

УДК: 66.092.89: 662.749.38/ 39

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ U-ОБРАЗНОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ТРУБКИ (ВИБРАЦИОННЫЙ МЕТОД)© А.Л. Борисенко¹, А.Ю. Мартынова², Н.М. Голик³, О.Ю. Ромашина⁴*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина*¹ *Борисенко Александр Людвигович, канд. техн. наук, с.н.с., зам. директора по научной работе и управлению системой качества исследований, e-mail: zd@ukhin.org.ua*² *Мартынова Алла Юрьевна, канд. техн. наук, зав. отделом аналитических исследований, стандартизации, метрологии и экологии (ОАИСМиЭ), гл. метролог, e-mail: martynova@ukhin.org.ua*³ *Голик Наталья Михайловна, ст. научн. сотр. ОАИСМиЭ, e-mail: aisim@ukhin.org.ua*⁴ *Ромашина Ольга Юрьевна, инженер-технолог I кат. ОАИСМиЭ, e-mail: aisim@ukhin.org.ua*

В статье рассмотрена проблема и процедура определения плотности жидких продуктов коксования во исполнение требований законодательства Украины.

Показано, что одной из характеристик для отнесения к кодам Украинской классификации товаров внешней экономической деятельности (УКТВЭД) тяжелых дистиллятов, полученных перегонкой высокотемпературной каменноугольной смолы (масел каменноугольных, топлив коксохимических и др.), является плотность продукта при 15 °С, измеренная исключительно по методу EN ISO 12185 (ДСТУ ISO 12185:2009) с помощью вибрационного плотномера.

Показана необходимость и приведены результаты выполнения исследований по проверке возможности определения плотности жидких химических продуктов коксования с использованием вибрационного плотномера. Предложены варианты улучшения методики определения. Сделан вывод о том, что прибор необходим, в первую очередь, для оперативного учета прихода и отгрузки жидких химических продуктов коксования и другой продукции, а также для отнесения продукта к неакцизному (акцизному) коду в соответствии с УКТВЭД и для выполнения требований Налогового кодекса Украины по учету акцизной продукции при температуре 15°С.

Ключевые слова: плотность, U-образная колебательная трубка, химические продукты коксования, Украинская классификация товаров внешней экономической деятельности, измерение, погрешность.

DOI: 10.31081/1681-309X-2018-0-6-7-12

Плотность жидких химических продуктов коксования является важнейшим показателем качества для их количественного учета при приемке, отгрузке и транспортировании продукции.

* Автор для корреспонденции



Плотность вещества – физическая величина, определяемая как масса вещества в занимаемом объеме [1]. Единицей измерения плотности в международной системе единиц является килограмм на кубический метр ($\text{кг}/\text{м}^3$) или его производная – грамм на кубический сантиметр ($\text{г}/\text{см}^3$). Так как плотность зависит от температуры и, как правило, уменьшается с ее ростом [2], численное значение плотности всегда приводится указанием температуры, при которой она измерена. В основном плотность веществ приводят к нормальным условиям (температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$ и давлению 760 мм рт.ст.). Для расчета баланса при производстве продукции и во исполнение требований законодательных и нормативных документов, измерение плотности проводят при температуре протекания процесса или приводят к регламентируемому значению температуры.

Для определения плотности жидких химических продуктов коксования каменного угля используют, в основном, два метода измерения: пикнометрический (весовой) и с использованием набора ареометров.

Суть весового метода заключается в измерении массы известного объема продукта. Для этого пустой и заполненный пробой исследуемого вещества пикнометр взвешивают на лабораторных весах. Пикнометры представляют собой сосуды известного объема с нанесенной на горле шкалой или отметкой, до которой следует производить их заполнение. При правильном заполнении пикнометра исследуемая среда должна вытесняться через отверстие, предусмотренное в пробке пикнометра. Так как объем пикнометра и объем исследуемой среды зависят от температуры, измерения проводят в термостате при заданной температуре. Этот метод нашел применение при определении плотности пека каменноугольного различных видов.

