

煤的黏结指数不确定度的评定

周景涛, 田芳

(内蒙古包钢钢联股份有限公司化检验中心, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 煤的黏结指数是评价煤塑性的重要指标之一。为了准确测量煤的黏结指数, 文章详尽分析了各个不确定度分量与煤的黏结指数不确定度评定结果之间的影响关系, 这些不确定分量具体包括重复性试验引入的标准不确定度 $u(\text{rep})$ 、天平称取试样质量 m 引入的标准不确定度 $u(m)$ 、试样检测过程中称量焦渣引入的标准不确定度 $u(c)$ 、转鼓转速引入的标准不确定度 $u(r)$ 以及马弗炉炉温变化引入的标准不确定度等影响因素, 通过标准不确定度的计算获得了煤的黏结指数测定结果的不确定度, 为科学准确提供测定结果提供了依据。

关键词: 煤; 黏结指数; 不确定度; 评定

中图分类号: TQ533.3

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2023)01-0089-04

Evaluation of Uncertainties for Caking Index of Coal

Zhou Jing-tao, Tian Fang

(Chemical Inspection Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China)

Abstract: The caking index of coal is one of the important indicators for evaluating plasticity of coal. In order to accurately measure the caking index of coal, the influence relations between various components of uncertainties and evaluation results of uncertainties for caking index of coal are analyzed in detail in the paper. The components of uncertainties include such influence factors as the standard uncertainty $u(\text{rep})$ introduced by repetitive tests, standard uncertainty $u(m)$ introduced by weighing mass m of sample with the scale, standard uncertainty $u(c)$ introduced by weighing coke residue during detection process of sample, standard uncertainty $u(r)$ introduced by rotational speed of drum and standard uncertainty introduced by temperature changes of muffle furnace. The uncertainties of measurement results for the caking index of coal are obtained through calculating the standard uncertainties, which provide the basis for scientifically and accurately providing measurement results.

Key words: coal; caking index; uncertainty; evaluation

测量不确定度是与测量结果关联的一个参数, 用于表征合理赋予被测量的值的分散性。测量不确定度从词义上理解, 意味着对测量结果可信性、有效性的怀疑程度或不肯定程度, 是定量说明测量结果质量的一个参数。不确定度越小, 所述结果与被测

量的真值愈接近, 质量越高, 水平越高, 其使用价值越高; 不确定度越大, 测量结果的质量越低, 水平越低, 其使用价值也越低。因此测量不确定度是评定测量水平的指标, 是判定测量结果可靠程度的依据, 它对科研、生产、商贸和国际技术交流等诸多相关测

量领域影响很大^[1],随着科学技术的发展,人们对检测精度的要求越来越高,不确定度的评定也越来越受到重视。

现在实验室认证与认可越来越受到重视,按照 CNAS - CLO1:2018《检测和校准实验室能力认可准则》规定,开展检测的实验室应评定测量不确定度^[2]。当由于检测方法的原因难以严格评定测量不确定度时,实验室应基于对理论原理的理解或使用该方法的实践经验进行评估。同时 CNAS - CLO1 - G003:2021《测量不确定的要求》规定,实验室应有具备能力的相关人员,能正确评定、报告和应用检测或校准结果的测量不确定度;对每一项有数值要求的测量结果进行测量不确定度评估,需要时应评估这些测量结果的不确定度^[3]。当不确定度与检测结果的有效性应用有关时,或者客户有要求,或者检测结果对产品质量的符合性判定有影响时,检测结果应该包括不确定度,因此作为国家认可实验室,必须具备对所承担的检测项目的结果有能力进行测量结果的不确定度评估,通过评估的不确定度大小,合理评判检测结果的质量水平。

煤是我国的一种重要能源,煤的黏结指数是判别煤的黏结性、结焦性的一个关键性指标,也是判断煤质好坏的重要指标之一^[4]。通过测定煤的黏结指数,可以大致判断煤的加工利用途径,确定煤的工业牌号,指导配煤炼焦;同时作为煤价结算的一个重要依据,准确测定煤的黏结指数,用来指导炼焦配煤和确定最经济的配煤比,对提高企业经济效益具有重要意义。

