



УДК 543.27.05, 543.27-8

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОВ

О.В.ЧЕРЕМИСИНА<sup>1</sup>, С.З.ЭЛЬ-САЛИМ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ООО «ОМЕГА», Санкт-Петербург, Россия

Современный газовый анализ требует комплексного подхода для обеспечения необходимых метрологических характеристик и достижения высокой достоверности обнаружения. В статье разработан новый алгоритм мультисенсорных систем на основе синтезированных отечественных материалов, обладающих полупроводниковыми свойствами, для анализа широкого спектра газов металлургических производств. Применение газочувствительных элементов, выполненных из полупроводникового материала с проводимостью  $n$ -типа, позволяет решить основную задачу современного газового анализа – обнаружение паров и газов широкого перечня с высокой стабильностью, необходимой селективностью и чувствительностью. Благодаря развитой структуре поверхности, сформированной из поликристаллов размерами 3-10 нм, полупроводниковые сенсоры позволяют обнаруживать различные вещества в воздухе в широком диапазоне концентраций: от следовых количеств  $10^{-6}$ - $10^{-5}$  мг/м<sup>3</sup> до высоких 500-800 мг/м<sup>3</sup>. Повышению селективности сенсоров способствует введение в состав газочувствительного слоя легирующих примесей катализаторов. Формирование мультисенсорных систем увеличивает степени свободы, расширяя диапазон идентификации анализируемых веществ. Помимо решения аналитической задачи по формированию газочувствительных элементов разработаны цифровые схемотехнические и аэродинамические решения, соответствующие требованиям газового анализа в широком диапазоне концентраций примесей и условий применения.

**Ключевые слова:** полупроводники, хемосорбция, промышленные газы, вещества-аналиты, газочувствительные сенсоры, информационные сети

**Как цитировать эту статью:** Черемисина О.В. Современные методы аналитического контроля промышленных газов / О.В.Черемисина, С.З.Эль-Салим // Записки Горного института. 2017. Т. 228. С. 726-730. DOI: 10.25515/PMI.2017.6.726

**Введение.** Большинство технологий получения черных, цветных металлов и сплавов, проведение различных операций в металлургической и горнодобывающей промышленности связаны с осуществлением гетерофазных процессов и реакций (доменное, кислородно-конвертерное, автогенное производство, плавка в вакуумных печах и т.д.), сопровождающихся выделением газовой фазы.

Качественный и количественный состав газовой среды, как одной из реакционных фаз, динамика изменения во времени содержания ее отдельных компонентов оказывают большое влияние на протекание технологического процесса и на качество конечного продукта.

Во многих металлургических процессах происходит выделение горючих и взрывоопасных газов. Выбросы вредных и токсичных газов промышленности составляют доминирующую компоненту загрязнения окружающей среды при работе металлургических предприятий.

На предприятиях цветной и черной металлургии образуется значительное количество отходящих газов, содержащих сернистый ангидрид, фтор, хлор, разнообразные неорганические и органические вещества. Утилизация и обезвреживание этих газов перед выбросом их в атмосферу имеют большое значение как для решения проблемы комплексного использования сырья, так и для защиты воздушного бассейна от загрязнения.

В цветной металлургии основными выделяющимися газами являются:

- сернистый газ, образующийся при термической обработке сульфидных руд в количествах, превышающих ПДК;
- фтористоводородные, кремнефтористые и фторорганические соединения, соответствующие процессам электролиза и плавления криолита в алюминиевом производстве;
- хлор и хлористый водород при хлорирующем обжиге и гидрохимическом получении цветных металлов;
- мышьяковистый и цианистый водород, встречающиеся в золотодобывающем, оловянном, цинковом и других производствах цветной металлургии.

Перечень технологических газов достаточно обширен, и диагностика газового состава аналитически сложна. В современных приборах, независимо от их технической сложности, для анализа технологических газов требуется большой набор сенсоров, практически для каждого анализируемого вещества.

