

УДК 543.514: 542.743.1

ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ СЕНСОРНОМ АНАЛИЗЕ ТОПОЧНЫХ ГАЗОВ

Б. М. Кац, Р. М. Длубовский

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
Научно-исследовательский институт физики
65027 Одесса, ул. Пастера, 27. Тел. 0482-234267; E-mail: boris_kats@ua.fm

Аннотация

ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ СЕНСОРНОМ АНАЛИЗЕ ТОПОЧНЫХ ГАЗОВ

Б. М. Кац, Р. М. Длубовский

Обоснована необходимость предварительной осушки топочных газов при сенсорном определении в них концентраций H_2S , SO_2 , CO , NO и NO_2 . Показана возможность использования для этой цели специальных фильтров, содержащих хемосорбционный материал марки ВИОН КН-1, применение которого позволяет снизить относительную влажность анализируемой газовой смеси до 50-70 %.

Ключевые слова: газовый сенсор, осушка, топочные газы.

Анотація

ОСОБЛИВОСТІ ПІДГОТОВКИ ПРОБ ПРИ СЕНСОРНОМУ АНАЛІЗІ ТОПКОВИХ ГАЗІВ

Б. М. Кац, Р. М. Длубовський

Обґрунтовано необхідність попереднього осушування топкових газів при сенсорному визначенні в них концентрацій H_2S , SO_2 , CO , NO та NO_2 . Показана можливість використання для цієї мети спеціальних фільтрів, що містять хемосорбційний матеріал марки ВІОН КН-1, застосування якого дозволяє знизити відносну вологість газозовдушної суміші, що аналізується, до 50-70 %.

Ключові слова: газовий сенсор, осушування, топкові гази.

Abstract

SAMPLES PREPARATION FEATURES UNDER FUEL GAS SENSOR ANALYSIS

B. M. Kats, R. M. Dlubovskiy

The fuel gas preliminary drying necessity at sensor determination of H_2S , SO_2 , CO , NO and NO_2 concentrations was proved. It was shown that this goal can be achieved by using the special filters which comprise the chemisorption's material VION KN-1 type. The using of this material enables us to decrease the analyzed air-gas mixture relative humidity up to 50-70 %.

Key words: gas sensor, fuel gas drying.

Основной вклад в загрязнение атмосферного воздуха в Украине вносят производства топливно-энергетического комплекса, металлургической, добывающей, химической и не-

фтехимической промышленности, а также производства цемента и стройматериалов. В целом выбросы вредных веществ из стационарных источников в 2004 году составили 4 151,9 тыс. т

и равнялись в среднем 6 875,9 кг/км² территории Украины [1]. Среди прочих к таким стационарным источникам относятся ТЭЦ и многие металлургические производства, где в процессе сжигания органического топлива выделяются топочные газы, которые являются весьма существенным загрязнителем атмосферы. В последние годы значительный вклад в загрязнение атмосферы вносят также топочные газы, которые выделяются при сжигании твердых бытовых отходов в мусоросжигательных печах (см. например [2, 3]). В качестве вредных веществ эти газы содержат главным образом H₂S, SO₂, CO, NO и NO₂, определение концентрации которых является одной из важнейших задач в контроле качества окружающей среды.

Важнейшим этапом санитарно-химических исследований воздушной среды, оказывающим решающее влияние на точность и надежность всего определения, является отбор проб воздуха для анализа содержания микропримесей токсичных соединений. Результаты самого точного и тщательно выполненного анализа теряют смысл в случае неправильной подготовки к отбору пробы и неверного его выполнения, особенно при определении следов загрязнения, где существует множество проблем, которые не имеют значения при определении более высоких концентраций. Прежде всего, необходимо предотвратить потери определяемого вещества, которые происходят, например, за счет сорбции на стенках трубки, подводящей анализируемую газовую смесь от точки отбора к самому газоанализатору.

Особенностью топочных газов является то, что благодаря высокой температуре они содержат значительное количество водяных паров, которые конденсируются в процессе отбора проб на поверхности газоотводных трубок и чувствительных элементов сенсоров, препятствуя таким образом корректному определению концентрации измеряемых компонентов. Для предотвращения конденсации водяных паров на стенках газоотводящей трубки ее можно постоянно подогревать выше температуры точки росы, однако, такое решение снимает только часть проблемы, так как конденсация влаги все равно происходит далее в газовом тракте самого прибора, а также в микрокомпрессоре, стабилизаторе расхода, ротаметрах и других элементах газоанализатора, нарушая его нормальную работу и осложняя техничес-

кое обслуживание. Отсюда понятно, что предварительная осушка является необходимым элементом пробоподготовки при сенсорном анализе состава топочных газов.