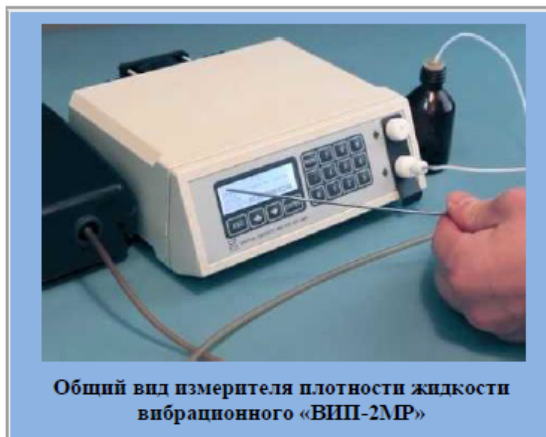
Для остальных видов продукции используют ареометрический метод, который является экспрессным и достаточно точным. Ареометры, используемые для определения плотности, представляют собой заполненную грузом ампулу с тонкой удлиненной верхней частью, градуированной в единицах плотности. Отсчет плотности или концентрации раствора в процентах производят по делению, до которого ареометр погружается в контролируемую среду.

Основные требования к определению плотности изложены в национальных стандартах и технических условиях на конкретный вид продукции. Однако необходимо учитывать и нижеследующие обстоятельства.

Продукция коксохимических предприятий, как и любая другая продукция, подлежит обязательной классификации в соответствии с Украинской классификацией товаров внешней экономической деятельности (УКТВЭД), утвержденный Законом Украины «Про

Митний тариф України» и составленный на основе Гармонизированной системы описания и кодирования товаров Всемирной таможенной организации с учетом Комбинированной номенклатуры Европейского Союза 2012 г. [3].

Классификация необходима для систематизации товаров, которые обращаются в международной торговле. УКТВЭД состоит из 99 групп и включает в себя названия товарных позиций, их цифровые коды, пояснения к товарным позициям и основные правила интерпретации классификации товаров.



Общий вид измерителя плотности жидкости вибрационного «ВИП-2МР»

Коксовая продукция и химические продукты коксования практически полностью относятся к 27 группе «Топливо минеральное, нефть и продукты их перегонки; битуминозные вещества; воски минеральные». Для отнесения товара к тому или иному цифровому коду в пояснениях к УКТВЭД приведены физико-химические характеристики, а также даны ссылки на методы измерения необходимых показателей. Так, одной из характеристик продуктов для отнесения к кодам УКТВЭД 2707 99 91 и 2707 99 99 – тяжелые дистилляты (кроме сырых), полученные перегонкой высокотемпературной каменноугольной смолы или продуктов, подобных этим маслам, к которым относятся масла каменноугольные, топлива коксохимические и др., является плотность продукта при $15\text{ }^\circ\text{C}$, измеренная только по методу EN ISO 12185 [4], принятому в Украине как ДСТУ ISO 12185:2009. Плотность продукта в соответствии с ДСТУ ISO 12185:2009 измеряется с помощью вибрационного плотномера [5]. В 2018 г. ГП «УХИН» проведена исследовательская работа с целью проверки и подтверждения возможности определения плотности жидких химических продуктов коксования с использованием этого прибора.

Принцип работы вибрационного плотномера основан на использовании зависимости между параметрами упругих колебаний, сообщаемых трубе (сосуду) с исследуемым веществом или помещенному в него телу, с одной стороны, и плотностью вещества – с другой. Мерой плотности служит амплитуда колебаний при постоянной частоте или частота собственных колебаний резонатора.

ГП «УХИН» оснащен измерителем плотности жидкости вибрационным марки «ВИП-2МР» (см. рис.) со следующими техническими характеристиками:

- диапазон измерений – от 0 до 2,0 г/см³;
- предел допустимой абсолютной погрешности измерений – $\pm 0,0001$ г/см³;
- вязкость контролируемой среды – не более 300 мм²/с;

– диапазон температуры термостата датчика – от 10 до 60,0 °С;

– продолжительность непрерывной работы – не менее 8 часов.

