

ТАБИЙ ГАЗ (МЕТАН) НИ АНИҚЛОВЧИ СЕНСОР (ЯЎС-CH₄) НИНГ СИГНАЛИНИНГ БАРҚАРОРЛИГИ ВА СЕЛЕКТИВЛИГИНИ ТЕКШИРИШ

Эшқобилова М.Э¹., Эрданов Ф. Ф., Равшанов М. И².

¹Самарқанд давлат медицина университети.

²Ўзбекистон Филландия педагогика институти

<https://doi.org/10.5281/zenodo.13866098>

Аннотация: Ишда SiO₂/ZnO-10%CoO+ПЭГ таркибли газсезгир материал асосида ишлаб чиқилган метанни аниқловчи яримўтказгичли сенсор ЯЎС-CH₄ нинг ишлаш ресурси ва сигналининг селективлиги текширилган. Ўтказилган синовларда сенсор сигнали қисқа оралиғда ўзгарган ва бу ўзгариш натижасида юзага келган хато қиймати жуда кичик бўлиб таҳлил натижаларига сезиларли таъсир кўрсатмайди. Табиий газ учун ишлаб чиқилган сенсорларнинг селективлиги табиий газ билан бирга турли манбаларнинг атмосфера хавоси таркибида бирга учрайдиган H₂ ва CO иштирокида аниқланган. Ишлаб чиқилган сенсор, углерод оксиди ва водород иштирокида табиий газни селектив аниқлашга имкон беради.

Калит сўзлар: табиий газ, сенсор, сенсор сигналининг барқарорлиги, сигнални селективлиги рух ва кобальт оксидлари. асосий хато, қушимча хато.

ПРОВЕРКА СТАБИЛЬНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ СИГНАЛА ДАТЧИКА ОБНАРУЖЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА (МЕТАНА) (CH₄)

Аннотация: В работе исследован ресурс работоспособности и селективность сигнала метанодетекторного полупроводникового датчика ЯО'S-CH₄, разработанного на основе газоинертного материала, содержащего SiO₂/ZnO-10%CoO+ПЭГ. В проведенных тестах сигнал датчика менялся на коротком интервале, а величина ошибки, вызванная этим изменением, очень мала и существенно не влияет на результаты анализа. Селективность разработанных сенсоров природного газа определена в присутствии N₂ и CO, которые встречаются вместе с природным газом в атмосферном воздухе различных источников. Разработанный датчик позволяет избирательно обнаруживать природный газ в присутствии угарного газа и водорода.

Ключевые слова: природный газ, датчик, стабильность сигнала датчика, селективность сигнала, оксиды цинка и кобальта. основная ошибка, дополнительная ошибка.

CHECKING THE STABILITY AND SELECTIVITY OF THE SIGNAL OF THE NATURAL GAS (METHANE) DETECTING SENSOR (CH₄)

Abstract: In the work, the performance resource and signal selectivity of methane-detecting semiconductor sensor YaO'S-SN₄, developed on the basis of gas-inert material containing SiO₂/ZnO-10%CoO+PEG, was investigated. In the conducted tests, the sensor signal changed in a short interval, and the error value caused by this change is very small and does not significantly affect the analysis results. The selectivity of the sensors developed for natural gas was determined in the presence of N₂ and CO, which occur together with natural gas in the atmospheric air of various sources. The developed sensor allows selective detection of natural gas in the presence of carbon monoxide and hydrogen.

Keywords: natural gas, sensor, sensor signal stability, signal selectivity zinc and cobalt oxides. basic error, additional error.

КИРИШ

Бутун дунёда саноат ва қишлоқ хужалигини жадал ривожланиши натижасида вужудга келган экологик муаммоларни ҳал этишда, айниқса, атмосфера ҳавоси мониторинги муаммосини ҳал этишда селектив усуллар ва сезгир кимёвий сенсорларни қўллаш муҳим аҳамият касб этиб бормокда [1-3]. Айниқса бу борада нанотехнологияларни қўллаш орқали кичик ўлчамли, ишлаш ресурси катта, юқори аниқлик ва тезкорликни таъминловчи сенсорлар ишлаб чиқариш ва уларни қўлланиш соҳасини кенгайтириш муҳим илмий-амалий аҳамиятга эга[4-7].