Как известно [4-6], задача селективного выделения мешающего компонента из анализируемой газовой смеси (ГВС) решается с помощью специальных фильтров, которые устанавливаются непосредственно перед сенсором и содержат материал, активно поглощающий неизмеряемые компоненты газовой смеси. Здесь необходимо отметить, что в данном случае отсутствует необходимость глубокой осушки: для аналитических целей вполне достаточно снизить относительную влажность ГВС до 50-70 %.

С учетом сказанного нами были разработаны основные требования, которым должен отвечать фильтр для предварительной осушки топочных газов при сенсорном определении в этих газах концентрации вредных веществ:

- сохранность представительности пробы;
- достаточно высокая влагоемкость;
- постоянство характеристик при работе в широком диапазоне температур, относительной влажности и концентраций измеряемых газов;
- малые величины времени отклика и времени восстановления;
- возможность простой и быстрой регенерации осушителя;
- невысокое аэродинамическое сопротивление;
- длительное время хранения фильтра.

В данном случае такой фильтр должен устанавливаться непосредственно на входе в систему пробоотбора и непрерывно обеспечивать снижение относительной влажности в анализируемой газовой смеси на уровне до 50-70 %.

Понятно, что характеристики фильтра для предварительной осушки топочных газов определяются в основном физико-химическими свойствами материала, использованного для снаряжения такого фильтра. Учитывая перечисленные выше требования, а также необходимость достаточно простого технического решения конструкции указанного фильтра, для его снаряжения представлялось целесообразным использовать один из хемосорбционных волокнистых материалов, выпускаемых в промышленном масштабе.

Настоящая работа была проведена с целью выбора волокнистого материала, который обладает достаточно высокой влагоемкостью и практически не поглощает H_2S , SO_2 , CO , NO и NO_2 , содержащиеся в анализируемой газовой смеси.

Из многих известных волокнистых материалов нами для исследования был выбран хемосорбционный волокнистый материал (ХВМ) марки ВИОН КН-1, полученный путем химического модифицирования промышленного полиакрилонитрильного волокна [7]. Среди других известных волокнистых материалов ХВМ марки ВИОН КН-1 обладает наибольшей влагоемкостью [8], а его сорбционную емкость по отношению к парам воды и различным газам-сорбатам можно регулировать путем изменения природы обменного катиона [9–11]. В целом результаты анализа цитированных работ [8–11] позволяют утверждать, что среди других доступных хемосорбционных материалов оптимальным соотношением максимальная влагоемкость/минимальное влияние на концентрацию анализируемых примесей характеризуется ХВМ марки ВИОН КН-1, чем и обусловлен выбор этого материала для дальнейшего исследования.

Поскольку опубликованные в работах [9, 10] результаты исследования влагоемкости получены лишь в равновесных условиях, что ограничивает возможность применения этих результатов на практике, на первом этапе настоящей работы были проведены исследования влагоемкости ХВМ марки ВИОН КН-1 в динамических условиях.

Указанные исследования проводились следующим образом. Исходное волокно модифицировали по известным методикам [9, 10], получая в результате хемосорбционное волокно в H -, Na -, Ca - и Mg -формах. Предварительно высушенные при 373 К образцы модифицированного волокна массой примерно 4 г помещали в корпус фильтра диаметром 20 мм, через который пропускали воздух с объемной скоростью 60 $dm^3/час$ и относительной влажностью более 98 %. Для получения выходных кривых во всех случаях использовали пьезосорбционный гигрометр марки “Волна–5”, непрерывно фиксирующий концентрацию паров воды на выходе из фильтра. Выходные кривые, которые показывают зависимость содержания паров воды от времени пропускания увлажненного

воздуха через слой ХВМ ВИОН КН-1 в различных ионных формах, приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, все исследованные образцы в течение времени не менее 1 часа снижают относительную влажность осушаемого воздуха с 98 до 50 %, что соответствует ранее заданным условиям работы фильтра для предварительной осушки топочных газов.

