

**РАЗВИТИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ
МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ
КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**© 2010 Гапотченко Н.П., к.т.н.,
Мартынова А.Ю., к.т.н. (УХИИ)

В статье показана роль аналитического контроля на различных этапах развития коксохимического производства. Освещена деятельность специализированного отдела УХИИ в современных условиях с учетом новых требований, предъявляемых к аналитическому контролю. Отмечена важность проводимых исследований в области разработки и изготовления стандартных образцов, координации межлабораторных испытаний коксохимической продукции.

In the article the role of analytical control at the different stages of development of coke-chemical production is shown. Activity of UKHIN specialized department in modern terms taking into account the new requirements, produced to the analytical control is described. Importance is noted of the researches in area of development of standard samples and coordinating of interlaboratory analysis of coke-chemical production.

Ключевые слова: коксование, химические продукты, хроматография, потенциометрия, спектрофотометрия, пламенная фотометрия, стандартные образцы, межлабораторные испытания, методики, аттестация.

Перед контрольно-аналитической лабораторией УХИИ всегда стояла задача совершенствования существующих и создания новых схем и методов контроля коксохимического производства, что в первую очередь было обусловлено появлением новых технологических процессов и повышением требований к контролю производства.

Весомый вклад в создание основ контроля коксохимического производства внесли Л.Д.Глузман, И.И.Эдельман, Е.И.Громов, М.Е.Неймарк, Е.И.Вайль, Л.И.Маринич, Л.С.Цебрый, Л.О.Соколик, Л.А.Белянцева.

Подготовленный Л.Д.Глузман и И.И.Эдельман фундаментальный труд «Лабораторный контроль коксохимического производства», неоднократно переизданный, отражает не только коренные изменения и усовершенствования технологии, но и повышение требований к точности, оперативности методов анализа, что привело к замене некоторых методов на более простые, точные и наиболее пригодные для массовых определений в условиях заводских лабораторий [1].

Исследования и внедрение на коксохимических предприятиях ряда новых процессов потребовало разработки новых методов аналитического контроля. Так, в 70^х-80^х годах были разработаны высокочувствительные методы определения микроколичеств тиофена и сероуглерода [1], общей серы [3, 4] в бензоле «для синтеза». Для совершенствования контроля вакуум-карбонатной и содово-поташной серочистки разработаны потенциометрические методы количественного определения сульфат-ионов [5] и ионов натрия, гексацианоферратов [6], карбонатов, сульфидов.

Развитие хроматографии позволило разработать методы анализа коксохимических продуктов, представляющих собой сложные многокомпонентные системы. По универсальности применения и эффективности разделения самых сложных многокомпонентных смесей с хроматографией не может конкурировать ни один аналитический метод. На газохроматографических капиллярных колонках в одном эксперименте могут быть разделены более сотни индивидуальных компонентов (см. рис. 1).

Разработаны хроматографические методы определения компонентного состава каменноугольной смолы [7] и каменноугольных масел, анализа чистых продуктов (пирен, нафталин, 2,6-диметилнафталин) [8], прямого и обратного коксового газа [9, 10, 11], сырого бензола [12]. Большинство из этих методов нашли свое отражение в книге Л.И.Маринича «Газовая хроматография в контроле коксохимического производства» [13], предназначенной для инженерно-технических работников.

В настоящее время отдел аналитических исследований, стандартизации и метрологии (ОАИСМ), созданный в результате структурных изменений в институте, не менее востребован, чем прежде. Отдел по-прежнему занимается разработкой новых методик выполнения измерений в связи с введением новых показателей и норм на отдельные продукты (с целью повышения требований к их качеству) и заменой устаревших методик новыми, более точными, с использованием нового поколения высокоточных приборов.

Наряду с этим сфера деятельности отдела значительно расширилась.

Повышение требований Госнаadzора к методикам выполнения измерений (МВИ) вызвано деятельностью государства в области обеспечения жизни и здоровья граждан, улучшения состояния окружающей среды, безопасности условий труда. Поэтому МВИ содержания вредных компонентов в промышленных выбросах, сточных и поверхностных водах в

соответствии с приказом Госпотребстандарта № 71 от 29 марта 2005 г. должны пройти метрологическую экспертизу в Государственном предприятии «Всеукраинский государственный научно-производственный центр стандартизации, метрологии, сертификации и защиты прав потребителей (Укрметртестстандарт)».