Для установления возможности определения плотности на плотномере вибрационным коксохимическими предприятиями были представлены пробы различных видов продукции.

Вначале были проведены сравнительные эксперименты по определению плотности бензола сырого каменноугольного ареометром и на вибрационном плотномере. Результаты измерения плотности проб различными методами при температуре 20 °С представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты измерения плотности проб бензола сырого каменноугольного

Номер пробы	Результаты измерения плотности при 20 °С, г/см ³	
	плотномером	ареометром
1	0,8744	0,880
2	0,8912	0,895
3	0,8756	0,880

Как видно из табл. 1, измеренные значения плотности при температуре 20 °С бензола сырого каменноугольного ареометром на плотномере практически идентичны.

В соответствии с требованиями Налогового Кодекса Украины [6] учет объема топлив, в том числе и бензола сырого каменноугольного, производится при 15 °С, поэтому плотность топлив, определенная при других температурах, должна приводиться к 15 °С.

Технические возможности вибрационного плотномера «ВИП-2МР» позволяют в автоматическом режиме производить пересчет плотности нефтепродуктов при температуре измерения к температуре 15 °С.

Что касается химических продуктов коксования, то здесь возможны два варианта:

- непосредственное измерение при 15 °С;
- измерение при другой температуре, с последующим приведением к 15 °С.

Для приведения объема бензола сырого каменноугольного марок БС и БС-I к температуре 15 °С ГП «УХИН» разработана соответствующая методика пересчета. В процессе разработки этой методики установлен коэффициент пересчета плотности бензола каменноугольного марок БС и БС-I к значению температуры, регламентируемой Налоговым Кодексом Украины.

Т.к. чаще всего плотность веществ приводят к нормальным условиям (температура 20 °С и давление 760 мм рт.ст.), следующим этапом работы было определение сходимости результатов полученных при определении плотности ареометром непосредственно при температуре измерения продукта и затем приведенные расчетным путем к 20 °С с использованием коэффициента, а также на плотномере определением при 20 °С.

Измерение плотности большинства продуктов коксохимического производства не представляется возможным провести при температуре 20 °С. Это связано с тем, что эти продукты при температуре 20 °С не являются гомогенными и могут содержать выпавшие кристаллы отдельных компонентов. Поэтому пробы продукта нагревают до установленной соответствующим нормативным документом температуры, тщательно перемешивают и производят измерение плотности. Для пересчета плотности при температуре измерения к плотности при 20 °С используют соответствующие коэффициенты, установленные для конкретного вида продукции и использующие зависимость изменения плотности от температуры.

В табл. 2 представлены результаты измерения плотности проб на плотномере (при установленной на приборе температуре 20 °С) и ареометром (измеренные при 40 °С и приведенные к 20 °С).

Таблица 2

Результаты определения плотности проб измерением при температуре 20 °С и приведенные к плотности при температуре 20 °С

Наименование пробы продукта	плотность, г/см ³	
	плотномером (при температуре 20 °С)	ареометром (при 40 °С и приведенные к 20 °С)
Масло каменноугольное легкое	0,9232	0,910
Масло каменноугольное погло- тельное	1,0572	1,047

Как видно из табл. 2, расхождения между результатами, полученными при измерении плотности ареометром (при температуре 40 °С и приведенными к 20 °С) и результатами, полученными прямыми измерениями на плотномере при 20 °С, больше расхождений, полученных измерением теми же методами, но при одной тем-

пературе, что объясняется погрешностью пересчета, в т.ч. и неточности установленного коэффициента пересчета.

В табл. 3 приведены результаты измерения плотности проб предоставленных образцов коксохимической продукции.

