сухое состояние топлива, согласно ГОСТ 27314-91 [3], рассчитывается по формуле:

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

Выход летучих веществ на рабочее состояние топлива, согласно ГОСТ 27314-91 [3], рассчитывается по формуле:

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

где  $W_t^r$  – общая влага на рабочее состояние топлива [1, 3].

**2 Оценивание неопределенности измерений выхода летучих веществ из аналитической пробы топлива и составление бюджета неопределенности.** Модельному уравнению (1) соответствует следующее выражение для суммарной стандартной неопределенности  $V^a$ , согласно ДСТУ-Н РМГ 43:2006 [7]:

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

где  $u_A(\bar{V}^a) = r/2,77$  (8) – неопределенность результатов двух параллельных измерений выхода летучих веществ, вычисленная по пределу сходимости  $r$ , указанному в [3] в соответствии с [8];

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

составляющие неопределенности взвешивания соответственно тиглей с крышкой, тиглей с крышкой и

навеской топлива и тиглей с крышкой и остатком пробы после нагревания, рассчитанные через границы  $\theta$  исключенной систематической погрешности (НСП) измерения массы на весах в предположении равномерного распределения НСП внутри границ;  $u_c(W^a)$  - суммарная стандартная неопределенность определения массовой доли влаги в аналитической пробе топлива [1];  $c_{ji}$  - соответствующие коэффициенты чувствительности ( $j=1, 2, 3; i=1, 2$ ):

$$c_{ji} = \left| \frac{\partial V^a}{\partial m_{ji}} \right| = 50 \cdot \frac{(m_{2i} - m_{3i})}{(m_{2i} - m_{1i})^2}; \quad (10)$$

$$c_{2i} = \left| \frac{\partial V^a}{\partial m_{2i}} \right| = 50 \cdot \frac{(m_{3i} - m_{1i})}{(m_{2i} - m_{1i})^2}; \quad (11)$$

$$c_{3i} = \left| \frac{\partial V^a}{\partial m_{3i}} \right| = \frac{50}{(m_{2i} - m_{1i})^2}. \quad (12)$$

Расширенная неопределенность будет определяться из выражения:

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

Бюджет неопределенности измерений выхода летучих веществ аналитической пробы топлива приведен в табл. 1.

Таблица 1

Бюджет неопределенности измерений выхода летучих веществ из аналитической пробы топлива

Входная величина	Оценки входных величин	Стандартные неопределенности входных величин	Коэффициент чувствительности	Вклады неопределенности
$\bar{V}^a$	(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	$c_{32} \cdot u_B$ , %
$W^a$	$\hat{W}^a$ , %	$u_c(W^a)$ , %	1	$u_c(W^a)$ , %
Выходная величина	Оценка выходной величины	Суммарная стандартная неопределенность	Коэффициент охвата	Расширенная неопределенность
$V^a$	(1), %	(7), %	2	(13), %

**3. Оценивание неопределенности измерений выхода летучих веществ на сухое состояние топлива.** Модельному уравнению (4) соответствует следующее выражение для суммарной стандартной неопределенности  $V^{daf}$ :

$$c(V^{daf}) = \left[ \begin{aligned} &c_{V^a}^2(V^{daf}) \cdot u_c^2(V^a) + c_{W^a}^2(V^{daf}) \cdot u_c^2(W^a) + \\ &c_{A^a}^2(V^{daf}) \cdot u_c^2(A^a) \end{aligned} \right]^{1/2}, \quad (14)$$

где

$$c_{V^a}(V^{daf}) = \left| \frac{\partial V^{daf}}{\partial V^a} \right| = \frac{100}{100 - (W^a + A^a)}; \quad (15)$$

$$c_{W^a}(V^{daf}) = \left| \frac{\partial V^{daf}}{\partial W^a} \right| = \frac{100 \cdot V^a}{[100 - (W^a + A^a)]^2}; \quad (16)$$

$$c_{A^a}(V^{daf}) = \left| \frac{\partial V^{daf}}{\partial A^a} \right| = \frac{100 \cdot V^a}{[100 - (W^a + A^a)]^2}. \quad (17)$$

Расширенная неопределенность будет опреде-

ляться из выражения:

$$U(V^{daf}) = 2 \cdot u_c(V^{daf}). \quad (18)$$

Бюджет неопределенности измерений выхода летучих веществ на сухое беззольное состояние топлива приведен в табл. 2.

