

**УДК 681.12.08:628.5****С.В. СПИРИНА**, канд. хим. наук, заведующий отделом,**Л.Г. ЧАЛЫЙ**, канд. техн. наук, главный специалист, **В.Ю. СПИРИН**, старший научный сотрудник

Государственное предприятие «Украинский научно-технический центр металлургической промышленности «Энергосталь» (ГП «УкрНТЦ «Энергосталь»), г. Харьков

Т.Г. ЧЕРНЕЦКАЯ, заведующий лабораторией, **Л.Б. БЕЛОУС**, ведущий инженер

Акционерное общество «Украинский научно-исследовательский институт по промышленной и санитарной очистке газов» (АО «УкрНИИОГаз»), г. Запорожье

АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СОСТАВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЫЛЕЙ

Изложены результаты аттестации методик выполнения измерений состава и физико-химических свойств промышленных пылей, влияющих на выбор газоочистных систем и эффективность их работы.

Ключевые слова: промышленная пыль, состав, физико-химические свойства, методика выполнения измерений, метод измерения, диапазон измерений, погрешность измерений, аттестация.

Важнейшими факторами, влияющими на эффективность и экономичность работы газоочистных систем, являются состав и физико-химические свойства пыли в отходящих газах. К основным параметрам, характеризующим физико-химические свойства пыли, относятся: концентрация, плотность, смачиваемость, слипаемость, удельное электрическое сопротивление, дисперсный и химический состав, поэтому для разработки и проектирования новых и совершенствования существующих газоочисток, т.е. для решения проблемы защиты окружающей природной среды (ОПС) от загрязнений вредными веществами, содержащимися в выбросах предприятий, прежде всего необходимо исследование этих параметров промышленных пылей.

Измерения в области охраны ОПС относятся к сфере распространения государственного метрологического надзора. Согласно законодательным и нормативным документам [1, 2] такие измерения (в т.ч. определение физико-химических свойств промышленных пылей) должны осуществляться с применением аттестованных методик выполнения измерений (МВИ). Между тем в настоящее время для этих целей используются неаттестованные МВИ [3–5], которые нуждаются в усовершенствовании и прохождении процедуры установления соответствия предъявляемым к ним метрологическим требованиям.

Целью настоящей работы является аттестация методик выполнения измерений основных физико-химических параметров промышленных пылей, влияющих на процессы осаждения пылевых частиц в газоочистных аппаратах.

Аттестация проведена ГП «УкрНТЦ «Энергосталь» в соответствии с требованиями стандартов [6–9] на основании результатов метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ и экспериментальных исследований. Оценка характеристик погрешности измерений осуществлялась согласно стандартам [7–9]. Границы погрешности определяли как по экспериментальным данным, так и расчетным способом, что позволило охватить все возможные источники погрешности, присущие данным измерениям.

Результаты экспериментальных исследований, проведенных в полном соответствии с условиями аттестованных МВИ, получены на основе измерений физико-химических свойств пыли в пробах различного состава, отобранных на предприятиях Украины и ближнего зарубежья. Характеристики погрешности измерений определяли во всех диапазонах варьирования параметров пыли. Для каждой МВИ проведено около 30 серий по три определения соответствующего параметра пыли.

На основании полученных результатов после их проверки на равнозначность с помощью критерия Кохрена рассчитано среднее квадратическое отклонение (СКО) случайной погрешности σ_p , характеризующее сходимость измерений.

Используя относительное СКО случайной погрешности $\sigma_{\text{р.отн}}$ с помощью квантиля распределения Стьюдента при доверительной вероятности $P = 0,95$ и числе степеней свободы, зависящем от количества серий измерений и параллельных определений, вычислена относительная случайная погрешность результатов измерений δ_x . Границы

относительной погрешности измерений массовой концентрации загрязняющих веществ получены путем построения композиции распределений случайных и систематических погрешностей в соответствии со стандартом [7].

На основании среднеквадратического отклонения случайной погрешности σ_r , характеризующего сходимость измерений, в соответствии со стандартами [10, 11] установлен норматив контроля характеристик погрешности (сходимости) результатов измерений:

$$d_{n \text{ отн}} = Q(n)\sigma_{r \text{ отн}}$$

где $d_{n \text{ отн}}$ – допускаемое относительное расхождение между результатами определений n точечных проб при доверительной вероятности $P = 0,95$;

$Q(n)$ – квантили распределения размаха выборки размером n из нормального распределения при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Изложим результаты аттестации МВИ, применяющихся в АО «УкрНИИОГаз».

