

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА С ФИКСИРОВАННЫМ ЗНАЧЕНИЕМ МАКСИМАЛЬНОЙ ВЛАГОЕМКОСТИ

Я.С. Балаева¹, Д.В. Мирошниченко², И.В. Шульга³*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7. Украина*¹ Балаева Я.С., аспирант, научный сотрудник угольного отдела, e-mail: ys.balaeva@gmail.com² Мирошниченко Д.В., канд. техн. наук, с.н.с., зам. зав. угольным отделом, e-mail: dvmir79@gmail.com³ Шульга И.В., канд. техн. наук, доц., зав. коксовым отделом, e-mail: ko@ukhin.org.ua

В результате проведения комплексного исследования качества различных углеродсодержащих материалов для изготовления стандартного образца был выбран коксовый королек, полученный при определении пластометрических показателей углей, характеризующийся постоянством и стабильностью свойств и по величине максимальной влагоемкости близкий к середине интервала ее фактических значений для каменных углей.

Разработан, изготовлен и внедрен в лабораторную практику ГП «УХИН» стандартный образец предприятия, который является однородным материалом со стабильными характеристиками.

Ключевые слова: уголь, максимальная влагоемкость, коксовый королек, стандартный образец.

В настоящее время определение максимальной влагоемкости углей проводится согласно ГОСТ 8858 – 93 (ИСО 1018-75) «Угли бурые, каменные и антрацит. Метод определения максимальной влагоемкости» [1]. Сущность метода основана на насыщении пробы угля водой, снятии поверхностной влаги, приведении в равновесное состояние с атмосферой кондиционирования при относительной влажности 96 % и температуре 30 °С и высушивании до постоянной массы при температуре 105-110 °С. Для контроля правильности работы установки и точности выполнения методики необходимо разработать стандартный образец с фиксированным значением максимальной влагоемкости. В качестве такового необходимо выбрать материал, который бы на протяжении определенного промежутка времени не менял свои свойства, – в частности, не был бы подвержен окислению [2].

В качестве возможных материалов для изготовления стандартных образцов были выбраны следующие углеродсодержащие вещества: активированный уголь марки ОУ-А согласно ГОСТ 4453–74 [3]; коксовый королек, полученный при определении пластометрических показателей углей [4]; кокс, полученный методом ящичного коксования в заводских условиях с конечной температурой нагрева ~ 1050 °С; кокс, полученный в заводских условиях с конечной температурой ~ 1050 °С [5]; проба антрацита. В табл. 1 приведены результаты технического анализа и определения максимальной влагоемкости исследованных углеродсодержащих материалов.

Таблица 1

Технический анализ и максимальная влагоемкость углеродсодержащих материалов

| № п/п | Материал | Технический анализ, % | | | | Максимальная влагоемкость, % |
|-------|-------------------------------------|-----------------------|----------------|-----------------------------|------------------|------------------------------|
| | | W ^a | A ^d | S _t ^d | V ^{daf} | W _{max} |
| 1 | Активированный уголь ОУ-А | 13,2 | 5,2 | 0,09 | 12,0 | 30,1 |
| 2 | Коксовый королек после пластометрии | 0,7 | 11,6 | 0,81 | 7,8 | 4,3 |
| 3 | Ящичный кокс | 0,2 | 11,1 | 0,54 | 0,6 | 0,4 |
| 4 | Промышленный кокс | 0,3 | 11,1 | 0,83 | 0,5 | 0,4 |
| 5 | Антрацит | 3,3 | 8,4 | 1,74 | 4,5 | 5,7 |

Анализируя данные, приведенные в табл. 1, можно констатировать, что свойства исследованных углеродсодержащих веществ колеблются в широком диапазоне.

На основании приведенных данных, в качестве материала для изготовления стандартного образца можно отдать предпочтение коксовому корольку, получаемому на пластометрическом аппарате. Вследствие того, что фактические значения максимальной влагоемкости

различных углей колеблются в интервале от 1 до 10 %, пробы № 1 (30,1 %), 3 и 4 (0,4 %) были исключены. Кроме того, был исключен антрацит как способный окисляться при хранении.

Элементный состав и значения теплоты сгорания органической массы материала [6, 7], выбранного для изготовления стандартного образца, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Элементный состав и теплота сгорания органической массы

| Элементный состав, % | | | | Теплота сгорания, МДж/кг | |
|----------------------|-----------|---------|---------------------|--------------------------|------------|
| C^{daf} | H^{daf} | S_t^d | $N^{daf}+O_d^{daf}$ | Q_s^{daf} | Q_s^{af} |
| 91,81 | 3,72 | 0,81 | 3,66 | 34,68 | 33,04 |

Исходя из данных, приведенных в табл. 2, можно отметить, что результаты элементного и технического (табл. 1) анализов согласуются с полученными величинами теплоты сгорания.