Атроф-муҳитга ташланадиган заҳарли ва портловчан бирикмаларни, жумладан табиий метан газини назоратида кимёвий сенсорлар кенг қўлланилиб келинмокда. Шу сабабли табиий газни сезгир ва селектив яримўтказгичли сенсорларини ишлаб чиқиш ва бу сенсорлар учун газсезгир материал (ГСМ) ларнинг мақбул таркибини танлаш бўйича тадқиқотлар олиб борилмокда. Бу борада металл оксидларидан фойдаланган ҳолда золь-гель технология асосида селектив ГСМ лар ҳосил қилиш жараёнлари қонуниятларини аниқлаш ва оптимал шароитларини топиш ҳамда юқори эффектив яримўтказгичли сенсорлар (ЯЎС) ишлаб чиқиш ва уларнинг метрологик тавсифини ўрганиш алоҳида аҳамият касб этади. Ўтказилган тадқиқотлар натижасида метанни селектив аниқловчи термокатализатор ва яримўтказгичли сенсорлар ишлаб чиқилган [2, 3].

АСОСИЙ ҚИСМ

Ушбу ишнинг мақсади $\text{SiO}_2/\text{ZnO}-10\%\text{CoO}+$ ПЭГ таркибли газсезгир материал асосида ишлаб чиқилган метанни аниқловчи яримўтказгичли сенсор ЯЎС- CH_4 нинг ишлаш ресурси ва сигналининг барқарорлигини текширишдан иборат.

Узлуксиз ишлаш жараёнида сигналнинг барқарорлиги газсезгир сенсорларнинг энг муҳим кўрсаткичларидан биридир. Сенсорнинг ресурси унинг сигнални барқарорлиги билан чамбарчас боғлиқ. Табиий газ сенсорини реал ишлаб чиқариш шароитларида ишлаш ресурсини (хизмат қилиш муддатини) ва амалиётда қўлланиш имкониятини аниқлаш учун узоқ муддатли тажрибалар ўтказилди. Ўтказилган тадқиқотларда $\text{SiO}_2/\text{ZnO}-10\%\text{CoO}+$ ПЭГ асосида тайёрланган сенсорни сигнални тажриба давомийлигига боғлиқлиги ўрганилди. Тадқиқот жараёнида CH_4 концентрацияси 1500 мг/м^3 га тенг бўлган газ-ҳаво аралашмаси ишлатилди. Тажрибалар ҳароратнинг 280°C ва намликнинг 60 дан 98% гача бўлган қийматларида олиб борилди. $\text{SiO}_2/\text{ZnO}-10\%\text{CoO}+$ ПЭГ асосида тайёрланган сенсор сигналларининг барқарорлиги 1000 соат давомида узлуксиз тажрибаларда текширилди. Ушбу эксперимент натижалари 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал. $\text{SiO}_2/\text{ZnO}-10\%\text{CoO}+$ ПЭГ асосида тайёрланган сенсорни сигнални тажриба давомийлигига боғлиқлиги ($n=5$, $P=0,95$, табиий газни концентрацияси 1500 мг/м^3)

Т/р	Вақт, соат	Сенсорнинг сигнали, мг/м^3		
		$\bar{x} \pm \Delta x$	S	$S_r \cdot 10^2$
1	1	1490 ± 18	14,5	0,97
2	24	1495 ± 13	10,5	0,70
3	240	1510 ± 16	12,9	0,85
4	400	1486 ± 17	12,5	0,90
5	500	1491 ± 16	12,9	0,86
6	600	1481 ± 19	15,3	1,03

7	700	1493±11	8,8	0,59
8	800	1485±16	13,0	0,91
9	900	1480±18	14,5	0,98
10	1000	1493±10	8,54	0,52

Икки ой давомида ўтказилган синовларда сенсорга ҳар куни 16 соат давомида CH_4 гази юборилди. Бундай тажрибалар натижасида сенсорнинг сигнали 1490-1510 мг/м^3 оралиғида $\pm 15 \text{ мг/м}^3$ га ўзгарди. Сенсор параметрларининг бундай ўзгариши натижасида юзага келган хато қиймати жуда кичик бўлиб таҳлил натижаларига сезиларли таъсир кўрсатмайди. Белгиланган вақт учун Δt_g – вариация қиймати 3,9 % ни ташкил этади (2-жадвал).

