

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРА СПЕКТРОМЕТРИИ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДИХЛОРЕТАНА

Кечкина Н.И.¹, Попов А.А.¹

¹Дзержинский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», Дзержинск, Нижегородская обл., Россия (606023, Нижегородская обл., г. Дзержинск, б-р Мира, д. 21), e-mail: avtomat@sinn.ru

На промышленных предприятиях химической промышленности актуальной является задача мониторинга воздуха рабочих зон, когда обеспечивается селективность детектирования определенного вещества в многокомпонентной газовой смеси при минимальном времени анализа. Для решения этой задачи в производстве дихлорэтана необходимо было осуществить контроль содержания ряда вредных веществ в воздухе рабочей зоны, причем с помощью одного газоанализатора, имеющего возможность автоматической перенастройки на определенный компонент, при концентрации компонентов на уровне ПДК и времени анализа до 60 секунд. В работе обоснован выбор газоанализатора на основе метода спектрометрии подвижности ионов с датчиком селективного восприятия, приведена его общая структура, подробно описана конструкция чувствительного элемента и принцип его действия. Изучена ситуация с вредными веществами в производстве дихлорэтана путем рассмотрения особенностей регламента. Выявлена необходимость непрерывного контроля содержания хлора, хлористого аллила, трихлорэтана и фосгена в воздухе рабочей зоны при учете остальных присутствующих в производстве веществ в качестве мешающих примесей. Установлено, что разрешающая способность газоанализатора достаточна для проведения анализа при рассмотренных условиях. На основании проведенных промышленных испытаний макета газоанализатора спектрометрии подвижности ионов рекомендовано внедрение газоанализатора для эксплуатации в производстве дихлорэтана с целью контроля концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

Ключевые слова: газоанализатор, спектрометрия подвижности ионов, ПДК.

APPLICATION OF THE GAS ANALYZER ION MOBILITY SPECTROMETRY FOR THE CONTROL OF HARMFUL SUBSTANCES IN PRODUCTION DICHLOROETHANE

Kechkina N.I.¹, Popov A.A.¹

¹ Dzerzhinsky Polytechnic Institute, Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Dzerzhinsk, Nizhniy Novgorod region, Russia (606023, Nizhegorodskaya obl., Dzerzhinsk, b. World, 21), e-mail: avtomat@sinn.ru

On the industrial enterprises of the chemical industry is a very urgent task of monitoring the air of working areas where there is selectivity of detection of a particular substance in a multicomponent gas mixture with a minimum analysis time. To solve this problem in the production of ethylene dichloride was necessary to take control of the content of the number harmful substances in the air of the working area, and with the help of one of the gas analyzer, which has the ability to automatically reconfiguration to a specific component at a concentration of components at the maximum allowable concentration and the analysis time to 60 seconds. We justify the choice of the detector on the basis of ion mobility spectrometry sensor selective perception, it shows the general structure is detailed design of the sensor and its operating principle. Studied the situation with hazardous substances in the production of ethylene dichloride by considering the features of the regulation. Identified the need for continuous monitoring of chlorine, allyl chloride, trichloroethane and phosgene in the working area, taking into account the others present in the production of interfering substances as impurities. It is found that the resolution of the detector is sufficient for analysis at the conditions considered. On the basis of industrial test layout of the analyzer for ion mobility spectrometry recommended the introduction of a gas analyzer for use in the production of ethylene dichloride in order to control the concentration of harmful substances in the air of the working area.

Keywords: gas analyzer, ion mobility spectrometry, the maximum permissible concentration.

На промышленных предприятиях химической промышленности актуальной является задача мониторинга воздуха рабочих зон, когда обеспечивается селективность детектирования определенного вещества в многокомпонентной газовой смеси при минимальном времени анализа. Такая задача была поставлена на ОАО «Капролактам» (Нижегородская область, г. Дзержинск, промзона) в производстве дихлорэтана: необходимо было осуществить контроль

содержания ряда веществ в воздухе рабочей зоны, причем с помощью одного газоанализатора, имеющего возможность автоматической перенастройки на определенный компонент. Концентрация компонентов - на уровне предельно допустимой концентрации (ПДК), время анализа – до 60 секунд.

Обеспечить решение задачи при атмосферном давлении возможно несколькими методами, но наиболее подходящим является метод спектрометрии подвижности ионов (СПИ). Метод детектирования по подвижности ионов используется во многих конструкциях ионизационных газоанализаторов и датчиков [1; 7], причем в процессе детектирования сама подвижность ионов или их энергия не измеряется, но эти параметры влияют на электрический ток в газовых смесях. В качестве источников ионизации в основном используются β -радиоактивные источники [8].