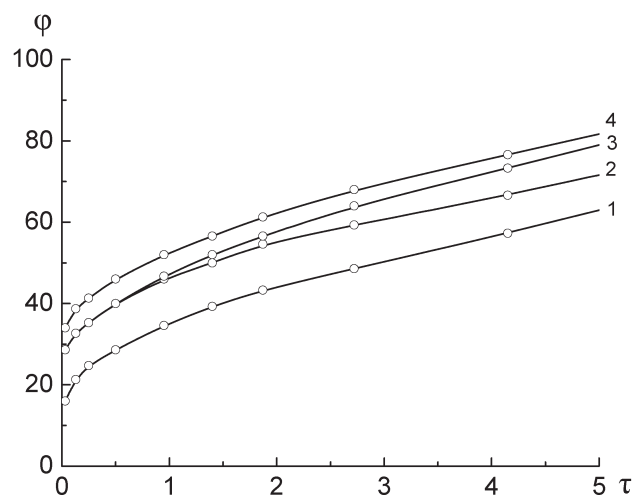


Рис. 1. Выходные кривые поглощения паров воды хемосорбционным волокном ВИОН КН-1 в натриевой (1), магниевой (2), кальциевой (3) и водородной (4) формах. ϕ — относительная влажность осушенного воздуха (%); τ — время работы (часы).

С целью определения селективности исследуемых образцов по отношению к H_2S , SO_2 , CO , NO и NO_2 на следующем этапе настоящей работы была изучена равновесная сорбция указанных газов на высушенных и предварительно увлажненных образцах ХВМ ВИОН КН-1 в H -, Na -, Ca - и Mg -формах. Для этого согласно описанной ранее в [11] методике исследуемые образцы массой около 100 мг помещали в вакуумную адсорбционную установку с кварцевыми пружинными весами и откачивали при 293 К и остаточном давлении 10 Па до постоянной массы. Затем исследуемый образец непосредственно в адсорбционной установке увлажняли при различных величинах относительной влажности ϕ (50, 65 и 85 %) и путем постепенного увеличения давления газов-сорбатов от 0 до 5 кПа при температуре 298 К измеряли соответствующие сорбционные изотермы.

Проведенное исследование показало, что слабокислотные молекулы NO и CO практически не поглощаются ни высушенными, ни предварительно увлажненными образцами ХВМ ВИОН КН-1 в различных ионных фор-

мах. Ангидриды более сильных кислот (H_2S , SO_2 и NO_2) также практически не поглощаются высушенными образцами, однако предварительно увлажненные образцы ХВМ ВИОН КН-1, модифицированные катионами металлов, существенно поглощают указанные газы-сорбаты. Для примера на рис. 2 и 3 приведены изотермы сорбции диоксида серы и сероводорода на различных образцах ХВМ ВИОН КН-1, предварительно увлажненных до состояния адсорбционного равновесия при $\phi = 0,75$. Сравнение приведенных на рис. 2 и 3 изотерм показывает, что минимальной сорбционной емкостью обладает образец ХВМ ВИОН КН-1 в водородной форме, который был использован для дальнейшего исследования. Динамическая активность этого осушителя по парам воды достигает 250 мг/г, после чего его необходимо регенерировать путем нагревания при 393 К в течение 2 часов.

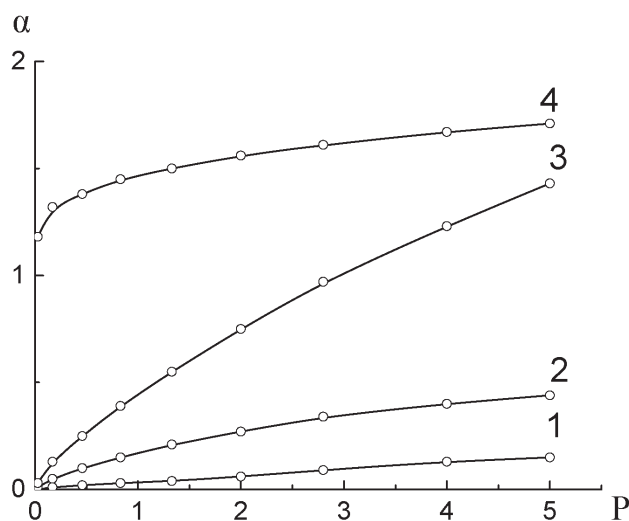


Рис. 2. Изотермы сорбции диоксида серы увлажненным хемосорбционным волокном ВИОН КН-1 в натриевой (1), кальциевой (2), магниевой (3) и водородной (4) формах. α — сорбция (ммоль/г); P — давление (кПа).

