

УДК 681.2: 661.664

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА КОНТРОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Вадова Л.Ю.

*ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»,
Дзержинский политехнический институт (филиал), Дзержинск, e-mail: lvadova@mail.ru*

Обеспечение безопасности производства синильной кислоты определяется её высокой токсичностью, горючестью и взрывоопасностью. В статье представлен обзор методов и средств контроля концентрации синильной кислоты в воздухе рабочей зоны. Подробно рассматриваются физико-химические методы обнаружения утечек синильной кислоты, их преимущества и недостатки, а также современные газоанализаторы, разработанные на основе этих методов. Анализ характеристик существующих газоанализаторов позволил сформулировать основные требования к современным автоматическим средствам для непрерывного контроля и своевременного обнаружения утечек этого опасного продукта. Основными требованиями являются: необходимый диапазон измерений и быстродействие, портативность, простота конструкции и обслуживания, надежность в работе, непрерывность измерений, а также невысокая стоимость. Рассматриваются перспективы применения микроэлектронных сенсоров для создания портативных газоанализаторов, позволяющих оперативно определять аварийные участки технологического процесса производства синильной кислоты.

Ключевые слова: синильная кислота, сенсор, газоанализатор

METHODS AND MEANS TO CONTROL THE CONCENTRATION OF HYDROCYANIC ACID IN AIR OF WORKING ZONE

Vadova L.Y.

*Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Dzerzhinsky Politechnic Institute,
Dzerzhinsk, e-mail: lvadova@mail.ru*

Security the production of hydrocyanic acid is determined by its high toxic stew, Flammability and explosiveness. The article presents an overview of the methods and means to control the concentration of hydrocyanic acid in air of working zone. Examines in detail the physico-chemical methods of leak detection of hydrocyanic acid, their advantages and disadvantages, as well as modern analysers designed on the basis of these methods. Analysis of the characteristics of existing gas analyzers has allowed to formulate main requirements to modern automated tools for continuous monitoring and timely detection of this dangerous product. The main requirements are: required measuring range and speed, portability, simplicity of construction and maintenance, reliable performance, continuity of measurement and low cost. Discusses the potential use of microelectronic sensors for creating portable gas analyzers, allowing to determine the damaged sections of the technological process of production of hydrocyanic acid.

Keywords: hydrocyanic acid, sensor, detector

Проблема экологической защиты на предприятиях химической промышленности особенно актуальна для предприятий по производству такого опасного продукта, как синильная кислота (HCN). Обеспечение безопасности ее производства определяется такими свойствами, как токсичность, горючесть, взрывоопасность. Предельно допустимая концентрация синильной кислоты в атмосфере производственных помещений в России принята равной $0,3 \text{ мг/м}^3$. Известно, что при концентрации от 5 до 20 мг/м^3 отмечаются первые признаки отравления, а при концентрации 100 мг/м^3 наступают судороги, паралич и смерть в течение первого часа. Поэтому своевременное обнаружение утечек синильной кислоты очень важно для обеспечения безопасности её производства.

Цель исследования

Целью исследования является изучение методов определения концентрации си-

нильной кислоты в воздухе, формулировка основных требований к современным автоматическим средствам для непрерывного контроля и оперативного обнаружения утечек синильной кислоты на основе анализа таких характеристик существующих газоанализаторов, как диапазон измерений, быстродействие и надежность.

Результаты исследования и их обсуждение

Все методы обнаружения утечек синильной кислоты, описанные в литературе, можно разделить на две большие группы: химические и физические.

Химические методы основаны либо на ее способности давать комплексные соединения с солями металлов, либо на реакциях, при которых получают окрашенные соединения.

Давно известна и широко применяется для этих целей бензидиновая реакция,

при которой полоски фильтровальной бумаги пропитывают смесью раствора ацетата меди и раствора ацетата бензидина. Степень окраски фильтровальной бумаги зависит от содержания синильной кислоты в воздухе. Слабо-синее окрашивание появляется при содержании 0,015-0,02 мг HCN в 1 л воздуха [2]. Недостаток этого метода заключается в том, что бензидиновая реакция не специфична. Аналогичное окрашивание вызывают галогены, окислы азота, озон.

Одним из наиболее специфичных методов является реакция образования берлинской лазури. Однако этот метод весьма трудоемкий, т.к. воздух сначала пропускают через серию барботажных склянок с раствором KOH и FeSO₄, затем раствор нагревают до кипения, охлаждают, фильтруют и добавляют FeCl₂. В присутствии HCN раствор окрашивается в синий цвет. Минимально определяемая концентрация синильной кислоты равна 0,001 мг в 1 л воздуха [6].

Для количественного определения синильной кислоты на практике часто применяют объемные методы Либиха и Дениже. Однако эти методы пригодны лишь при концентрации HCN выше 2 мг/л.

Химических методов насчитывается около десяти (образование гваяковой сини, фенолфталиновая реакция, проба с метилоранжем и хлорной ртутью, пикратная реакция, тиоцианатный метод и т.д.). Основными их недостатками являются нестабильность результатов анализа и неспецифичность реакций, трудоемкость за счет необходимости проведения таких длительных операций как фильтрация, титрование, взвешивание и т.д., дороговизна, невысокая чувствительность.