为了保证煤的黏结指数测定结果的准确性,可开展煤的黏结指数的不确定度评定。第一利用不确定度的评定结果,试验人员可以分析影响检测结果的主要因素,评价分析测试方法,从而提高分析测试结果的质量;第二利用评定的测量不确定度结果,使检测结果的信息更加完整,同时减小了测量结果的判定风险^[5],尤其对于检测结果处于验收指标边缘的时候,给出检测结果的不确定度可避免各检测单位、不同人员检测结果存在的偏差引起的纷争;第三将评定的不确定度作为测量结果可比性和可靠性的判定指标,在商品贸易中测试结果得到双方承认;第四开展不确定度评定,对提高实验室专业技术水平、保证测量结果的质量具有重要的作用,为企业入厂燃料验收结算提供了更加准确可靠的检测数据。

本文以日常生产过程中分析煤的黏结指数为

例,对煤的黏结指数的不确定度进行评定。首先对评定项目的检测方法进行准确的描述,包括方法名称,测定步骤及所用的仪器等;其次根据描述的测定方法建立数学模型,再对测定过程中各种因素及不确定度来源进行详尽合理的分析,对引起的各个不确定度分量分别计算,合成为本次检测结果的标准不确定度及扩展不确定度。

1 试验用仪器与试剂

试验用仪器和试剂包括 SDTGA100 智能马弗炉、ME204E102 电子天平、GT - 2 黏结指数测定仪、GT - 2 黏结指数转鼓测定仪、SDRM040002 - 1018 烟煤标准样品。

2 试验方法

2.1 方法依据

根据 GB/T 5447—2014《烟煤黏结指数测定方法》^[6]进行测定,对烟煤黏结指数不确定度进行评定。

2.2 方法原理

称取 5.00 g 专用无烟煤及 1.00 g 试验煤样放入坩埚内,在规定的条件下经搅拌混合压块后,置于马弗炉中加热,温度控制精度为 (850 ± 10) °C,加热成半焦制品,所得焦块经过两次转鼓进行强度检验,通过称量两次转鼓后的焦渣质量,计算其黏结指数 $G_{R,1}$,以表示试验煤样的黏结能力。因此,煤的黏结指数实质是试验煤在受热后,煤颗粒之间或煤粒与惰性组分颗粒间结合牢固程度的一种度量,是各种物理、化学变化过程的最终结果。

2.3 结果表述

专用无烟煤和试验煤样的质量比为 5:1 时,黏结指数 ($G_{R,1}$) 按照式(1)计算:

$$G_{R,1} = 10 + \frac{30m_1 + 70m_2}{m} \quad (1)$$

式中: m_1 为第一次转鼓试验后,筛上物的质量,g; m_2 为第二次转鼓试验后,筛上物的质量,g; m 为焦化处理后焦渣总质量,g。

专用无烟煤和试验煤样的质量比为 3:3 时,黏结指数 ($G_{R,1}$) 按照式(2)计算:

$$G_{R,1} = \frac{30m_1 + 70m_2}{5m} \quad (2)$$

3 测量模型的建立(数学模型)

由于专用无烟煤和试验煤样的比例不同,结果

表述的计算公式不同。本文以公式(1)为例,进行煤的黏结指数的不确定度评定。

首先建立测量模型,被测量和测量量之间的函数关系为:

$$G_{R.1} = 10 + \frac{30m_1 + 70m_2}{m}$$

4 测量不确定度的来源

根据数学模型中各个被测量,全面分析并确定不确定的来源。

- (1) 重复性试验引入的标准不确定度 $u(\text{rep})$;
- (2) 天平称取试样质量 m 引入的标准不确定度 $u(m)$;
- (3) 试样检测过程中称量焦渣引入的标准不确定度 $u(c)$;
- (4) 转鼓转速引入的标准不确定度 $u(r)$;
- (5) 马弗炉炉温变化引入的标准不确定度 $u(T)$ 。