Оценка селективности выбранного осушителя в динамическом режиме проводилась следующим образом. Газовоздушные смеси готовили из предварительно очищенного воздуха и газообразных сорбатов, содержание которых регулировали с помощью диффузионного генератора поверочных газовых смесей марки “Микрогаз” (H_2S , SO_2 , NO_2) либо с использованием газовых баллонов (NO и CO). Исследования проводили при температуре 298 К, объемном расходе газо-воздушной смеси 60

дм³/час, относительной влажности 98% и массовой концентрации сорбата равной 20 мг/м³. Образец ХВМ ВИОН КН-1 в водородной форме, предварительно увлажненный до состояния адсорбционного равновесия при $\phi = 20\%$, помещали в фильтр диаметром 15 и длиной 100 мм и путем сравнения значений концентраций газа на входе ($C_{\text{вх}}$) и выходе из фильтра ($C_{\text{вых}}$) определяли время задержки Δt , равное интервалу, в течение которого величина $C_{\text{вых}}$ будет составлять не менее $0,9 C_{\text{вх}}$. Концентрацию H_2S и SO_2 измеряли с помощью электрохимического газоанализатора ГАУ-2, концентрацию CO измеряли с помощью электрохимического газоанализатора “Палладий”, а концентрацию NO и NO_2 — с помощью кулонометрической ячейки с рабочим электродом из платиновой сетки, помещенным в раствор КВг. Калибровку ячейки осуществляли с использованием известных колориметрических методик [12]. Для получения выходных кривых во всех случаях использовали соответствующий газоанализатор, непрерывно фиксирующий концентрацию сорбата на выходе из фильтра.

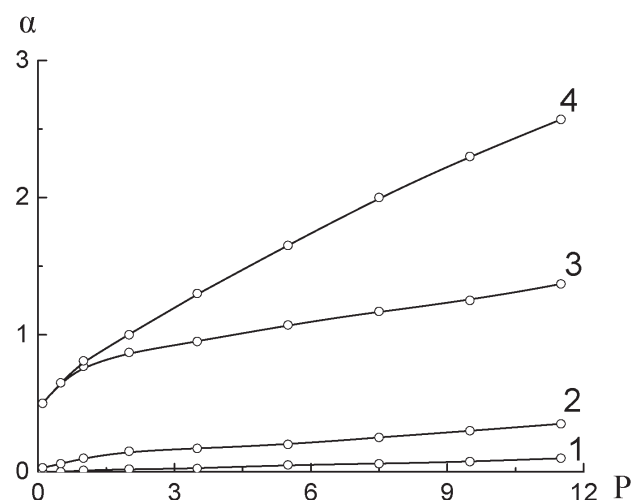


Рис. 3. Изотермы сорбции сероводорода увлажненным хемосорбционным волокном ВИОН КН — 1 в натриевой (1), кальциевой (2), магниевой (3) и водородной (4) формах. α — сорбция (ммоль/г); P — давление (кПа)

Для примера на рис. 4 представлены выходные кривые, которые графически изображают зависимость величины приведенной концентрации $C = C_{\text{вых}}/C_{\text{вх}}$ от времени пропускания ГВС. Как видно из рисунка, время запаздывания Δt , которое отвечает величине $C = 0,9$ и вносится исследуемым фильтром, для разных газов (SO_2 , H_2S и NO_2) не превышает 3-4 мин., что необхо-

димо учитывать при расчете времени отклика $t_{0,9}$ и времени восстановления $t_{0,1}$ сенсора при работе с фильтром-осушителем. Здесь следует отметить, что величина Δt зависит от ряда факторов, главным из которых является концентрация газа-сорбата в исследуемой ГВС. Как отмечено выше, изображенные на рис. 4 кривые получены при условии, что $C_{\text{вх}} = 20 \text{ мг/м}^3$, т.е. в области ПДК исследованных газов. В реальных условиях концентрации вредных примесей в топочных газах гораздо выше, что приводит к закономерному снижению величин Δt . Так, при $C_{\text{вх}} = 50 \text{ мг/м}^3$ величина Δt не превышает 1 мин. а при $C_{\text{вх}} = 80 \text{ мг/м}^3$ эта величина не превышает 30 сек.

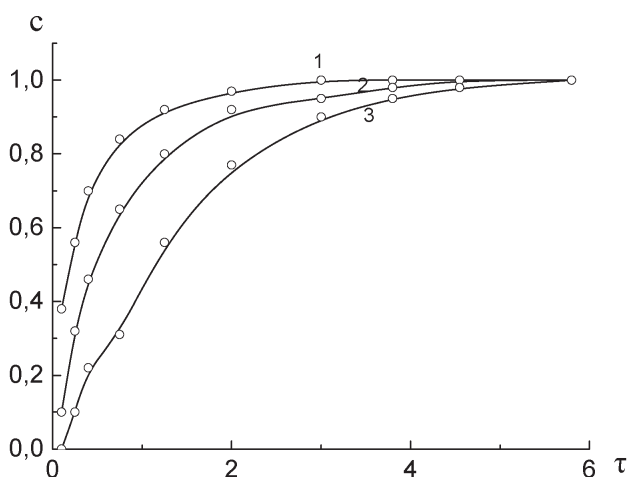


Рис. 4. Выходные кривые поглощения SO_2 (1), H_2S (2) и NO_2 (3) хемосорбционным волокном ВИОН КН-1 в водородной форме. C — приведенная концентрация газа; τ — время (мин.).