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ПЛОТНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЫЛЕЙ ПИКНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ [12]

Нормативный документ устанавливает методику выполнения измерений истинной плотности материала частиц промышленных пылей пикнометрическим методом.

Данные по плотности материала частиц пыли используются при выборе и проектировании газоочистного оборудования, а также при расчетах рассеивания в атмосферном воздухе частиц пыли, содержащейся в выбросах предприятий.

По результатам аттестации данная МВИ обеспечивает выполнение измерений плотности пыли с границами относительной погрешности $\delta = \pm 4 \%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Контроль характеристик погрешности измерений

Относительное расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 6 %.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЫЛЕЙ [13]

Метод измерения заключается в определении массы известного объема пыли и предусматривает нахождение двух величин насыпной плотности – свободно насыпанного и максимально уплотненного слоев пыли.

Насыпная плотность ($\rho_{\text{нвстр}}$) – масса единицы объема уловленной пыли (или порошкообразного материала), свободно насыпанной в какую-либо емкость, с учетом

внутренних пор частиц пыли и воздушных прослоек между частицами.

Насыпная плотность при встряхивании ($\rho_{\text{нвстр}}$) – масса единицы объема пыли (или порошкообразного материала) при самой плотной упаковке частиц, достигаемой путем встряхивания.

Данные о насыпной плотности пыли используются при проектировании газоочистного оборудования, в частности при расчете объема бункеров и выборе пылевыгрузных устройств.

Нормативный документ устанавливает МВИ насыпной плотности уловленной промышленной пыли в диапазонах 0,1–2,5 г/см³ и 0,2–3,0 г/см³ соответственно без встряхивания и при встряхивании, при этом МВИ обеспечивает выполнение измерений плотности уловленной пыли с границами относительной погрешности измерений $\delta = \pm 4 \%$ без встряхивания и $\delta = \pm 5 \%$ при встряхивании (с доверительной вероятностью $P = 0,95$).

Контроль характеристик погрешности измерений

Относительное расхождение между результатами n определений не должно превышать величины допускаемого расхождения d_n .

Относительные допускаемые расхождения d_n между результатами n определений (от трех до шести) при измерении насыпной плотности пыли без встряхивания и при встряхивании приведены соответственно в табл. 1 и 2.

Таблица 1 – Допускаемые расхождения (относительные) d_n между результатами n определений насыпной плотности пыли без встряхивания, %

n	3	4	5	6
d_n	10	11	12	13

Таблица 2 – Допускаемые расхождения (относительные) d_n между результатами n определений насыпной плотности пыли при встряхивании, %

n	3	4	5	6
d_n	7	7	8	8

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СТАТИЧЕСКОГО УГЛА ЕСТЕСТВЕННОГО ОТКОСА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЫЛЕЙ [14]

Статическим углом естественного откоса (углом обрушения) уловленной промышленной пыли называют угол, образующийся при обрушении слоя в результате удаления подпорной стенки.

Статический угол естественного откоса используется в качестве одного из исходных параметров при проектировании бункеров сухих пылеуловителей, емкостей



для хранения порошкообразных материалов, а также пылезагрузочных устройств.

Аттестованная МВИ обеспечивает выполнение измерений статического угла естественного откоса уловленной пыли в диапазоне от 35° до 80° с границами относительной погрешности измерений $\delta = \pm 5\%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Контроль характеристик погрешности измерений

Относительное расхождение между результатами n определений не должно превышать величины допускаемого расхождения d_n , а отклонение результатов отдельных определений от их среднего арифметического не должно превышать 5 %.

Относительные допускаемые расхождения d_n между результатами n определений (от трех до шести) приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Допускаемые расхождения (относительные) d_n между результатами n определений, %

n	3	4	5	6
d_n	14	15	16	17

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ДИНАМИЧЕСКОГО УГЛА ЕСТЕСТВЕННОГО ОТКОСА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЫЛЕЙ [15]

Угол естественного откоса является косвенным показателем, характеризующим сыпучесть порошкообразных материалов, в т.ч. уловленной промышленной пыли. Значения этого угла используются в качестве одного из исходных параметров при проектировании бункеров сухих пылеуловителей, емкостей для хранения порошкообразных материалов, а также пылевыгрузных устройств.

Аттестованная МВИ обеспечивает определение динамического угла естественного откоса уловленной пыли в диапазоне от 30° до 70° с границами относительной погрешности измерений $\delta = \pm 8\%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Метод измерения заключается в определении угла между основанием и образующей конуса, полученного насыпкой уловленной пыли (порошка) на горизонтальную плоскость.

Контроль характеристик погрешности измерений

Относительное расхождение между результатами n определений не должно превышать величины d_n , а относительное отклонение результатов отдельных определений от их среднего арифметического не должно превышать 8 %.