Известны способ анализа газов и конструкция устройства для его реализации на основе метода спектрометрии подвижности [4], разработанные в Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева. Устройство имеет в своем составе ионизационную камеру, подключенную к источнику питания, источник ионизации, заземленный электрод и коллектор, подключенный через усилитель к индикатору. В связи с невысокой селективностью позднее конструкция датчика была усовершенствована [5], что позволило создать на ее базе газоанализатор вредных веществ, обеспечивающий селективность детектирования одного из компонентов в многокомпонентной газовой смеси, а также обладающий высоким быстродействием и универсальностью, т.е. возможностью перенастройки на другой компонент анализируемой смеси.

Газоанализатор представляет собой транспортируемый прибор непрерывного действия с функциями показания и регистрации. Газоанализатор является одноканальным восстанавливаемым ремонтируемым изделием. Рабочие условия эксплуатации: температура окружающей среды от 268 до 313 К (от -5 до 40 °С); относительная влажность воздуха до 90% при температуре 298 К (25 °С); атмосферное давление от 96 до 104 кПа (от 720 до 780 мм рт. ст.); напряжение питающей сети 220 В, частота 50 Гц. Общая структурная схема газоанализатора показана на рисунке 1.

Основным элементом газоанализатора является датчик. Для обеспечения расхода газовой смеси через датчик служит эжекторный насос, соединенный с блоком подготовки газа, где сжатый воздух осушается и его давление понижается до стандартного давления питания пневмосетей 0,14 МПа. Блок питания обеспечивает постоянным стабилизированным напряжением ± 15 В измеритель малых токов ИМТ-05, а также постоянным напряжением $0 \div 135$ В, подаваемым на обкладки ионизационной камеры.

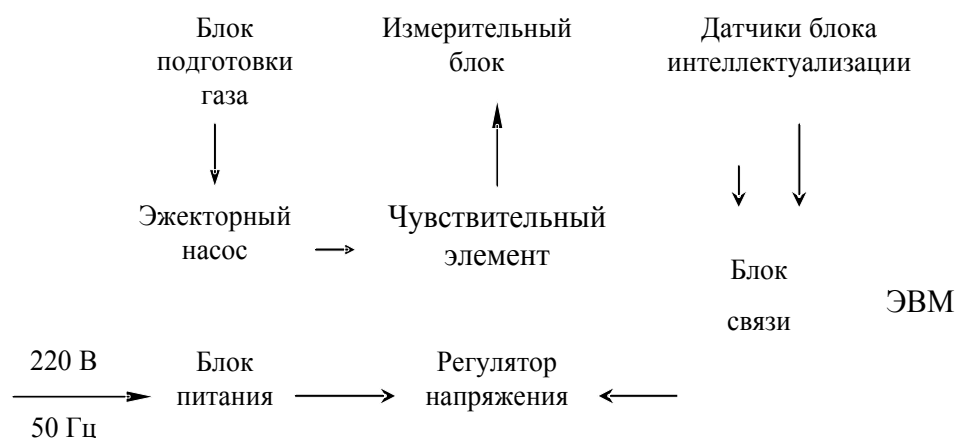


Рис. 1. Общая структурная схема автоматического газоанализатора.

Элементы измерительного блока служат для измерения величины ионного тока и преобразования в унифицированный выходной сигнал $0 \div 10$ мВ. Выход измерительного блока подключен к блоку связи. Датчики блока интеллектуализации (вольтметр, термометр сопротивления, датчик абсолютного давления), кроме ротаметра, также подключены к блоку связи. На ЭВМ производится обработка полученных информативных сигналов. Напряжение на обкладках ионизационной камеры может быть установлено вручную или автоматически через выход блока связи.

Датчик селективного восприятия [3] показан на рисунке 2. Конструкция содержит цилиндрическую ионизационную камеру 1, состоящую из канала 2 ионизации и канала 3 дрейфа, закрытую со стороны входа газа перфорированной стенкой 4 с отверстиями 5 для входа газа. В канале 2, образованном эквипотенциальными поверхностями 6 и 7, подключенными к источнику питания 8 и имеющими потенциал, отличный от потенциала коллектора 9, размещен источник ионизации 10. В канале 3 коллектор 9, подключенный через усилитель 11 к индикатору 12, и заземленный стержень 13 закреплены в пробке 14 с отверстиями 15 для выхлопа. На границе каналов 2 и 3 помещен кольцевой электрод 16, имеющий потенциал коллектора 9, выполненный заподлицо с одной из эквипотенциальных поверхностей 7, являющейся потенциальным электродом канала 2, и отделенный от нее изолятором 17, жестко прижатым стержнем 13 к поверхности 7. Устройство работает следующим образом. Через отверстия 5 в стенке 4 подают анализируемую пробу газа в ионизационную камеру 1. Поток ионизируется источником ионизации 10. Посредством действия дополнительного электрического поля, создаваемого поверхностями 6 и 7, и потока газа-носителя через камеру 1 поток образованных ионов выносится из канала 2 ионизации и за минимальное время без потерь попадает в канал 3 дрейфа, где разделяется в поперечном электростатическом поле. В результате на коллектор 9 попадают ионы только определяемого вещества и образуют ионный ток. Сигнал с коллектора 9 поступает на вход усилителя 11 и далее на индикатор 12. В качестве источника ионизации в датчике использован