Традиционные химические методы [2, 7], применяемые сегодня, не обеспечивают достоверный аналитический контроль загрязнителей в соответствии с современными требованиями химической безопасности и защиты окружающей среды, в то время как аналитические системы, составленные из полупроводниковых сенсоров, позволяют без замены первичных преобразователей провести анализ широкого спектра газов металлургических производств, таких как  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HF}$ , кремнефтористые и фторорганические газы,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_3\text{As}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_m\text{H}_n$ , горючие газы.

Для повышения достоверности и надежности газоаналитических измерений, соответствующих современным требованиям аналитического контроля, разработаны полупроводниковые сенсоры [1, 3], применяемые в качестве первичных преобразователей, и на их основе унифицированные газоаналитические системы и приборы различного типа: от миниатюрных носимых анализаторов до газоаналитического оборудования в портативном и стационарном исполнении [4, 5].

На основе полупроводниковых сенсоров созданы аналитические системы, предназначенные для контроля атмосферы на объектах практически любой сложности [6]. В качестве чувствительных слоев используются оксиды олова и переходных металлов:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  и др., являющиеся полупроводниками с собственной проводимостью  $p$ - или  $n$ - типа, обогащенные сурьмой и легированные катализаторами  $\text{Pb}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$  и рядом других элементов [9].

**Методика исследования.** Авторы настоящей работы с помощью оригинальных методик синтеза, топологии нанесения и спекания оксидных пленок, обладающих полупроводниковыми свойствами:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$  и др., в наноструктурной форме создали бюджетные полупроводниковые сенсоры с высокой чувствительностью, селективностью, стабильностью работы, низкими массогабаритными размерами и потребляемой мощностью (рис.1).