Относительные допускаемые расхождения d_n между результатами n определений (от трех до шести) приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Допускаемые расхождения (относительные) d_n между результатами n определений, %

n	3	4	5	6
d_n	16	18	19	20

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СМАЧИВАЕМОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЫЛЕЙ [16]

Процесс смачивания порошкообразного материала, в т.ч. промышленной пыли, происходит в результате сложного взаимодействия молекул на границе твердой, жидкой и газообразной фаз и приводит к образованию на поверхности каждой частицы тонкой жидкостной пленки, из которой влага проникает в частицы. Смачивание всегда сопровождается уменьшением поверхностной энергии частиц, при этом чем сильнее понижается поверхностная энергия частиц, тем полнее и лучше смачивается пыль. Смачивание частиц пыли капельками распыленной воды лежит в основе процесса мокрого пылеулавливания.

Склонность пыли к смачиваемости оценивают методом пленочной флотации, который основан на определении доли массы затонувших за определенное время частиц порошка (пыли), насыпанного тонким слоем на поверхность воды.

Аттестованная МВИ обеспечивает выполнение измерений смачиваемости промышленной пыли в диапазоне от 10 до 90 % с границами относительной погрешности измерений $\delta = \pm 15\%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

По смачиваемости, определенной методом пленочной флотации, промышленные пыли подразделяются на три группы:

- плохо смачиваемая пыль – менее 30 %;
- среднесмачиваемая пыль – от 30 до 80 %;
- хорошо смачиваемая пыль – более 80 %.

Данные по смачиваемости пыли используются при выборе типа и проектировании газоочистного оборудования.

Контроль характеристик погрешности измерений

Относительное расхождение между результатами n определений не должно превышать величины d_n , а относительное отклонение результатов отдельных определений от их среднего арифметического не должно превышать 15 %.

Допускаемые расхождения (относительные) d_n между результатами n определений от трех до шести приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Допускаемые расхождения (относительные) d_n между результатами n определений, %

n	3	4	5	6
d_n	45	50	53	55

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЫЛЕЙ [17]**

Удельное электрическое сопротивление (УЭС) пыли является одним из основных факторов, влияющих на эффективность работы электрофильтров (ЭФ), особенно если величина УЭС превосходит критическое значение $10^9 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ ($10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см}$).

Работа ЭФ резко ухудшается при содержании в отходящих газах пыли с УЭС более $10^9 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Это происходит вследствие появления в ЭФ обратной короны или в результате значительного падения напряжения на слое высокоомной пыли на осадительном электроде [18].

УЭС пыли определенного состава зависит главным образом от температуры и влажности газов.

Нормативный документ устанавливает МВИ удельного электрического сопротивления промышленных пылей в лабораторных условиях в диапазоне от 10 до $10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Метод определения УЭС пыли в лабораторных условиях заключается в измерении электрического сопротивления слоя пыли, сформированного между коаксиальными цилиндрическими электродами при ее свободной засыпке. Для измерения сопротивления образца используется тераомметр Е6-13А.

МВИ обеспечивает выполнение измерений УЭС пыли с границами относительной погрешности измерений, приведенными в табл. 6.

Таблица 6 – Границы, в которых находится относительная погрешность δ измерений удельного электрического сопротивления при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений УЭС, Ом·м		δ, %	
от	10 до $4,935 \cdot 10^8$	вкл.	± 7
св.	$4,935 \cdot 10^8$ до $4,935 \cdot 10^9$	»	± 8
»	$4,935 \cdot 10^9$ до $4,935 \cdot 10^{10}$	»	± 10
»	$4,935 \cdot 10^{10}$ до 10^{12}	»	± 13

Контроль характеристик погрешности измерений

Расхождение между результатами n определений не должно превышать величины d_n , а отклонение результатов отдельных определений от их среднего арифметического не должно превышать 8 %.

Допускаемые расхождения d_n между результатами n определений (от трех до шести) приведены в табл. 7.

Таблица 7 – Допускаемые расхождения d_n между результатами n определений, %

n	3	4	5	6
d_n	21	23	25	26

При оценке полученных результатов измерений УЭС и разработке рекомендаций по применению ЭФ для улавливания пыли от различных производств необходимо учитывать подразделение промышленных пылей, содержащихся в очищаемых газах, на группы по величине удельного электрического сопротивления:

- 1 – хорошо проводящая – ρ менее $10^2 \text{ Ом}\cdot\text{м}$;
- 2 – со средней проводимостью – ρ от 10^2 до $10^9 \text{ Ом}\cdot\text{м}$;
- 3 – высокоомная – ρ более $10^9 \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

Пыли первой группы улавливаются в ЭФ плохо вследствие быстрой перезарядки частиц на осадительном электроде и вторичного уноса пыли газовым потоком. Пыли третьей группы (высокоомные) улавливаются в ЭФ наиболее трудно из-за возникновения обратной короны или падения напряжения на слое высокоомной пыли на осадительных электродах. Применение ЭФ для улавливания таких пылей нецелесообразно.