β -радиоактивный источник никель-63.

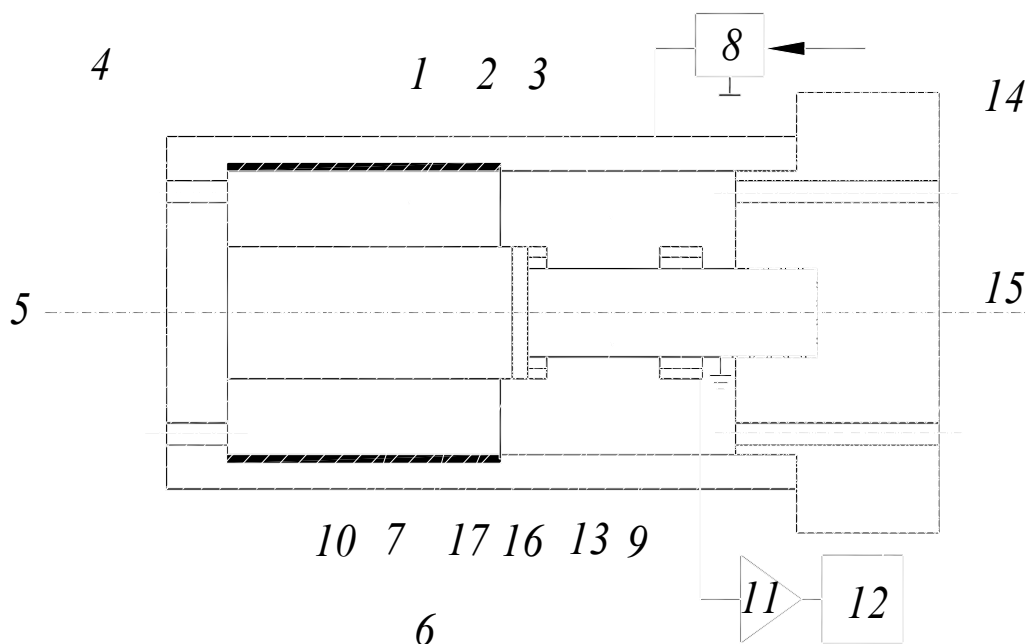


Рис. 2. Датчик селективного восприятия газоанализатора СПИ:

1 – ионизационная камера; 2 – канал ионизации; 3 – канал дрейфа; 4 – перфорированная стенка; 5 – отверстия для входа газа; 6, 7 – эквипотенциальные поверхности; 8 – источник питания; 9 – коллектор; 10 – источник ионизации; 11 – усилитель; 12 – индикатор; 13 – заземленный стержень; 14 – пробка; 15 – отверстия для выхлопа; 16 – кольцевой электрод; 17 – изолятор.

С целью изучения ситуации с вредными веществами был рассмотрен в целом регламент производства дихлорэтана ОАО «Капролактам» (цех № 810). На выбранном производстве были первоначально выделены 12 опасных веществ. Предварительный анализ их опасности показал, что некоторые вещества (азот, треххлористое железо) не являются потенциально опасными, а ряд соединений (фосген и др.), образующихся из других веществ в определенных условиях, имеющих место в производстве, наоборот, особо опасны. В связи с этим окончательно для рассмотрения были выделены вредные вещества, характеристики и свойства которых показаны в таблице 1. Значения подвижностей рассчитаны по уточненной формуле Ланжевена [6] для нормальных условий.