За последние 10 лет все возрастающее признание получают так называемые физические методы анализа, на базе которых

разрабатываются газоанализаторы непрерывного действия, работающие на физическом или физико-химическом принципе [3]. По сравнению с химическими методами они имеют следующие преимущества:

- непрерывность измерений, автоматичность работы;
- объективность результатов измерений;
- возможность подсоединения регистрирующих приборов, а также использования для обработки информации микропроцессоров и микро-ЭВМ.

Для измерения используются такие физические свойства анализируемого газа как теплопроводность, поглощение инфракрасных лучей, электропроводность.

В газоанализаторах измеряемая величина преобразуется в электрический сигнал, который может быть использован для индикации показаний, регистрации или в качестве сигнала регулирования. Решающе важным моментом для безукоризненного, непрерывного, автоматического анализа является приспособляемость измерительного устройства к различным производственным условиям.

В литературе довольно широко описан хроматографический метод [4], позволяющий определять 0,2–2 объемн. % HCN, а также полярографический метод [7] с применением вращающегося золотого анода и стационарного платинового катода. Способ достаточно чувствителен и позволяет определять до 10⁻⁸ – 10⁻¹² г цианида в 1 л раствора.

Описано определение малых концентраций HCN ионизационным методом, когда поток воздуха, содержащий синильную кислоту, смешивают с хлористым водородом и направляют в ионизационную камеру. В сравнительную камеру поступает лишь HCl. Изменение ионизации регистрируется чувствительной электрической схемой [8].

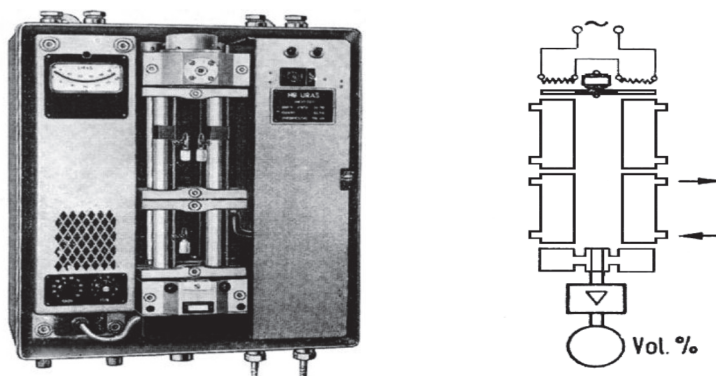


Рис. 1. Конструкция газоанализатора на синильную кислоту URAS 1

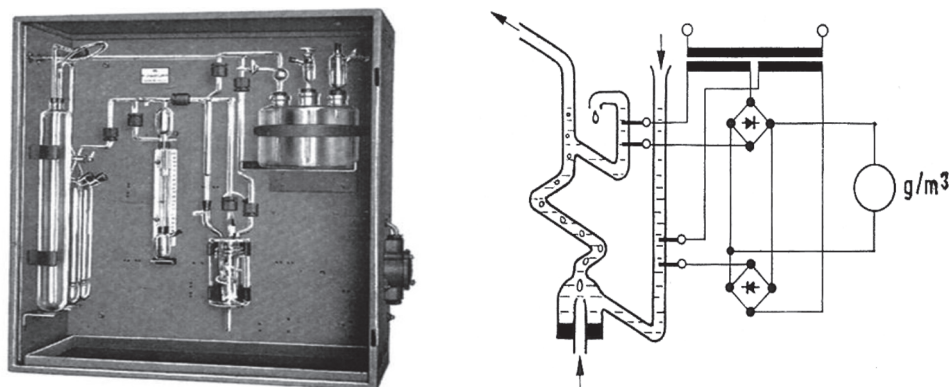


Рис. 2. Конструкция газоанализатора на синильную кислоту IONOFLEX

Интересными являются методы, предложенные известной немецкой фирмой HARTMANN & BRAUN.

Первый из них основан на различии спектров поглощения разных газов в инфракрасной области [9]. На базе этого метода разработан газоанализатор URAS 1, конструкция которого показана на рис. 1.

Воздух пропускается через аналитическую кюветту, находящуюся на пути лучей инфракрасного излучателя. В сравнительной кюветте находится газ (обычно, азот), не поглощающий инфракрасных лучей. Пройдя обе кюветты, потоки инфракрасных лучей попадают в лучечувствительный приемник, который сравнивает потоки и различие в интенсивности, зависящее от концентрации HCN, преобразует в электрический сигнал.

Второй кондуктометрический метод, основан на изменении электропроводности соответствующей жидкости, поглощающей синильную кислоту [10]. Электропроводность измеряется двумя парами электродов в токе жидкости по одной паре до и после реакционного участка. Сравнение электропроводностей используется для установления концентрации HCN.

На базе этого метода разработан газоанализатор IONOFLEX, изображенный на рис. 2.