Наиболее эффективно ЭФ улавливает пыли второй группы (ρ в диапазоне от 10^2 до $10^9 \text{ Ом}\cdot\text{м}$).

ВЫВОДЫ

В соответствии с законодательными и нормативными документами в области обеспечения единства измерений проведена аттестация методик выполнения измерений основных физико-химических параметров промышленных пылей (истинной и насыпной плотностей, статического и динамического углов естественного откоса, смачиваемости и удельного электрического сопротивления), влияющих на эффективность и экономичность работы газоочистного оборудования.

Данные измерений указанных параметров используются при проектировании новых и совершенствовании существующих газоочистных систем, а также при выборе таких систем и расчетах рассеивания в атмосферный воздух частиц пыли, содержащейся в выбросах промышленных предприятий.

Аттестованные ГП «УкрНТЦ «Энергосталь» методики выполнения измерений могут быть рекомендованы для применения в лабораториях служб охраны окружающей среды предприятий, учреждений и организаций Украины с целью выполнения измерений в сфере распространения государственного метрологического контроля и надзора при проведении контроля состояния ОПС. Внедрение этих методик будет способствовать улучшению качества проведения перечисленных выше измерений и повышению достоверности получаемых результатов.



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Закон України від 15.06.2004 р. № 1765-IV. Про внесення змін і доповнень до Закону України «Про метрологію і метрологічну діяльність».
2. Правила уповноваження та атестації у державній метрологічній системі : затв. наказом Держспоживстандарту від 29.03.2005 № 71.
3. Коузов П. А. Методы определения физико-химических свойств промышленных пылей / П. А. Коузов, Л. Я. Скрябина. – Л. : Химия, 1983. – 143 с.
4. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов / П. А. Коузов. – Л. : Химия, 1987. – 264 с.
5. Справочник по пыле- и золоулавливанию / под общ. ред. А. А. Русанова. – М. : Энергия, 1975. – 290 с.
6. ГОСТ 8.010-99. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения.
7. ГОСТ 8.207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.
8. ДСТУ-Н РМГ 61:2006. Метрологія. Показники точності, правильності, прецизійності методик кількісного хімічного аналізу. Методи оцінення.
9. ДСТУ ГОСТ ІСО 5725-2:2005. Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Ч. 2. Основні методи визначення повторюваності і відтворності стандартного методу вимірювання.
10. ДСТУ ГОСТ ІСО 5725-6:2005. Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Ч. 6. Використання значень точності на практиці.
11. ДСТУ-Н РМГ 76:2008. Метрологія. Внутрішній контроль якості результатів кількісного хімічного аналізу.
12. Методика выполнения измерений плотности промышленных пылей пикнометрическим методом // Реестр МВИ ГП «УкрНТЦ «Энергосталь», № МЭ 192:2012.
13. Методика выполнения измерений насыпной плотности промышленных пылей // Реестр МВИ ГП «УкрНТЦ «Энергосталь», № МЭ 200:2013.
14. Методика выполнения измерений статического угла естественного откоса промышленных пылей // Реестр МВИ ГП «УкрНТЦ «Энергосталь», № МЭ 198:2013.
15. Методика выполнения измерений динамического угла естественного откоса промышленных пылей // Реестр МВИ ГП «УкрНТЦ «Энергосталь», № МЭ 199:2013.
16. Методика выполнения измерений смачиваемости промышленных пылей // Реестр МВИ ГП «УкрНТЦ «Энергосталь», № МЭ 201:2013.
17. Методика выполнения измерений удельного электрического сопротивления промышленных пылей // Реестр МВИ ГП «УкрНТЦ «Энергосталь», № МЭ 203:2013.
18. Ужов В. Н. Очистка промышленных газов электрофильтрами / В. Н. Ужов. – М. : Химия, 1967. – 344 с.

Поступила в редакцию 26.05.2014

Викладено результати атестації методик виконання вимірювань складу і фізико-хімічних властивостей промислового пилу, що впливають на вибір газоочисних систем і ефективність їх роботи.

Results of validation of methods for measurements of composition and physical-chemical properties of industrial dusts which affect selection of gas cleaning systems and its operation efficiency are stated in the article.