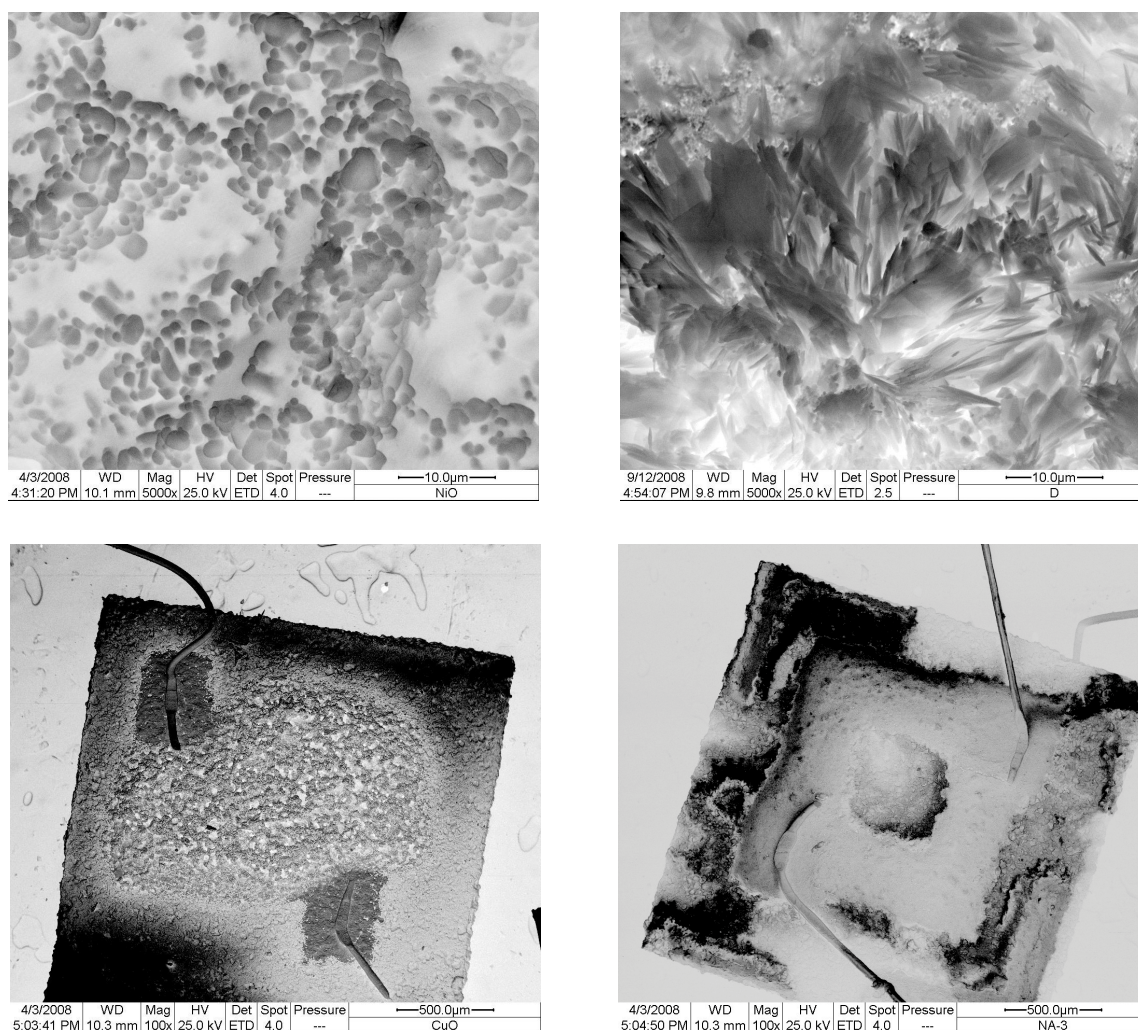


Рис.1. Растровое изображение поверхности полупроводниковых газочувствительных сенсоров на основе  $\text{SnO}_2$ , легированных оксидом сурьмы (III)



На диэлектрическую подложку  $Al_2O_3$  с каждой стороны методом трафаретной печати наносятся электрические контакты, нагревательный элемент и чувствительный слой. Контактные группы и нагревательный элемент формируются из проводящих и резистивных серебро- и золотосодержащих паст. Паста для нанесения газочувствительного слоя изготавливается из синтезированных оксидов. После нанесения полупроводникового слоя проводится спекание пасты на подложке при температуре 850 °С. Каждая подложка разрезается лазером на отдельные элементы, которые устанавливаются в рабочий корпус с помощью термоконтактной сварки. Корпуса рассчитаны на установку 1, 2 и 4-газочувствительных элементов.

Развитая структура поверхности формируемых материалов газочувствительного слоя достигается определенной методикой синтеза, термообработкой полученного ксерогеля и технологическими приемами. Удельная площадь рабочей поверхности 90-120 м<sup>2</sup>/г. Например, полупроводниковые структуры  $n-SnO_2$ , обогащенные Sb для обеспечения активационных барьеров на гетерограницах поликристаллов, использованы для создания датчиков резистивного типа с температурным управлением шириной запрещенной зоны.

Принцип действия полупроводниковых сенсоров основан на измерении изменения электропроводности газочувствительного слоя при адсорбции на его поверхности молекул газообразного вещества. В атмосфере кислорода значение электропроводности газового сенсора стабильно и определяется концентрацией носителей заряда (электронами), переброшенных из валентной зоны в зону проводимости при заданном тепловом воздействии. При адсорбции молекул газообразного вещества на поверхности газочувствительного слоя нарушается равновесное значение силы тока в зоне проводимости и происходит либо увеличение концентрации носителей заряда (при хемосорбции газа-донора), либо снижение их концентрации (при хемосорбции газа-акцептора). Изменения количества носителей заряда определяют аналитический отклик датчика, который зависит от химического состава газа-аналита и его концентрации.

Повышение селективности и чувствительности газоадсорбционного слоя достигается введением в состав полупроводника металлов-катализаторов и управляемым нагревом, который поддерживает температуру поверхности датчика от 100 до 1000 °С с помощью широтно-импульсной модуляции (ШИМ), позволяющей задавать мощность нагрева с высокой точностью.