5 测量不确定度的评定

5.1 测量不确定度的 A 类评定

对在规定测量条件下测得的量值,用统计分析的方法进行的测量不确定度分量的评定,为 A 类评定。定义中的“规定测量条件”是指重复性测量条件、期间精密测量条件或再现性测量条件^[7]。

此次 A 类评定的数据来源于重复性试验的观测列,通过计算样本的标准偏差,得到标准不确定度,主要采用贝塞尔法。本次试验采用的是实验室在重复性条件下用与试样类型相似的一个煤样进行 8 次测量,黏结指数的测量结果见表 1。

表 1 实验室重复 8 次的黏结指数的检测数据

项目	1	2	3	4	5	6	7	8
黏结指数	77.3	80.2	77.3	77.4	79.8	77.5	80.1	79.9

根据 8 次重复测量数据计算标准偏差:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (G_i - \bar{G})^2}{n-1}} = 1.410 \quad (3)$$

本次样品分析 2 次,黏结指数的测定值分别为 50.8、48.8,则平均值为 49.8,按照 GB/T 5447—2014,烟煤黏结指数测定方法中计算结果有效位数的规定:煤的黏结指数计算到小数点后一位,结果以两次重复测定的算术平均值修约到整数报出,因此

本次样品分析两次的平均值修约到整数为 50。则其标准不确定度 $u(\text{rep}) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{1.410}{\sqrt{2}} = 0.997$,

$$n = 2; \text{ 相对标准不确定度 } u_{\text{rel}(\text{rep})} = \frac{u(\text{rep})}{\bar{G}} = \frac{0.997}{50} = 0.0199。$$

5.2 测量不确定度的 B 类评定

用不同于测量不确定度 A 类评定的方法进行的测量不确定度分量的评定,为 B 类评定^[7]。B 类评定无法做统计分析,须根据有关信息,进行科学判断轨迹而做出。这些信息可能来自权威机构发布的量值、校准证书、经检定的测量仪器准确度等级、手册资料给出的参考数据等信息。

5.2.1 天平称取试样质量 m 引入的标准不确定度 $u(m)$

根据 GB/T 5447—2014《烟煤黏结指数测定方法》,需称取试样 1.00 g,专用无烟煤 5.00 g。由于实验室使用的天平为万分之一天平,因此称取试样 1.000 0 g,专用无烟煤 5.000 0 g,共计质量 6.000 0 g。根据证书,天平的最大允许差为 $\pm 0.1 \text{ mg}$,称量两次,一次空坩埚,一次是空坩埚加试样,按均匀分布,包含因子 $k = \sqrt{3}$ 。

$$\text{称量试样质量 } m \text{ 引起的标准不确定度 } u(m) = \sqrt{\left(\frac{0.1}{\sqrt{3}}\right)^2 \times 2} = 0.0817 \text{ mg, 其相对标准不确定度 } u_{\text{rel}(m)} = \frac{u(m)}{m} = \frac{0.0817}{6.000} = 0.0000136。$$

天平称量试样 m 引入的相对不确定度为 0.0000136,数据较小可忽略不计。

5.2.2 试样检测过程中称量引入的标准不确定度 $u(c)$

使用万分之一天平对经 850 °C 马弗炉灼烧焦化后试样称量,得到的焦渣总质量为 $m_z = 5.3399 \text{ g}$,用转鼓测定仪对焦渣进行第一次转鼓试验后,得到筛上物质量 $m_1 = 2.8494 \text{ g}$,经第二次转鼓试验,得到筛上物质量 $m_2 = 1.8138 \text{ g}$ 。

(1) 焦化后称量焦渣质量引入的标准不确定度 $u(m_z)$ 。根据证书,天平的最大允许差为 $\pm 0.1 \text{ mg}$,称量两次,按均匀分布, $k = \sqrt{3}$ 。焦渣引入的标准不确定度为 $u(m_z) = \sqrt{\left(\frac{0.1}{\sqrt{3}}\right)^2 \times 2} = 0.0817 \text{ mg}$,焦