Таблица 3

Значения показателя плотности, определенной на плотномере, для различных жидких химических продуктов коксования

№ п/п	Наименование продукта	Температура измерения, °С	Результат измерения, г/см ³	Пересчет к плотности при 20 °С
1	Масло каменноугольное легкое ЧАО «Запорожжкокс»	40	0,8777	0,8937
2	Масло каменноугольное легкое ЧАО «АКХЗ»	40	0,8994	0,9154
3	Масло каменноугольное легкосреднее ЧАО «АКХЗ»	40	1,0274	1,0434
4	Масло каменноугольное погло- тельное (бензине) ЧАО «Запорожжкокс»	40	1,0491	1,0651
5	Масло каменноугольное фенольное ЧАО «АКХЗ»	40	1,0040	1,020
6	Масло каменноугольное погло- тельное ЧАО «Запорожжкокс»	40	1,0508	1,0668
7	Масло каменноугольное погло- тельное ЧАО «АКХЗ»	40	1,0478	1,0638
8	Фракция фенольная ЧАО «Запорожжкокс»	50	0,9830	1,0040
9	Топливо котельное коксохимическое смесьевое ЧАО «Запорожжкокс»	50	1,0693	1,0933
10	Кислота серная техническая ЧАО «АКХЗ»	20	1,8297	1,8297
11	Бензол сырой каменноугольный ЧАО «Запорожжкокс»	20	0,8756	0,8756

В целом, проведение исследований проб продукции коксохимического производства на вибрационном плотномере дало следующие результаты.

Показана возможность измерения плотности концентрированных кислот и щелочей.

Подтверждена высокая точность измерения плотности летучих продуктов, таких как бензол, сырой бензол, сольвент и др., для чего предусмотрен метод всасывания. Такой метод, в сравнении с методом ввода испытуемой пробы в прибор с помощью шприца, дает более

точные результаты. Кроме того, прибор позволяет значительно сократить продолжительность измерения плотности при заданной температуре (20 °С; 15 °С и др.), не требует большого объема образца (5 см³ вместо 100 см³, требуемых соответствующими НД для измерения ареометром) и обеспечивает более безопасное выполнение измерения плотности токсичных и легковоспламеняющихся жидкостей.

Метод может быть использован для определения плотности различных масел (поглотительное, легкое, легкосреднее, фенольное) и котельных топлив.

В тоже время, прибор не предназначен для определения плотности продуктов, которые при требуемой температуре измерения находятся не в жидком состоянии: антраценовой фракции, нафталиновой фракции и пр.

Инструкцией на прибор не рекомендовано измерение плотности эмульсий, ввиду получения недостоверных результатов из-за возможного расслоения пробы, ее неоднородности и наличия пузырьков газа в исследуемой среде.

Так при измерении плотности смолы каменноугольной, возникли трудности с введением пробы в прибор (проба в прибор вводится с помощью шприца), возможно связанные с содержанием в ней эмульгированной воды с растворенными солями аммония, оксида углерода, сероводорода и содержанием нерастворимых углеродистых веществ, а также с ее вязкостью.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что прибор необходим, в первую очередь, для оперативного учета прихода и отгрузки жидких химических продуктов коксования и другой продукции, а также для отнесения продукта к неакцизному (акцизному) коду в соответствии с Украинским

классификацией товаров внешней экономической деятельности и для выполнения требований Налогового кодекса Украины по учету акцизной продукции при температуре 15 °С.

Библиографический список

1. Б.М. Рыбак *Анализ нефти и нефтепродуктов*. – М: Гостоптехиздат, 1962. – 889 с.
2. *Физические методы органической химии [Под ред. А. Вайсбергера]. Т. I*. – М.: Издательство иностранной литературы, 1950. – 582 с.
3. Закон України «Про митний тариф» від 19 вересня 2013 року № 584-VII / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/584-18>
4. Пояснення до Української класифікації товарів зовнішньоекономічної діяльності, прийнято наказом державної фіскальної служби України від 09.06.2015 № 401 / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v0401872-15>.
5. ДСТУ ISO 12185:2009 «Нафта сира та нафтопродукти. Визначення густини методом із застосуванням U-подібної коливної трубки (ISO 12185:1996, IDT)», введено в дію наказом Держспоживстандарту України від 15.11.2009 № 375 з 01.04.2010. – Київ: Держстандарт України, 2012. – 10 с.
6. Податковий Кодекс України, від 2 грудня 2010 року № 2755-VI, із змінами і доповненнями / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2755-17>.