Оба эти метода достаточно надежны, но обладают одним недостатком, который связан с тем, что на Западе предельно допустимая концентрация синильной кислоты составляет 10 мг/м^3 . Именно на эти нормы ориентированы данные газоанализаторы.

Среди отечественных разработок хочется отметить два наиболее интересных метода:

1) фотоколориметрический метод, который основан на изменении спектрального коэффициента отражения от поверхности преобразователя измерительного порошко-

вого в видимой области спектра при контакте с анализируемым воздухом.

Анализируемый воздух поступает на вход газоанализатора, где в циклическом режиме происходит обдув преобразователя и взаимодействие с ним определяемого компонента (газа-загрязнителя).

Изменение спектрального коэффициента отражения преобразователя измерительного порошкового (в диапазоне длин волн 555-585 нм) преобразуется в пропорциональный выходной сигнал постоянного тока.

Датчик газоанализатора предназначен для применения во взрывоопасных зонах помещений и наружных установок. На базе этого метода разработан газоанализатор СИРЕНА-HCN чувствительностью $0,5 \text{ мг/м}^3$ [5].

2) метод кулонометрического титрования HCN электрически генерируемым бромом. Анализируемый газ поступает в электрохимическую ячейку, где реагирует с бромом. Измеряемый компонент уменьшает количество брома, вследствие чего уменьшается ток индикаторного электрода. Падение тока пропорционально концентрации паров синильной кислоты. На основе этого метода разработан газоанализатор непрерывного действия ЭХА-221 [1].

Перечисленные средства изготовлены в стационарном исполнении, достаточно габаритны и имеют высокую стоимость.

Кроме того, использование в ряде перечисленных методов средств прокачки не только снижает мобильность и экономичность газоанализатора, но и приводит к снижению разрешающей способности контроля.

Длительное время выхода в рабочий режим, сложность обслуживания и высокое энергопотребление не позволяют эффективно использовать данные средства для решения задач создания мобильных постов контроля, размещенных в потенциально

опасных узлах технологических схем производства.

Анализ технических характеристик газоанализаторов позволяет сформулировать основные требования к современным автоматическим средствам контроля содержания HCN в воздухе:

– диапазон измерений – от 0,5 ПДК до 10 ПДК;

– быстродействие – не более 1 с;

– обработка дефектоскопического сигнала – автоматическая, включающая самокалибровку и самодиагностику, выделение полезной составляющей сигналов на фоне шумов, преобразование и вывод результатов анализа в цифровой форме;

– портативность, простота конструкции и обслуживания, надежность в работе;

– невысокая стоимость.

Развитие промышленных производств, научных исследований и решение экологических задач делает весьма актуальным разработку и производство миниатюрных, высокочувствительных, быстродействующих приборов, предназначенных для прямого селективного, полностью автоматизированного определения различных химических веществ на промышленных объектах, а развитие микропроцессоров и микро-ЭВМ позволяет создавать интеллектуальные сенсорные системы нового поколения, резко удешевить и повысить качество обработки информации.

Выводы

Миниатюризация химических датчиков требует создания новых физических и физико-химических принципов работы. Среди существующих типов химических сенсоров, характеризующихся технологией изго-

товления: керамических, толстопленочных, тонкопленочных и сенсоров на основе полупроводниковых структур, – последние два являются наиболее перспективными. Это связано с возможностью использования современной микроэлектронной технологии, позволяющей получать в условиях массового производства большие партии дешевых приборов с одновременным снижением энергопотребления и материалоемкости газоанализаторов. Установка таких приборов в непосредственной близости от предполагаемых мест утечки позволит оперативно и с достаточной точностью определять аварийные участки технологического процесса.

Список литературы

1. Анализатор состава вещества ЭХА-221. Техническое описание и инструкция по эксплуатации 5И1.550.004 ТО.
2. Бобков С.С., Смирнов С.К. Синильная кислота. – М.: Химия, 1970. – 176 с.
3. Вадова Л.Ю. Физические методы обнаружения утечек синильной кислоты // Приборостроение и автоматизация технологических процессов: Тез. докл. IV Межрегиональной научн.-техн. конф. 3 марта 2005 г. – Дзержинск, 2005. – С. 15.
4. Винарский В.А. Хроматография: курс лекций: В 2 ч. Ч.1. Газовая хроматография / В.А. Винарский. – Мн:БГУ, 2002. – 192 с.
5. Описание стационарного газоанализатора СИРЕНА [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.analitpribors.ru/gazoanalizatory-sinilnoi-kisloty.html> (дата обращения: 19.03.17)
6. Hori T. et.al., Bunseki Kagaku, 17, 613 (1968); С.А., 69, 38523 (1968).
7. Miller G.W., Long L.E., George G.M., Sikes W.L., Anal Chem., 36, 980 (1964)
8. Mine Safety Appliances, англ. пат. 860576, 1961; С.А., 55,14177 (1961).
9. Uras 1. Infrarot-Gasanalyator. Техническое описание. Hartmann&Braun. Meb-und Regeltechnik.
10. Ionoflux. Gasspurenanalysator. Техническое описание. Hartmann&Braun. Meb-und Regeltechnik.