**4. Оценивания неопределенности измерений выхода летучих веществ на сухое состояние топлива.** Модельному уравнению (5) соответствует следующее выражение для суммарной стандартной неопределенности  $V^d$ :

$$u_c(V^d) = \left[ \begin{aligned} &c_{V^a}^2(V^d) \cdot u_c^2(V^a) + \\ &+ c_{W^a}^2(V^d) \cdot u_c^2(W^a) \end{aligned} \right]^{1/2}, \quad (19)$$

где  $c_{V^a}(V^d) = \left| \frac{\partial V^d}{\partial V^a} \right| = \frac{100}{100 - W^a}; \quad (20)$

$$c_{W^a}(V^d) = \left| \frac{\partial V^d}{\partial W^a} \right| = V^a \cdot \frac{100}{(100 - W^a)^2}. \quad (21)$$

Расширенная неопределенность будет определяться из выражения:

$$U(V^d) = 2 \cdot u_c(V^d). \quad (22)$$

Бюджет неопределенности измерений выхода летучих веществ на сухое состояние топлива приведен в табл. 3.

Таблица 2

Бюджет неопределенности измерений выхода летучих веществ на сухое беззольное состояние топлива

Входная величина	Оценки входных величин	Стандартные неопределенности входных величин	Коэффициент чувствительности	Вклады неопределенности
$V^a$	(1), %	(8), %	(15)	$c_{V^a}(V^{daf}) \cdot u_c(V^a)$
$W^a$	$\hat{W}^a$ , %	$u_c(W^a)$ , %	(16)	$c_{W^a}(V^{daf}) \cdot u_c(W^a)$
$A^a$	$\bar{A}^a$ , %	$u_c(A^a)$ , %	(17)	$c_{V^a}(V^{daf}) \cdot u_c(A^a)$
Выходная величина	Оценка выходной величины	Суммарная стандартная неопределенность	Коэффициент охвата	Расширенная неопределенность
$V^{daf}$	(4), %	(14), %	2	(18), %

Таблица 3

Бюджет неопределенности измерений выхода летучих веществ на сухое состояние топлива

Входная величина	Оценки входных величин	Стандартные неопределенности входных величин	Коэффициент чувствительности	Вклады неопределенности
$V^a$	(1), %	(8), %	(20)	$c_{V^a}(V^d) \cdot u_c(V^a)$ , %
$W^a$	$\hat{W}^a$ , %	$u_c(W^a)$ , %	(21)	$c_{W^a}(V^d) \cdot u_c(W^a)$ , %
Выходная величина	Оценка выходной величины	Суммарная стандартная неопределенность	Коэффициент охвата	Расширенная неопределенность
$V^d$	(5), %	(19), %	2	(22), %

**5. Оценивания неопределенности измерений выхода летучих веществ на рабочее состояние топлива.** Модельному уравнению (6) соответствует следующее выражение для суммарной стандартной неопределенности  $V^r$ :

$$u_c(V^r) = \left[ c_{V^a}^2(V^r) \cdot u_c^2(V^a) + c_{W^a}^2(V^r) \cdot u_c^2(W^a) + c_{W^r}^2(V^r) \cdot u_c^2(W^r) \right]^{1/2}, \quad (23)$$

где  $c_{V^a}(V^r) = \left| \frac{\partial V^r}{\partial V^a} \right| = \frac{100 - W^r}{100 - W^a}; \quad (24)$

$$c_{W^a}(V^r) = \left| \frac{\partial V^r}{\partial W^a} \right| = V^a \cdot \frac{100 - W^r}{(100 - W^a)^2}; \quad (25)$$

$$c_{W^r}(V^r) = \left| \frac{\partial V^r}{\partial W^r} \right| = \frac{V^a}{100 - W^a}. \quad (26)$$

Расширенная неопределенность будет опреде-

ляться из выражения:

$$U(V^r) = 2 \cdot u_c(V^r). \quad (27)$$

Бюджет неопределенности измерений выхода летучих веществ на рабочее состояние топлива приведен в табл. 4.