Для повышения селективности обнаружения и возможности спектральной обработки результатов измерений авторами предложено в качестве детектора газоаналитических систем применение мультиканальной схемы, составленной из полупроводниковых сенсоров, в которых число независимых каналов кратно 2<sup>n</sup> (4, 8, 16 и т.д.).

Алгоритм обработки полученной информации основан на самоподобных преобразованиях, не требующих введения дополнительных параметров для проведения идентификации и расчета концентраций. Применяемый математический аппарат обеспечивает стабильность индикаторного эффекта сенсоров в течение длительного периода работы. Высокая технологичность изготовления газочувствительных микрочипов и разработанный алгоритм обработки информации не требуют повторной градуировки смены аналитической составляющей газоанализаторов.

Разработанные газоаналитические системы позволяют изменять перечень обнаруживаемых веществ без замены набора сенсоров с помощью подключаемого внешнего персонального компьютера. Количество одновременно анализируемых газов определяется количеством каналов, адсорбционной способностью вещества газовой фазы, химическим составом сенсора и температурой нагрева.

К достоинствам разрабатываемых средств на основе полупроводниковых датчиков и их систем следует отнести: простоту в эксплуатации; полноту и достоверность результатов; автономность, независимость от источников питания, автоматический режим работы.

По знаку изменения электропроводности газочувствительного адсорбционного материала основные газообразные вещества различных металлургических производств классифицированы по следующим группам:

- $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2S$  – I группа (рис.2, а);
- $HF$ ,  $Cl_2$ ,  $F_2$ ,  $HCl$  – II группа (рис.2, б);
- кремнефтористые и фторорганические газы,  $HCN$ ,  $H_3As$  – III группа;
- $C_mH_n$ , горючие газы – IV группа.