Стандартный образец предприятия с аттестованным значением показателя максимальной влагоемкости разрабатывался согласно СОУ-Н МПП 77.080-011:2004 «Разработка и утверждение стандартных образцов предприятий состава материалов черной металлургии» [7]. Согласно данному нормативному документу, основным требованием к стандартному образцу предприятия является обеспечение постоянства определяемых значений показателей его качества (в данном случае, максимальной влагоемкости).

После подготовки необходимого количества исходного материала для изготовления стандартного образца были отобраны пробы для исследования характеристик его однородности и стабильности.

Однородность контрольного образца оценивалась методом, основанным на многократных измерениях заданного параметра согласно ПРИЛОЖЕНИЯ Б [7]. С этой целью из всей массы материала случайным образом отбиралось 20 проб для определения максимальной влагоемкости. Определение выполнялось сериями по 5 проб при одинаковых условиях в каждой из серий. Результаты оценки однородности контрольной пробы представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты исследования однородности стандартного образца

| Номер определения (i) | Максимальная влагоемкость, %, в каждой серии (K) | | | |
|-----------------------|--|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | 4,3 | 4,3 | 4,2 | 4,3 |
| 2 | 4,2 | 4,3 | 4,2 | 4,3 |
| 3 | 4,1 | 4,2 | 4,3 | 4,0 |
| 4 | 4,0 | 4,2 | 4,0 | 4,2 |
| 5 | 4,1 | 4,1 | 4,1 | 4,1 |
| R_K | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,3 |
| \bar{R} | 0,275 | | | |
| \bar{C} | 4,175 | | | |
| $C_{max} - \bar{C}$ | 0,125 | 0,125 | 0,125 | 0,125 |
| $\bar{C} - C_{min}$ | 0,175 | 0,075 | 0,175 | 0,175 |

R_K – размах результатов, т.е. разница между максимальным и минимальным значением в K-той серии составляет:

$$R_K = C_{maxK} - C_{minK} \quad (1),$$

где C_{max} и C_{min} – соответственно наибольший и наименьший результаты определений; \bar{R} – средний размах пяти определений в сериях.

$$\bar{R} = 1/4 \sum_{k=1}^4 R_K \quad (2)$$

$$\bar{C} = 1/20 \sum_{k=1}^4 \sum_{i=1}^5 C_{Ki} \quad (3)$$

где \bar{C} – общее среднее арифметическое результатов четырех серий определений.

Для проверки однородности материала используют данные, приведенные в табл. 3.

Если выполняются условия, изложенные в ПРИЛОЖЕНИИ Б [7], то материал стандартного образца считается достаточно однородным:

$$R_K \leq 1,4d_2 \text{ или } 1,2 d_3 \quad (K = 1, 2, \dots, 4) \quad (4)$$

$$\bar{R} \leq 1,4 d_2 \text{ или } \leq 1,2 d_3, \quad (5)$$

$$C_{max} - \bar{C} \leq 0,7 d_2 \text{ или } \leq 0,6 d_3 \quad (6)$$

$$\bar{C} - C_{min} \leq 0,7 d_2 \text{ или } \leq 0,6 d_3 \quad (7),$$

где d_2 и d_3 – соответственно сходимости и воспроизводимости результатов согласно [1] – составляют 0,5 и 1,2 %.

Проанализировав данные согласно условиям однородности материала, можно утверждать, что углеродсодержащий материал для изготовления стандартного образца является однородным.

Исследование стабильности показателей качества стандартных образцов основывается на проведении анализа в пробах, хранящихся в герметичных и обычных условиях, согласно ПРИЛОЖЕНИЮ Е [8]. Определение выполнялось с использованием шифрованных навесок сериями по пять пар проб в каждой. Всего выполнено четыре серии определений. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты исследования стабильности максимальной влагоемкости стандартного образца