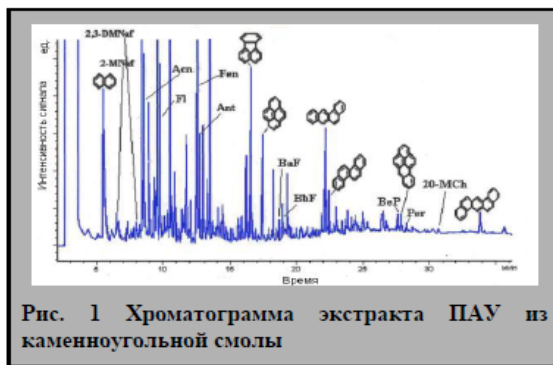


Рис. 1 Хроматограмма экстракта ПАУ из каменноугольной смолы

ОАИСМ УХИНа аккредитован Министерством промышленной политики Украины на право проведения метрологических работ, в том числе на разработку и аттестацию методик выполнения измерений, и успешно функционирует в области разработки новых и уточнения существующих МВИ, приведения их в соответствие с ГОСТ 8-010-99, перевода на украинский язык и аттестацию МВИ в соответствии с ДСТУ-Н РМГ 61:2006.

Разработанные и аттестованные МВИ проходят экспертизу в Укрметртестстандарте с получением Свидетельств о метрологической аттестации сроком на 5 лет.

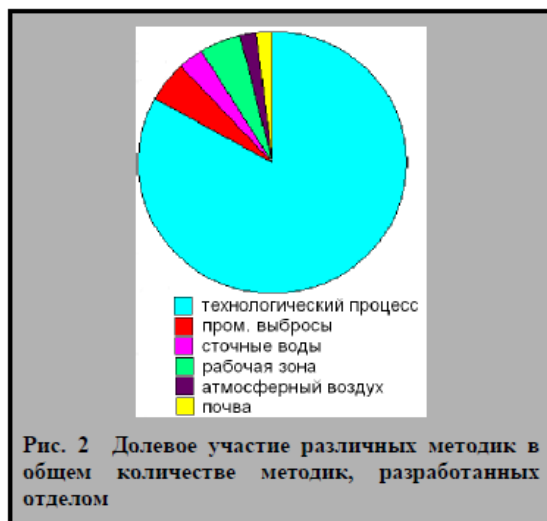


Рис. 2 Долевое участие различных методик в общем количестве методик, разработанных отделом

Методики выполнения измерений вредных компонентов в воздухе рабочей зоны и в атмосферном воздухе

проходят экспертизу в Укрметртестстандарте и согласуются главным санитарным врачом Минздрава Украины.

В настоящее время прошли экспертизу с получением Свидетельств Укрметртестстандарта и переданы на производство (в соответствии с заявками лабораторий коксохимических предприятий) следующие методики:

- 12 МВИ вредных компонентов в промышленных выбросах, в т.ч. МВИ диоксида серы, бензольных углеводородов, нафталина (хроматографическим, фотометрическим и спектрофотометрическим методами), пиридина, фенола, сероводорода, диоксида азота, цианистого водорода, бензола, сероуглерода;

- 5 МВИ вредных компонентов в сточных и оборотных водах: суммы летучих фенолов, роданид-ионов, цианид-ионов, сероводорода, сульфидов и гидросульфидов в пересчете на сероводород, бензола;

- 10 МВИ вредных компонентов в воздухе рабочей зоны: бензола, нафталина, диоксида серы, диоксида азота, сероводорода, цианистого водорода, серной кислоты, аммиака, фенола, сероуглерода;

- 2 МВИ вредных компонентов в атмосферном воздухе: бензольных углеводородов; нафталина;

- МВИ вредных компонентов в поверхностных водах (суммы летучих фенолов).

Ведутся разработки по созданию новых и по уточнению существующих МВИ вредных компонентов в почвах (санитарная зона).

Разработка и аттестация методик выполнения измерений – только одно из направлений деятельности отдела (см. рис. 2).

В 1993 г. совместным приказом Минпромполитики и Госстандарта Украины в структуре УХИНа был создан хозрасчетный орган по сертификации коксохимической продукции СЕПР УХИН. Предполагалось, что около восемнадцати наименований продуктов будут подлежать обязательной сертификации. На тот период в России подобные продукты (например, сера газовая и сульфат аммония) уже подлежали обязательной сертификации. Однако ни один коксохимический продукт так и не был включен в перечень продукции, которая должна быть в обязательном порядке сертифицирована. Из этого можно было сделать вывод, что потребители коксохимической продукции не имеют заинтересованности в ее обязательной сертификации.

СЕПР УХИН выполнял добровольную сертификацию (по заявкам заказчика) угольной продукции шахт и обогатительных фабрик Украины, а также определение некоторых показателей качества угля и кокса, которые направлялись на экспорт через Украину. Как правило, эти работы осуществлялись в соответствии с единичными поручениями различных совместных украинско-зарубежных фирм.