渣引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}(m_z)} = \frac{u(m_z)}{m_z} = \frac{0.0817}{5339.9} = 0.0000153$ 。

(2) 焦化后第一次转鼓后称量焦渣质量引入的标准不确定度 $u(m_1)$ 。根据证书,天平的最大允许差为 $\pm 0.1 \text{ mg}$,称量两次,按均匀分布, $k = \sqrt{3}$ 。焦渣引入的标准不确定度为 $u(m_1) = \sqrt{(\frac{0.1}{\sqrt{3}})^2 \times 2 \times 30} = 0.447 \text{ mg}$,焦渣引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}(m_1)} = \frac{u(m_1)}{m_1 \times 30} = \frac{0.447}{2849.4 \times 30} = 5.23 \times 10^{-6}$,数据较小可忽略不计。

(3) 焦化后第二次转鼓后称量焦渣质量引入的标准不确定度 $u(m_2)$ 。根据证书,天平的最大允许差为 $\pm 0.1 \text{ mg}$,称量两次,按均匀分布, $k = \sqrt{3}$ 。焦渣引入的标准不确定度为 $u(m_2) = \sqrt{(\frac{0.1}{\sqrt{3}})^2 \times 2 \times 70} = 0.683 \text{ mg}$,焦渣引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}(m_2)} = \frac{u(m_2)}{m_2 \times 70} = \frac{0.683}{1813.8 \times 70} = 5.38 \times 10^{-6}$,数据较小可忽略不计。

由此可以看出,由称量焦渣引起的不确定度很小,这里忽略不计。

5.2.3 转鼓转速引入的标准不确定度 $u(r)$

根据 GB/T 5447—2014《烟煤黏结指数测定方法》规定,试验用转鼓转速为 $(50 \pm 0.5) \text{ r/min}$,转鼓的允许误差为 0.5 r/min ,每次 5 min ,共 250 r ,需要转鼓 2 次,按均匀分布, $k = \sqrt{3}$ 。转鼓转速引起的标准不确定度 $u(r) = \sqrt{(\frac{0.5}{\sqrt{3}})^2 \times 5 \times 2} = 0.913 \text{ r/min}$,

其相对标准不确定度: $u_{\text{rel}(r)} = \frac{u(r)}{r} = \frac{0.913}{250 \times 2} = 0.00183$ 。由转鼓转速引入的相对不确定度为 0.00183 。

5.2.4 马弗炉炉温变化引入的标准不确定度 $u(T)$

根据 GB/T 5447—2014《烟煤黏结指数测定方法》规定,试样加入的马弗炉炉温保持在 $(850 \pm 10) \text{ }^\circ\text{C}$,允许波动的温度为 $10 \text{ }^\circ\text{C}$,按三角分布, $k = \sqrt{6}$ 。马弗炉温度变化引起的标准不确定度 $u(T) = \sqrt{(\frac{10}{\sqrt{6}})^2 \times 15} = 15.81 \text{ }^\circ\text{C/min}$,其相对标准不确定

度: $u_{\text{rel}(T)} = \frac{u(T)}{T} = \frac{15.81}{850 \times 15} = 0.00124$ 。由于马弗炉炉温引入的相对不确定度为 0.00124 。一般由马弗炉示值误差引入的不确定度很小,忽略不计。

5.3 合成的标准不确定度

各分量互不相关,则相对不确定度合量 $u_{\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{rel}(\text{rep})}^2 + u_{\text{rel}(r)}^2 + u_{\text{rel}(T)}^2} = \sqrt{0.0199^2 + 0.00183^2 + 0.00124^2} = 0.020$,合成的标准不确定度 $u = 50 \times 0.020 = 1.00$ 。

5.4 扩展不确定度评定

将合成标准不确定度 u 乘以包含因子 k ,可得扩展不确定度,即 $U = ku$ 。一般情况下采用 95% 置信区间, $k = 2$, $U = u \times 2 = 1.00 \times 2 = 2.00$ 。