| Номер партии проб в серии (i) | Максимальная влагоемкость, %, в каждой серии (K) | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|--|------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|
| | 1 | | | 2 | | | 3 | | | 4 | | |
| | C _{A1i} | C _{O1i} | E _{1i} | C _{A2i} | C _{O2i} | E _{2i} | C _{A3i} | C _{O3i} | E _{3i} | C _{A4i} | C _{O4i} | E _{4i} |
| 1 | 4,3 | 4,3 | 0 | 4,3 | 4,3 | 0 | 4,2 | 4,2 | 0 | 4,3 | 4,3 | 0 |
| 2 | 4,2 | 4,2 | 0 | 4,3 | 4,3 | 0 | 4,2 | 4,2 | 0 | 4,3 | 4,7 | 0,4 |
| 3 | 4,1 | 4,1 | 0 | 4,2 | 4,2 | 0 | 4,3 | 4,3 | 0 | 4,0 | 4,0 | 0 |
| 4 | 4,0 | 4,2 | 0,1 | 4,2 | 4,2 | 0 | 4,0 | 4,0 | 0 | 4,2 | 4,2 | 0 |
| 5 | 4,1 | 4,1 | 0 | 4,1 | 4,1 | 0 | 4,1 | 4,1 | 0 | 4,1 | 4,1 | 0 |
| R _K | 0,3 | 0,2 | - | 0,2 | 0,2 | - | 0,3 | 0,3 | - | 0,3 | 0,7 | - |
| \bar{C} | 4,1 | 4,18 | - | 4,22 | 4,22 | - | 4,16 | 4,16 | - | 4,18 | 4,26 | - |
| $\bar{C}_{Акmax} - \bar{C}_{Акmin}$ | 0,12 | | | | | | | | | | | |
| $\bar{C}_{Окmax} - \bar{C}_{Окmin}$ | 0,10 | | | | | | | | | | | |

C_{AKi} – результат i-того определения в K-той серии в материале стандартного образца, хранящегося в герметичных условиях;

C_{OKi} – результат i-того определения в K-той серии в материале стандартного образца, хранящегося в обычных условиях;

E_{Ki} – разница результатов в i-той паре в K-той серии в материале стандартного образца, хранящегося в разных условиях;

R_K – размах результатов, т.е. разница между максимальным и минимальным значением в K-той серии в материале стандартного образца хранящегося в разных условиях:

$$R_{AK} = C_{maxAK} - C_{minAK} \quad (8)$$

$$R_{OK} = C_{maxOK} - C_{minOK} \quad (9)$$

$\bar{C}_{AK} (\bar{C}_{OK})$ – средние арифметические значения результатов определений в каждом виде материала стандартного образца в K-той серии:

$$\bar{C}_{AK} = 1/5 \sum_{i=1}^5 C_{AKi} \quad (10)$$

$$\bar{C}_{OK} = 1/5 \sum_{i=1}^5 C_{OKi} \quad (11)$$

$\bar{C}_{Акmax} - \bar{C}_{Акmin}$ – разбег между минимальными и максимальными значениями максимальной влагоемкости стандартного образца хранящегося в герметичных условиях;

$\bar{C}_{Окmax} - \bar{C}_{Окmin}$ – разбег между максимальными и минимальными значениями максимальной влагоемкости



ти стандартного образца хранящегося в обычных условиях.

Результаты исследования стабильности показателей максимальной влагоемкости стандартного образца, представленные в табл. 4, показывают, что выполняются условия, которые изложены в ПРИЛОЖЕНИИ Е [8]:

$$R_K \leq 1,4 \cdot d_2 \quad (K = 1, 2, \dots, 4) \quad (12),$$

$$R_{OK} \leq 1,4 \cdot d_2 \quad (K = 1, 2, \dots, 4) \quad (13),$$

$$\bar{C}_{A_{kmax}} - \bar{C}_{A_{kmin}} \leq 1,58 d_2 \quad (14),$$

$$\bar{C}_{O_{kmax}} - \bar{C}_{O_{kmin}} \leq 1,58 d_2 \quad (15).$$

Так как результаты определений всех серий признаются удовлетворительными, вычисляют значение E_{Ki} , среднее значение \bar{E} :

$$\bar{E} = 1/20 \sum_{K=1}^4 \sum_{i=1}^5 E_{Ki} \bar{E} = 0,02 (\%) \quad (16),$$

и среднее квадратичное отклонение $S_{\bar{E}}$:

$$S_{\bar{E}} = \sqrt{\frac{1}{19 \cdot 20} \sum_{K=1}^4 \sum_{i=1}^5 (E_{Ki} - \bar{E})^2} = 0,02 (\%) \quad (17).$$

Таким образом, среднее квадратичное отклонение составляет 0,02 %.