В целом, оценивая свойства указанного осушителя — ХВМ ВИОН КН-1 в водородной форме, можно рекомендовать его для снаряжения фильтров-осушителей, которые можно использовать, например, в случае непрерывного анализа топочных газов с помощью малогабаритного газоанализатора Drager Safety [13] либо в случае оптического измерения в этих газах концентрации диоксида азота [14], а также при осуществлении экологического мониторинга с помощью современных переносных и стационарных модульных систем разработки НПО «Прибор» (Москва) [15].

В заключение отметим, что хемосорбционный волокнистый материал марки ВИОН КН-1 представляет собой иглопробивное полотно толщиной 4-6 мм. Этим предлагаемый материал выгодно отличается от сорбентов, которые

имеют форму зерен (гранул), поскольку фильтры-осушители на основе такого материала можно изготовить в виде плоских либо трубчатых мембран, обладающих невысоким аэродинамическим сопротивлением.

Выводы

Обоснована необходимость предварительной осушки топочных газов при сенсорном анализе их состава и сформулированы основные требования к фильтру-осушителю, пригодному для аналитических целей.

Показано, что хемосорбционный волокнистый материал марки ВИОН КН-1 в водородной форме селективно поглощает часть влаги из анализируемой газовой смеси, содержащей сероводород, оксиды серы, азота и углерода, не нарушая представительности пробы.

Список литературы

1. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2004 р. Міністерство навколишнього природного середовища України. — Київ: Вид-во Раєвського. — 2006. — 227 с.
2. Ketlogetswe C., Turner J. T., Lewis K. M. Optical measurement of NO_2 generation during the cocombustion of coal and densified municipal waste // J. Energy Eng. — 2004. Vol. 130, N 3. — P. 81-93.
3. Goemans M., Clarysse P., Joannes J., De Clercq P., Lenaerts S., Matthys K., Boels K. Catalytic NO reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation // Chemosphere. — 2004. — Vol. 54, N 9. — P.1357-1365.
4. Таланчук П.М., Голубков С.П., Маслов В.П. Сенсоры в контрольно-измерительной технике. — Киев: Техника, 1991. — 175 с.
5. Беккер А.А., Агаев Т.Б. Охрана и контроль загрязнения природной среды. — Ленинград: Гидрометеиздат, 1989. — 286 с.
6. Кац Б.М., Длубовский Р.М., Шевченко В.Н. Индикаторные фильтры для газовых сенсоров // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. — 2006. — № 3. — С. 89-94.
7. Зверев М.П. Хемосорбционные волокна. — М.: Химия, 1981. — 192 с.
8. Вихлянцев А.В., Каминский С.Л., Кац Б.М., Малиновский Е.К. Применение влагопоглощающих элементов из ионообменных волокнистых материалов в средствах индивидуальной защиты органов дыхания // Безопасность труда. Сб. науч. работ / ВЦСПС. ВНИИ охраны труда. / под. ред. Е.Д. Чистова. — М.: Профиздат, 1984. — С. 43-46.

9. Евенко Г.Н., Кац Б.М., Малиновский Е.К. Гидратация карбоксилсодержащего ионообменного волокна на основе полиакрилонитрила // Укр. хим. журн. — 1977. — Т. 43, № 12. — С. 1266-1267.
10. Кац Б.М., Кутовая Л.М., Кутаров В.В. Сорбция паров воды карбоксилсодержащим хемосорбционным волокном в различных ионных формах // Журн. прикл. химии. — 1991. — Т. 64, № 4. — С. 846-849.
11. Кац Б.М., Кутовая Л.М., Лазарев М.Ю. Равновесная сорбция диоксида серы и сероводорода хемосорбционным волокном ВИОН // Укр. хим. журн. — 1985. — Т. 51, № 5. — С. 475-478.
12. Муравьева С.И., Буковский М.И., Прохорова Е.К. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М.: Химия, 1991. 368 с.
13. Braddock M. New products: Plant materials and equipment: Gas monitor // Chem. and Eng. News. — 2004. — Vol. 82, N 19. — P. 48.
14. Николаев Ю. Н. Современные средства контроля загрязнений воздуха // Экол. пр-ва. — 2005. — № 10. — С. 50-53.