Непосредственно анализы проводились испытательными лабораториями УХИНа: ХАРЦИС (Харьковский центр исследования и сертификации угля на

базе угольного отдела) и КОПР (Испытательный центр коксохимической продукции на базе отдела аналитических исследований стандартизации и метрологии), аккредитованными в системе УкрСЕПРО.

В условиях недостаточного и нестабильного финансирования функционирование СЕПРО-УХИН стало нецелесообразным, что и привело к его ликвидации в 2008 г. Два испытательных центра были объединены в один – ХАРЦИС, аккредитованный Национальным органом по аккредитации Украины (НААУ) на право проведения измерений состава и свойств коксохимической продукции в соответствии с ДСТУ (ISO) 17025:2006. ХАРЦИС продолжает выполнение работ по определению показателей качества как угля и кокса, так и коксохимической продукции.

ОАИСМ выступает арбитром при возникновении разногласий в результатах измерений показателей качества коксохимической продукции, компонентов сточных вод и технологических растворов. Определяющим элементом подтверждения компетентности какой-либо лаборатории, независимо от ведомственной принадлежности и специфики ее деятельности, является экспериментальная проверка квалификации ее сотрудников (т. наз. внешняя оценка качества). Лучшая ее форма – межлабораторные сравнения результатов измерений (МСР). В межлабораторных сравнениях участвуют одновременно несколько лабораторий, исследующих один и тот же объект.

Аккредитованный Министерством промышленной политики Украины на право проведения измерений в сфере Государственного метрологического надзора (промышленные выбросы, сточные воды, атмосферный воздух, воздух рабочей зоны, отходы и почвы) ОАИСМ УХИНа систематически принимает участие в межлабораторных сравнениях, проводимых аналитическим центром научно-исследовательского института экологических проблем (УкрНИИЭП). Это позволяет объективно оценить свою деятельность, подтвердить ее соответствие нормам государственных и международных стандартов, обеспечить признание отдела национальными и международными системами аккредитации.

Наряду с подтверждением своей компетентности посредством участия в МСР, УХИН, являясь координатором межлабораторных испытаний, постоянно проводит межлабораторные сравнения с участием лабораторий коксохимических предприятий, применяя в качестве образцов для контроля точности результатов контрольные образцы каменноугольной смолы, сырого бензола, сульфата аммония и др. коксохимических продуктов, разделенные на суб-образцы (по количеству участвующих лабораторий). Справка-сертификат о результатах участия в МСР принимается во внимание при аккредитации лаборатории и при других проверках контролирующих органов как подтверждение технической компетенции.

В 1996 г. на базе отдела создан Центр по изготовлению государственных и отраслевых стандартных образцов (Ц ГССЗ УХИН). Министерством промышленной политики Украины Ц ГССЗ УХИН аттестован на право разработки стандартных образцов состава и свойств материалов различных категорий и является единственным подобным Центром, специализирующимся на изготовлении стандартных образцов для коксо-химической подотрасли.

Стандартные образцы – это вещества (материалы) с достаточно точно установленными и официально аттестованными значениями величин, характеризующих их химический состав (содержание элементов, соединений и др.) и свойства (температура кристаллизации, вязкость и др.). Основная задача создания Центра – обеспечение единства и повышение точности измерений в области анализа и контроля качества коксохимической продукции, а также в области контроля окружающей среды и безопасности условий труда.



Предприятиями нашей подотрасли стандартные образцы используются на стадиях освоения и эксплуатации приборов и методик выполнения измерений, для получения градуировочных характеристик и для контроля правильности результатов анализов (или других испытаний).

Для контроля правильности результатов анализов стандартные образцы периодически подвергают анализу (испытанию) в условиях, типичных для данной лаборатории. Устойчивая, удовлетворительная воспроизводимость значения величины (например, содержания компонента), приведенного в свидетельстве, рассматривается как доказательство правильности результатов текущих анализов (испытаний).

Центром УХИНа разработано 9 типов государственных стандартных образцов (ДСЗУ), 34 типа отраслевых (ГСЗУ) и 15 типов стандартных образцов предприятия (СЗП). В настоящее время проводится работа по созданию Межгосударственных стандартных образцов, что связано с поставками некоторых видов продукции (кокс доменный,

сульфат аммония, и др.) в страны ближнего и дальнего зарубежья. Контроль адекватности выполнения измерений в таком случае возможен только с применением Междо-сударственных стандартных образцов. Ответственные за разработку стандартных образцов – Л.А.Белянцева, А.Ю.Мартьянова, Л.О.Соколик, Д.А.Красноженовко.



Учитывая современные требования к исследовательским и измерительным лабораториям и с целью повышения качества выполняемых работ, институт приобретает современные приборы и компьютерную технику.

В настоящее время отдел оснащен новыми лабораторными электронными весами, фотометром, хроматографом, атомно-абсорбционным спектрометром, пламенно-ионизационным анализатором жидкости, спектрофотометром, рефрактометром, рН-метром, кондуктометром, компьютерами и др. приборами.