Максимальная влагоемкость материала стандартного образца считается стабильной, если выполняется условие:

$$\bar{E}/S_{\bar{E}} \leq 1 \quad (18),$$

$$0,02/0,02 = 1 \quad (19).$$

Учитывая полученный результат, можно утверждать, что стандартный образец имеет стабильные аттестуемые характеристики. Установление значения аттестуемой характеристики – максимальной влагоемкости стандартного образца – производилось согласно ПРИЛОЖЕНИЯ Е [8] двумя квалифицированными сотрудниками с использованием шифрованных навесок. Каждый аналитик проводил две серии параллельных определений, по пять пар проб в каждой серии.

Результаты установления значений стандартной пробы представлены в табл. 5.

C_{Ki} – результат i -того определения в K -той серии в материале стандартного образца;

E_{Ki} – разница результатов в i -той паре в K -той серии в материале стандартного образца, хранящегося в разных условиях;

R_K – размах результатов, т.е. разница между максимальным и минимальным значением в K -той серии в материале стандартного образца:

$$R_K = C_{maxK} - C_{minK} \quad (20),$$

Таблица 5

Результаты установления значения максимальной влагоемкости стандартного образца

| Номер партии проб в серии (i) | Максимальная влагоемкость, % в каждой серии (K) | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|---|-----------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|
| | 1 | | | 2 | | | 3 | | | 4 | | |
| | C_{11i} | C_{12i} | E_{1i} | C_{21i} | C_{22i} | E_{2i} | C_{31i} | C_{32i} | E_{3i} | C_{41i} | C_{42i} | E_{4i} |
| 1 | 4,3 | 4,3 | 0 | 4,3 | 4,3 | 0 | 4,2 | 4,2 | 0 | 4,3 | 4,3 | 0 |
| 2 | 4,2 | 4,2 | 0 | 4,3 | 4,3 | 0 | 4,2 | 4,2 | 0 | 4,3 | 4,7 | 0,4 |
| 3 | 4,1 | 4,1 | 0 | 4,2 | 4,2 | 0 | 4,3 | 4,3 | 0 | 4,0 | 4,0 | 0 |
| 4 | 4,0 | 4,2 | 0,1 | 4,2 | 4,2 | 0 | 4,0 | 4,0 | 0 | 4,2 | 4,2 | 0 |
| 5 | 4,1 | 4,1 | 0 | 4,1 | 4,1 | 0 | 4,1 | 4,1 | 0 | 4,1 | 4,1 | 0 |
| R_K | 0,3 | 0,2 | - | 0,2 | 0,2 | - | 0,3 | 0,3 | - | 0,3 | 0,7 | - |
| \bar{C} | 4,14 | 4,18 | - | 4,22 | 4,22 | - | 4,16 | 4,16 | - | 4,18 | 4,26 | - |
| \bar{C}_K | 4,16 | | | 4,22 | | | 4,16 | | | 4,22 | | |
| $\bar{C}_{kmax} - \bar{C}_{kmin}$ | 0,06 | | | | | | | | | | | |
| C_0 | 4,19 | | | | | | | | | | | |

\bar{C}_K – средние арифметические значения результатов определений в K -той серии:

$$\bar{C}_K = 1/5 \sum_{i=1}^5 C_{Ki} \quad (21).$$

$\bar{C}_{kmax} - \bar{C}_{kmin}$ – разбег между максимальными и минимальными значениями максимальной влагоемкости стандартного образца.

Результаты определения максимальной влагоемкости стандартного образца, представленные в табл. 5,

являются удовлетворительными, если выполняются условия, изложенные в ПРИЛОЖЕНИИ Е [8]:

$$R_K \leq 1,4 \cdot d_2 \quad (K = 1, 2, \dots, 4) \quad (22),$$

$$\bar{C}_{\text{кmax}} - \bar{C}_{\text{кmin}} \leq 1,58 \cdot d_2 \quad (23).$$

Так как результаты определений всех серий признаются удовлетворительными, вычисляют значение E_{Ki} , среднее значение \bar{E} :

$$\bar{E} = 1/20 \sum_{K=1}^4 \sum_{i=1}^5 E_{Ki} \quad (24),$$

$$\bar{E} = 0,02 \quad (\%) \quad (25),$$

и среднее квадратичное отклонение $S_{\bar{E}}$:

$$S_{\bar{E}} = \sqrt{\frac{1}{19 \cdot 20} \sum_{i=1}^4 \sum_{i=1}^5 (E_{Ki} - \bar{E})^2} \quad (26).$$

Таким образом, среднее квадратичное отклонение составляет 0,02 %.

$$E_{\alpha} = S_{\bar{E}} \cdot t_{\alpha} \quad (27),$$

$$t_{\alpha} = 2,086 \quad (28),$$

$$E_{\alpha} = 0,02 \cdot 2,086 = 0,04 \quad (\%) \quad (29),$$

где $S_{\bar{E}}$ – оценка среднего квадратического отклонения результатов измерения; E_{α} – доверительная граница случайной погрешности результата измерения; t_{α} – коэффициент распределения Стьюдента при доверительной вероятности $P=0,95$.