5.5 不确定度报告

煤中黏结指数的分析结果为 50 ± 2 ,置信概率为 95%, $k = 2$ 。

6 结束语

从不确定度分量可以看出,测定煤的黏结指数时,不确定度贡献最大的是测量重复性的不确定度,其次是转鼓转数和马弗炉温度变化引入的不确定度,在检测过程中称量引入的不确定度,包括焦化后称量焦渣质量引入的标准不确定度 $u(m_z)$ 、焦化后第一次转鼓后称量焦渣质量引入的标准不确定度 $u(m_1)$ 、焦化后第二次转鼓后称量焦渣质量引入的标准不确定度 $u(m_2)$ 极小,均可以忽略不计。

对于试验中使用的转鼓,转速波动越小,带来的不确定度越小;马弗炉炉温的波动越小,由温度变化带来的不确定度也越小;如果仪器设备的精度越高,由于仪器波动引入的不确定度越小,因此提高检测仪器设备的精度,可降低引入的不确定度分量。

综合分析,要得到准确度较高的结果,在日常检测过程中需要注意以下几点:一要加强操作人员实际操作培训,提高检测的精密度水平,降低重复性操作引入的标准不确定度;其二对检测过程中使用的仪器设备,精度要满足标准要求,使用前需要通过有检测/校准资质单位的校准确认后才能投入使用,同时对检测结果有特殊准确度要求的情况,尽可能使用高精度的仪器,减少由于仪器精度不高带入的不确定度。

(下转第 98 页)

表10 高炉渣(R-711)精密度试验

项目	测定值/%					
	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	
高炉渣 R-711	1.27	2.50	0.298	1.22	0.147	
	1.25	2.53	0.298	1.21	0.147	
	1.22	2.51	0.291	1.23	0.145	
	1.24	2.50	0.300	1.23	0.149	
	1.28	2.50	0.300	1.21	0.146	
	1.27	2.51	0.301	1.22	0.147	
	1.27	2.51	0.296	1.20	0.147	
	1.28	2.49	0.298	1.19	0.146	
	1.29	2.49	0.298	1.20	0.148	
	1.25	2.46	0.297	1.21	0.146	
	平均值	1.26	2.50	0.298	1.21	0.147
	标准偏差	0.021	0.018	0.006	0.013	0.001
	RSD	1.67	0.720	2.03	1.07	0.680

3 结束语

通过试验确定了测定铁矿石、炉渣中镧、铈、镨、

钕、钇五元素含量的样品溶解方法,完成了仪器测定条件的优化选择。通过试验确定了稀土元素的最优分析谱线,确定了本方法的检测下限、检测上限及检测范围。铁矿石及炉渣中镧、铈、镨、钕、钇的精密度和准确度试验数据说明本方法能快速、准确同时测定铁矿石、炉渣中低含量镧、铈、镨、钕、钇含量。

参 考 文 献

- [1] 吴石头,王亚平,孙德忠,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中15种稀土元素:四种前处理方法的比较[J]. 岩矿测试, 2014,33(1):12-19.
- [2] 王晏秋,张建军,刘钢耀,等. 离子体质谱法测定钢中镧、铈、镨、钕、钇[J]. 包钢科技,2019, 45(6):91-94.

(上接第92页)

参 考 文 献

- [1] 何瑞华. 化学成分测量不确定度的评定[J]. 冶金分析,2004,24(1):65-68,72.
- [2] CNAS-CL01:2018,检测和校准实验室能力认可准则[S].
- [3] CNAS-CL01-G003:2021,测量不确定的要求[S].
- [4] 陈秋云,王兰. 影响烟煤黏结指数测定准确性
- [5] 臧慕文,柯瑞华. 成分分析中数理统计及不确定度评定概要[M]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [6] GB/T 5447—2014,烟煤黏结指数测定方法[S].
- [7] 符斌. ATC 020 重量分析法[M]. 北京:中国标准出版社,2013.