Рукопись поступила в редакцию 08.08.2018

THE POSSIBILITY OF DETERMINING THE DENSITY OF CHEMICAL PRODUCTS OF COKING USING A U-SHAPED OSCILLATORY TUBE (THE VIBRATION METHOD)

© A.L. Borisenko, PhD in Technical Sciences, A.Y. Martynova, PhD in Technical Sciences, N.M. Golik, A.Y. Romashina (SE "UKHIN")

The article discusses the problem and the procedure for determining the density of liquid products of coking to meet the requirements of the legislation of Ukraine.

It is shown that one of the characteristics for attributing to the codes of the Ukrainian classification of goods of foreign economic activity (UKTIVED) of heavy distillates obtained by the distillation of high-temperature coal tar (coal oil, coke-chemical fuels, etc.) is the product density at 15 °C, measured exclusively by the method EN ISO 12185 (DSTU ISO 12185: 2009). The density of the product in accordance with this DSTU is measured using a vibration densitometer.

The necessity has been shown and the results of studies to verify the possibility of determining the density of liquid chemical products of coking using the specified device have been considered. The options for improving the methods of determination have been offered. It was concluded that the device is necessary, first of all, for the operational accounting of the arrival and shipment of liquid chemical products of coking and other products, as well as for attributing the product to a non-excise (excise) code in accordance with UKTIVED and complying with the excise tax code products at a temperature of 15 °C.

Keywords: density, U-shaped oscillatory tube, chemical products of coking, Ukrainian classification of goods of foreign economic activity, measurement, error.



ЩОДО МОЖЛИВОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ ГУСТИНИ ХІМІЧНИХ ПРОДУКТІВ КОКСУВАННЯ З ВИКОРИСТАННЯМ U-ПОДІБНОЇ КОЛИВАЛЬНОЇ ТРУБКИ (ВІБРАЦІЙНИЙ МЕТОД)

© О.Л. Борисенко, к.т.н., А.Ю. Мартинова, к.т.н., Н.М. Голік, О.Ю. Ромашіна (ДП «УХІН»)

У статті розглянуті проблема і процедура визначення густини рідких продуктів коксування на виконання вимог законодавства України.

Показано, що однією з характеристик для віднесення до кодів Української класифікації товарів зовнішньої економічної діяльності (УКТЗЕД) важких дистилатів, отриманих перегонкою високотемпературної кам'яновугільної смоли (масел кам'яновугільних, пастів коксохімічних та ін.), є густина продукту при 15 °С, виміряна виключно за методом EN ISO 12185 (ДСТУ ISO 12185: 2009). Густина продукту відповідно до цього ДСТУ вимірюється за допомогою вібраційного густиноміра.

Показана необхідність і наведені результати виконання досліджень з перевірки можливості визначення щільності рідких хімічних продуктів коксування з використанням зазначеного приладу. Запропоновано варіанти поліпшення методики визначення. Зроблено висновок про те, що прилад необхідний, в першу чергу, для оперативного обліку приходу і відвантаження рідких хімічних продуктів коксування та іншої продукції, а також для віднесення продукту до неавтарного (автарного) коду згідно з УКТЗЕД і для виконання вимог Податкового кодексу України щодо обліку сировинної продукції при температурі 15 °С.

Ключові слова: щільність, U-подібна коливальна трубка, хімічні продукти коксування, Українська класифікація товарів зовнішньої економічної діяльності, вимірювання, похибка.