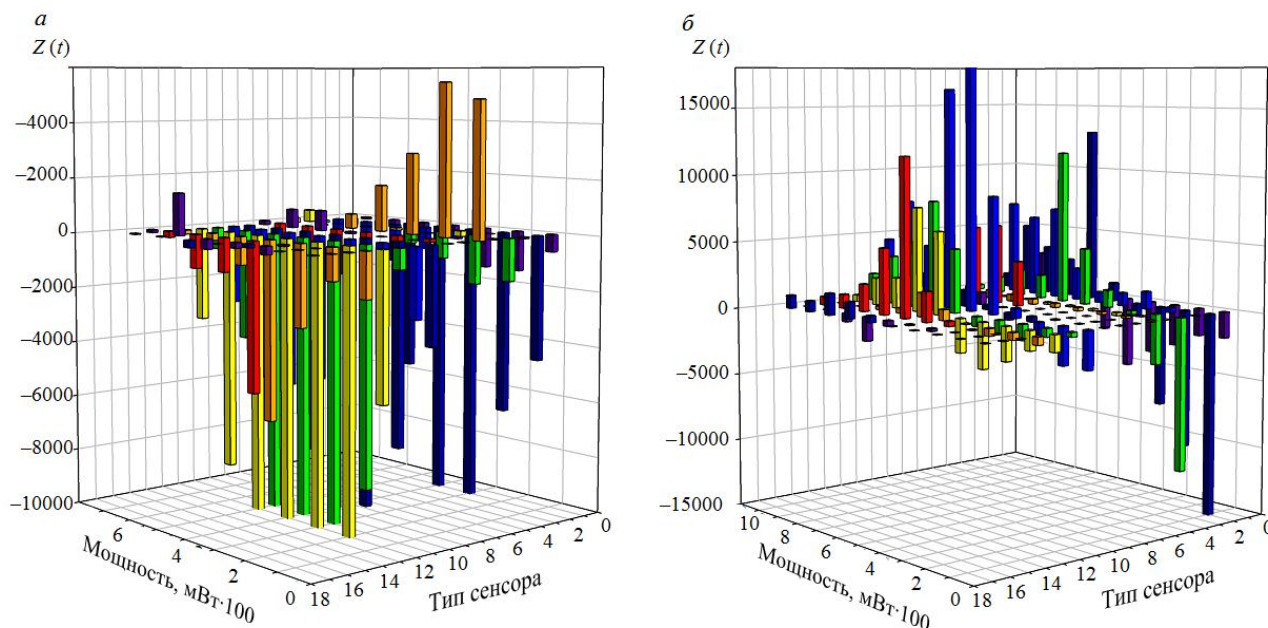


Рис.2. Примеры группового обнаружения веществ-аналитов ( $Z(t)$  – аналитический сигнал, пропорциональный изменению электропроводности газочувствительного слоя в результате хемосорбции вещества-аналита):

$\alpha$  – аналитические сигналы для группы I;  $\beta$  – аналитические сигналы для группы II

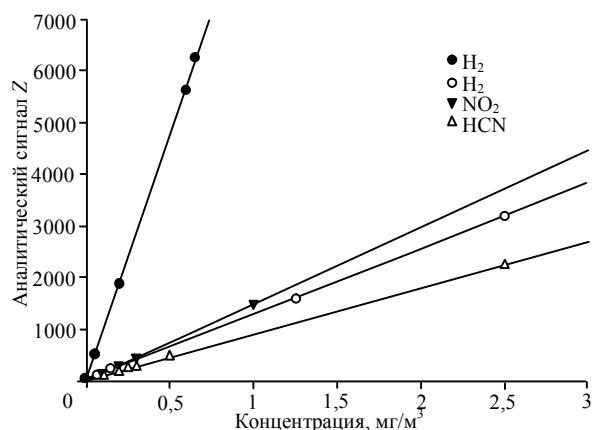


Рис.3. Зависимость аналитического сигнала, основанного на измерении электропроводности газадсорбционного слоя, от концентрации веществ-аналитов, одновременно присутствующих в газовой фазе

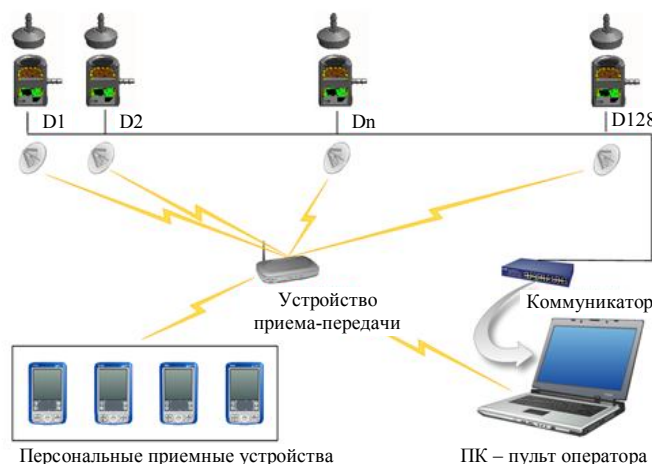


Рис.4. Схема включения газоанализаторов в информационную сеть

Приведенные группы формируются оператором и чередуются автоматически в соответствии с алгоритмом применения и обнаружения. Для повышения достоверности идентификации обнаруживаемых веществ целесообразно уменьшение количества аналитов в группе при увеличении числа групп.

Концентрацию определяемых компонентов вычисляют по уравнениям связи, полученным по калибровочным парогазовым смесям (рис.3).

Разработаны газоанализаторы стационарного, портативного и носимого типов, которые могут быть смонтированы на различных объектах, в том числе и конструктивно сложных. Миниатюрность разработанных приборов не требует проведения каких-либо специальных работ для их установки.

Приборы, как и газоаналитические системы, могут интегрировать в существующие локальные сети и системы оповещения (рис.4). Схемотехнические решения обеспечивают организацию беспроводной связи как с оператором, так и централизованным пунктом управления объектом.



Важной частью газоаналитических систем и приборов, построенных на основе полупроводниковых сенсоров, является система пробоотбора и пробоподготовки, аппаратное оформление которой зависит от конкретной задачи анализа.