Компьютеризация отдела также позволяет повысить качество исследований и измерений. С использованием компьютерной техники проводятся следующие виды лабораторных работ: управление аналитическими приборами и получение аналитического сигнала; градуировка приборов; расчет результатов измерений; оценка метрологических характеристик («валидация») методик; проверка приемлемости результатов; контроль стабильности результатов; учет и хранение документов (включая методики выполнения измерений), изменений и дополнений к ним, архивных копий; хранение и использование перечней определяемых показателей и объектов исследований; учет реактивов, материалов и стандартных образцов; учет и контроль состояния оборудования (средств измерений, испытательного и вспомогательного оборудования); контроль повышения квалификации сотрудников; планирование и контроль результатов внутреннего аудита и анализа со стороны руководства; печать сведений о лаборатории для использования как самой лабораторией, так и внешними организациями (например, органами по аккредитации); хранение информации.

В отделе сформировался коллектив квалифицированных специалистов в области проведения аналитических работ для коксохимической отрасли (Мартьянова А.Ю., Соколик Л.О., Белянцева Л.А., Красноженовко Д.А.).



Благодаря стабильной работе института у отдела появилась возможность пополнения коллектива молодыми специалистами. За последние годы приняты на работу выпускники Национального технического университета «ХПИ» и Государственного университета им. Н.В.Каразина: Ларина А.И., Мартьянова В.И., Ковач Ю.А.

Молодые специалисты повышают свой профессиональный уровень, выполняя отдельные этапы научно-исследовательских работ и участвуя в научно-технических конференциях, конкурсах молодых ученых и семинарах (курсах повышения квалификации).

Наличие в отделе квалифицированных кадров наряду с современным оснащением, пополнением трудолюбивой талантливой молодежью и сохранением творческих дружеских отношений с предприятиями коксохимической подотрасли позволяет на должном уровне решать поставленные перед ним задачи.

Библиографический список

1. Глузман Л.Д., Эдельман И.И. Лабораторный контроль коксохимического производства. – М.: Металлургия, 1968. – 472 с.
2. Цебрый Л.С., Белянцева Л.А., Соколик Л.О., Вайль Е.И. Фотометрический метод определения содержания тиофена и сероуглерода в бензоле // Кокс и химия. – 1988. – № 1. – С. 27-33.
3. Цебрый Л.С., Орлова В.Э., Белянцева Л.А., Вайль Е.И. Люминисцентное определение микроколичеств общей серы // Заводская лаборатория. – 1979. – № 6. – С. 499-501.
4. Цебрый Л.С., Орлова В.Э., Белянцева Л.А., Вайль Е.И. Определение общей серы в бензоле // Методы анализа и контроля производства в химической промышленности. – 1977. – № 10. – С. 90-93.

5. Соколик Л.О., Спирина Т.Ю., Вайль Е.И. Потенциометрическое определение сульфат-ионов с применением фторид селективного электрода // Кокс и химия. – 1987. – № 12. – С. 25-26.
6. Соколик Л.О., Вайль Е.И. Потенциометрическое определение гексацаноферратов (Ш) в водных средах коксохимического производства // Кокс и химия. – 1985. – № 2. – С. 25-27.
7. Марич Л.И., Ленкевич Ж.К. Развитие исследования состава каменноугольной смолы методом капиллярной хроматографии // Кокс и химия. – 1972. – № 5. – С. 34-41.
8. Марич Л.И., Ганжа Л.М. Хроматографический метод контроля качества нафталина // Журнал прикладной химии. – 1982. – № 3. – С. 681-686.
9. Марич Л.И., Михайлов Н.Ф., Апостолова Л.М. Применение хроматографического метода для определения нафталина в коксовом газе // Методы анализа и контроля производства в химической промышленности. – 1969. – № 1. – С. 8-12.
10. Марич Л.И., Михайлов Н.Ф., Красножененко Д.А. и др. Хроматографическое определение состава коксового газа // Кокс и химия. – 1984. – № 8. – С. 26-30.
11. Мараховский Л.Ф., Ленкевич Ж.К. Газохроматографическое определение H_2S и CO_2 в коксовом газе // Кокс и химия. – 1982. – № 1. – С. 26-28.
12. Марич Л.И., Ленкевич Ж.К. Применение метода газо-жидкостной хроматографии в контроле головной фракции каменноугольного бензола // Методы анализа и контроля производства в химической промышленности. – 1969. – № 1. – С. 15-18.
13. Марич Л.И. Газовая хроматография в контроле коксохимического производства. – М.: Металлургия, 1979. – 192 с.

Рукопись поступила в редакцию 10.03.2010