Таблица 1

Характеристики и свойства вредных веществ в производстве дихлорэтана

Наименование вещества	ПДК, мг/м ³ (по [7])	Подвижность положительных ионов $k_1 \cdot 10^{-4}$, м ² / В·с	Подвижность отрицательных ионов $k_2 \cdot 10^{-4}$, м ² / В·с
Винилхлорид	5	0,433	0,433
Хлористый аллил	0,3	0,32	0,391
1,2-дихлорэтан	10	0,27	0,300

1,2-дихлорпропан	10	0,19	0,214
Этилен	100	1,15	1,04
1,1,2-трихлорэтан	2	0,152	0,226
Хлор	1	0,650	0,510
Фосген	0,5	0,23	0,24

Наиболее опасными веществами являются: один из основных компонентов технологического процесса - хлор, побочные продукты — хлористый аллил и трихлорэтан. В связи с возможностью образования на нагретых поверхностях и в результате химических реакций фосгена, относящегося к боевым отравляющим веществам, его также можно отнести к группе наиболее опасных.

В результате анализа выявлена необходимость непрерывного контроля содержания хлора, хлористого аллила, трихлорэтана и фосгена в воздухе рабочей зоны при учете остальных присутствующих в производстве веществ в качестве мешающих примесей.

Для анализа возможности использования газоанализатора СПИ в данном производстве необходимо оценить разрешающую способность R датчика селективного восприятия по формуле (1), т.е. способность разделять ионы компонентов смеси с близкими по значению подвижностями, т.к. конструктивные размеры разработанного датчика селективного восприятия обеспечивают разрешающую способность более 10%.

$$R = \left(\frac{k_2}{k_1} - 1 \right) \cdot 100\% \quad (1)$$

где k_1 и k_2 – подвижности ионов компонентов, наиболее близких по значению.

При анализе величин подвижностей положительных и отрицательных ионов выявлено, что наиболее близки по значению подвижности ионов трихлорэтана и дихлорпропана. Расчет разрешающей способности по (1) с учетом данных из таблицы 1 показал, что в худшем случае разрешающая способность составляет 25%, поэтому даже при их одновременном наличии в смеси будет достигнута удовлетворительная разрешающая способность. Таким образом, для мониторинга вредных веществ в воздухе рабочей зоны производства дихлорэтана возможно эффективное использование газоанализатора спектрометрии подвижности ионов с датчиком селективного восприятия при стабильном расходе прокачиваемого воздуха и напряжения источника питания.

В этой связи были проведены промышленные испытания макета селективного газоанализатора СПИ в производстве дихлорэтана. Проведенные испытания дали следующие результаты, подтвержденные актом промышленных испытаний.

1. Порог чувствительности по газообразному хлору $0,9 \text{ мг/м}^3$ ($0,9 \text{ ПДК}$) в присутствии в окружающем воздухе при температуре $+11 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 729 мм рт. ст. следующих мешающих примесей: этилена ($1,5 \text{ ПДК}$), винилхлорида (менее $0,5 \text{ ПДК}$), дихлорэтана (менее

0,5 ПДК).

2. Постоянная времени по переднему фронту выходного сигнала – 4 секунды.
3. Относительная приведенная погрешность – 26%.

Выявлено, что мешающие факторы оказывают незначительное влияние на процедуру анализа газов и их действие эффективно устраняется через обработку выходного сигнала газоанализатора на ЭВМ.

На основании полученных результатов газоанализатор на основе метода спектрометрии подвижности ионов рекомендован к внедрению для эксплуатации в производстве дихлорэтана с целью контроля концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

Список литературы

1. Гацак Л.Г., Кундас И.Ф., Толкач П.Н., Якубович Е.В. Устройство для анализа газовых смесей : авторское свидетельство СССР № 1397815.1988, Бюл. № 19.
2. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны : гигиенические нормативы. ГН 2.2.5.1313-03.
3. Добротин С.А., Попов А.А. Оптимизация конфигурации электростатических полей в газоаналитическом датчике спектрометрии подвижности ионов // Дефектоскопия. – 2000. – № 2. – С. 78-83.
4. Добротин С.А., Попов А.А., Сажин С.Г., Шурашов А.Д. Способ анализа газов и устройство для его осуществления : патент РФ № 2109278. 1998. Бюл. № 11.
5. Добротин С.А., Попов А.А., Шурашов А.Д. Устройство для анализа газов : свидетельство на полезную модель РФ № 4616.1997, Бюл. № 7.
6. Капцов Н.А. Электрические явления в газах и вакууме. – М. : Гостехиздат, 1947. – 808 с.
7. Петроченко М.В., Плотников В.П., Щербаков Г.М., Федорков В.Г. Ионизационный датчик : патент РФ № 2176080. 2001.
8. Ротин В.А. Радиоионизационное детектирование в газовой хроматографии. – М. : Атомиздат, 1974. – 154 с.

Рецензенты:

Добротин С.А., д.т.н., профессор, директор ООО «НТЦ Безопасность», г. Дзержинск;

Луконин В.П., д.т.н., профессор, генеральный директор ФГУП «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», г. Дзержинск.