Перспективность и целесообразность применения в металлургии разработанных газоаналитических систем обеспечиваются высокими техническими, аналитическими и метрологическими характеристиками разработанного прибора.

С помощью газоанализаторов и приборов, основанных на использовании адсорбционно-кинетического метода измерений с применением полупроводниковых газочувствительных сенсоров, можно решать разнообразные задачи контроля [6]:

- газовой фазы и эффективности сгорания топлива на тепловых электростанциях;
- состава природного газа при его добыче, транспортировке, сжижении и других видах переработки;
- микропримесей при производстве технического кислорода, азота и аргона;
- атмосферных выбросов атомных электростанций.

Приборы носимого и переносного типа могут применяться при проведении геологоразведочных работ и экологического мониторинга.

## Выводы

1. Разработана технологическая схема получения полупроводниковых газочувствительных материалов, обладающих селективными свойствами по отношению к широкому спектру газов металлургических производств, таких как  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HF}$ , кремнефтористые и фторорганические газы,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_3\text{As}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_m\text{H}_n$ .

2. Управление селективностью и чувствительностью адсорбционного слоя к широкому спектру газообразных веществ достигается введением в состав полупроводника металлов-катализаторов и управляемым нагревом, который позволяет поддерживать температуру поверхности датчика в диапазоне от 100 до 1000 °C с высокой точностью.

3. Формирование мультисенсорных систем на основе однотипности изменения электропроводности газочувствительного адсорбционного материала позволяет выделить группы веществ - аналитов, содержание которых можно определять одновременно без замены типа адсорбционного слоя полупроводника.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мясников И.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях / И.А.Мясников, В.Я.Сухарев, Л.Ю.Куприянов. М.: Наука, 1991. 327 с.
2. Налимова С.В. Анализ газочувствительных наноструктур с варьируемым типом и концентрацией адсорбционных центров: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет. СПб, 2013. 22 с.
3. Brennan K.F. Physics of semiconductors with application to optoelectronic devices. UK: Cambridge University press, 1999. 762 p.
4. Fasquelle D. Study of non-stoichiometric  $\text{BaSrTiFeO}_3$  oxide dedicated to semiconductor gas sensors/ D.Fasquelle, N.Verbrugghe, S.Deputier // Journal of Physics: Conference Series. 2016. Vol.776 (1). Open Access.
5. Highly Stable Bonding of Thiol Monolayers to Hydrogen-Terminated Si via Supercritical Carbon Dioxide: Toward a Super Hydrophobic and Bioresistant Surface/ B. Bhartia, S.R. Puniredd, S. Jayaraman, C. Troadec, M.P. Srinivasan // ACS Applied Materials and Interfaces. 2016. Vol.8 (37). P.24933-24945.
6. Konstantynowski K. Detection of explosives – Studies on thermal decomposition patterns of energetic materials by means of chemical and physical sensors / K.Konstantynowski, G.Njio, G.Holl // Sensors and Actuators. Chemical. 2017. Vol. 246. P.278-285.
7. Odor identification using SnCVbased sensor array / T.Maekawa, K.Suzuki, T.Takada, T.Kabayushi, M.Egashira // Sensors and Actuators. 2001. Vol. 80. P. 51-58.
8. Streetman B.G. Solid state electronic devices / B.G.Streetman, S.Banerjee. New Jersey: Prentice Hall, 2000. 558 p.
9. Sukkhot W. Structural and optical manipulation of colloidal  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  nanocrystals with experimentally synthesized sizes: Atomistic tight-binding theory // Superlattices and Microstructures. 2017. Vol. 102. P.342-350.

**Авторы:** О.В.Черемисина, д-р техн. наук, профессор, заведующая кафедрой, ocheremisina@spti.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), С.З.Эль-Салим, д-р физ.-мат. наук, профессор, генеральный директор, info@rl-omega.ru (ООО «ОМЕГА», Санкт-Петербург, Россия).

Статья принята к публикации 20.03.2017.