Аттестованное значение максимальной влагоемкости стандартного образца рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{ко}} = C_0 \pm E_{\alpha} \quad (30),$$

$$C_{\text{ко}} = (4,19 \pm 0,04) \quad (\%) \quad (31),$$

где $C_{\text{ко}}$ – окончательный результат измерения.

Таким образом, на основании статистической обработки полученных экспериментальных данных разработан стандартный образец предприятия (СОП), который является однородным материалом со стабильными характеристиками; аттестуемое значение максимальной влагоемкости составляет $(4,19 \pm 0,04) \%$.

Выводы

1. В результате проведения комплексного исследования качества различных углеродсодержащих материалов для изготовления стандартного образца был выб-

ран коксовый королек, полученный при определении пластометрических показателей, характеризующийся постоянством и стабильностью свойств, и по величине максимальной влагоемкости близкий к середине интервала ее фактических значений для каменных углей.

2. Разработан, изготовлен и внедрен в лабораторную практику ГП «УХИИ» стандартный образец предприятия (СОП), который является однородным материалом со стабильными характеристиками. Аттестуемое значение максимальной влагоемкости составляет $(4,19 \pm 0,04) \%$.

Библиографический список

1. ГОСТ 8858–93 (ИСО 1018–75) Угли бурые, каменные и антрацит. Методы определения максимальной влагоемкости. Госстандарт России. – М.: Издательство стандартов, 1995. – 19 с.

2. Справочник коксохимика. Т. I. Угли для коксования. Обогащение углей. Подготовка углей к коксованию [под общ. ред. Борисова Л. Н., Шаповалова Ю.Г.] – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2010. – 536 с.

3. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия: ГОСТ 4453. – Межгосударственный стандарт [Действующий от 1976-01-01]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1976. – 21 с.

4. Угли каменные. Метод определения пластометрических показателей: ГОСТ 1186-87 (СТ СЭВ 5775-86). – Межгосударственный стандарт [Действующий от 1988-01-01]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. – 17 с.

5. Кокс доменный ООО «Метинвест Холдинг: ТУ У 19.1–00190443–065:2015). Национальный стандарт [Действующий от 2016-01-01]. – Харьков: ДП «Харьковстандартметрология», 2016. – 26 с.

6. Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания методом сжигания в калориметрической бомбе и вычисление низшей теплоты сгорания: ДСТУ (ИСО 1928:2006) [Действующий от 2008-07-01]. – К.: ДЕРЖСПОЖИВСТАНДАРТ, 2008. – 40 с.

7. Мирошниченко Д.В. Элементный состав каменных углей и антрацитов как основа моделирования их свойств / Д.В. Мирошниченко, М.Л. Улановский // Кокс и химия. – 2003. – № 4. – С. 3-7.

8. Разработка и утверждение стандартных образцов предприятий состава материалов черной металлургии: СОУ-Н МПП 77.080–011:2004. Национальный стандарт Украины [Действующий от 2005-07-01]. – К.: Госстандарт Украины, 2005. – 28 с.

Рукопись поступила в редакцию 09.02.2016



THE DEVELOPMENT OF A STANDARD SAMPLE WITH A FIXED VALUE OF THE MAXIMUM MOISTURE-HOLDING CAPACITY

© Balaeva Y.S., Miroshnichenko D.V., PhD in technical sciences, Shulga I.V., PhD in technical sciences (SE «UKHIN»)

As a result of realization of complex research of quality of different carbon materials for developing of standard model the semicoke was chosen, wich has been obtained at determination of plastometric indexes of coals, that characterized by constancy and stability of properties and by the value of moisture-holding capacity index near to the middle of interval of her actual values for bituminous coals. It has been developed, made and inculcated in laboratory practice of SE «UKHIN» the standard sample of enterprise, which is homogeneous material with stable characteristics.

Keywords: coal, moisture-holding capacity, semicoke, standard sample.