### Выводы

1. Рассмотрены методы определения выхода летучих веществ из твердого минерального топлива, составлено модельное уравнение, бюджеты неопределенности для аналитического, сухого беззольного, сухого и рабочего состояния пробы топлива.

2. Разработана процедура обработки результатов и оценивание неопределенности измерений выхода летучих веществ аналитической пробы топлива на сухое состояние топлива, на рабочее состояние и на сухое беззольное состояние топлива, ГОСТ 6382-91 (ИСО 562-81) [2], включающая бюджеты неопределенности.

Бюджет неопределенности измерений выхода летучих веществ на рабочее состояние топлива

Входная величина	Оценки входных величин	Стандартные неопределенности входных величин	Коэффициент чувствительности	Вклады неопределенности
$V^a$	(1), %	(8), %	(24)	$c_{V^a}(V^r) \cdot u_c(V^a)$
$W^a$	$\hat{W}^a$ , %	$u_c(W^a)$ , %	(25)	$c_{W^a}(V^r) \cdot u_c(W^a)$
$W^r$	$\hat{W}^r$ , %	$u_c(W^r)$ , %	(26)	$c_{W^r}(V^r) \cdot u_c(W^r)$
Выходная величина	Оценка выходной величины	Суммарная стандартная неопределенность	Коэффициент охвата	Расширенная неопределенность
$V^r$	(6), %	(18), %	2	(27), %

### Список литературы

1. Захаров И.П. Оценивание неопределенности измерений при определении влажности твердого минерального топлива / И.П. Захаров, Е.Н. Шевченко // Системы обработки информации: сб. науч. пр. – Х.: ХУПС, 2010. – Вып. 4 (85). – С. 154-157.

2. ГОСТ 6382-91 (ИСО 562-81) «Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ». – М.: ИПК Издательство Стандартов, 2002. – 15 с.

3. ГОСТ 11014-81 «Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод определения влаги». – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2000. – 4 с.

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

5. ГОСТ 11022-95 (ИСО 1171-97). Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2002. – 5 с.

6. Захаров И.П. Оценивание неопределенности измерений при определении зольности твердого минерального топлива / И.П. Захаров, Е.Н. Шевченко // Системы обработки информации: сб. науч. пр. – Х.: ХУПС, 2011. – Вып. 1 (91). – С. 99-102.

7. ДСТУ-Н РМГ 43:2006 Метрологія. Застосування «Руководства по выражению неопределенности измерений». – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 20 с.

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

Поступила в редколлегию 14.01.2012

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

### ОЦІНЮВАННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ВИМІРЮВАНЬ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ ВИХОДУ ЛЕТКИХ РЕЧОВИН З ТВЕРДОГО МІНЕРАЛЬНОГО ПАЛИВА

І.П. Захаров, О.М. Шевченко

У статті розглянуто актуальність визначення виходу летких речовин з твердого палива, проаналізовано визначення виходу летких речовин на аналітичний, робочий, сухий беззольний 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.

**Ключові слова:** вихід летких речовин, невизначеність вимірювань, коефіцієнт покриття, бюджет невизначеності.

### MEASUREMENTS UNCERTAINTY EVALUATION AT DETERMINATION YIELD OF VOLATIVE MATTER OF SOLID MINERAL FUEL

I.P. Zakharov, E.N. Shevchenko

The article discusses the relevance of the determination of yield of volatiles matter of solid fuel, an analytical determination of yield of volatile matter on analytical, working, dry and dry ash free 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:** yield of volatile matter, uncertainty in measurements, coverage factor, uncertainty budget.