Жадвал 2. Табиий газ сенсори сигналини максимал четланишини аниқлаш натижалари

Сенсор	$U_{\max, \text{ мВ}}$	$U_{\min, \text{ мВ}}$	Δt_g	ГОСТ бўйича
$\text{C}_{\text{CH}_4}=1500 \text{ мг/м}^3$	1510	1480	2	5,0 гача рухсат этилган

Шундай қилиб, $\text{SiO}_2/\text{ZnO}-10\%\text{CoO}+$ ПЭГ асосида ишлаб чиқилган яримўтказгичли сенсор сигналини барқарорлиги билан ажралиб туради.

Табиий газни аниқловчи ЯЎС нинг селективлигини аниқлаш. Газ-ҳаво муҳитидан газларни аниқлашнинг имкониятлари уларнинг селективлиги билан белгиланади. Шу сабабли, газ сенсорларининг селективлиги, бир томондан, ушбу қурилмалар учун асосий параметрлардан бири бўлса, иккинчи томондан эса энг қийин технологик муаммоларидан бири бўлиб қолади, чунки турли қайтарувчи газлар таъсирида юзага келувчи сигналлар ўхшаш. Табиий газ концентрациясини назорат қилиш зарур бўлган манбаларда CH_4 га қўшимча равишда водород ва ис гази ҳам мавжуд бўлади. Тажрибалар давомида табиий газ учун ишлаб чиқилган сенсорларнинг селективлиги табиий газ билан бирга ички ёнув двигателлари, иситиш тизимлари, саноат ва ишлаб чиқариш корхоналари чиқинди газлари, шунингдек, маъдан қазиб олинadиган шахталар ва ёқилғи қуйиш шохобчалари атмосфера ҳавоси таркибида табиий газ гази билан бирга учрайдиган H_2 ва CO иштирокида аниқланди. Таҳлил қилинаётган газ аралашмаси таркибида бўлиши мумкин бўлган ёнувчи компонентларнинг (CO ва H_2) ЯЎС- CH_4 чиқиш сигналига таъсири қуйидагича ўрганилди: Сенсорга маълум бир концентрацияли табиий газ юборилди ва унинг аналитик сигнали (қаршилиги) қайд этилди, кейин табиий газ билан бошқа ёнувчи компонентнинг аралашмаси юборилди ва тегишли сигнал қайд этилди. Водород ва ис гази иштирокида табиий газни аниқлаш жараёнининг селективлигини таъминлаш мақсадида, $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ асосида тайёрланган газсезгир қатламга кобальт оксидини турли миқдорларда қўшиб ҳосил қилинган яримўтказувчи $\text{SiO}_2\text{-ZnO}+\text{CoO}$ таркибли плёнкаларининг электр ўтказувчанлиги ўрганилди. Сенсорнинг юқори селективлигини таъминловчи оптимал ҳарорат сенсорни аниқланувчи газга нисбатан максимал сезувчанлигига қараб аниқланди. ГСМ ни турли газлар учун турлича ўтказувчанликка эга бўлиши уларни температурага мос турлича адсорбцияланиши ва турлича таъсирлашиш механизмига эга бўлиши билан тушунтирилади. Сенсорни синашлари ҳар бир газ аралашмаси учун 5 тадан такрорий тажрибалар билан амалга оширилди. Ўтказилган тажриба натижалари 3- жадвалда келтирилган.

3-жадвал. Сенсорни табиий газни водород ва ис гази иштирокида аниқлаш жараёни селективлигини ўрганиш натижалари

Т/р	омпонентни газ+ҳаво аралашмасидаги миқ- дори, мг/м ³	Сенсорнинг сигнали, мВ					
		SiO ₂ /(90ZnO+10CoO)+ПЭГ			SiO ₂ /(90ZnO+10CoO)		
		$x \pm \Delta x$	$\Delta_{асос.}$	$\Delta_{қўшим.}$	$x \pm \Delta x$	$\Delta_{асос.}$	$\Delta_{қўшим.}$
1	95 CH ₄	95,4±0,7	0,4	-	95,6±0,3	0,6	-
2	95CH ₄ +150 H ₂	95,8±0,4	0,8	0,4	97,1±0,4	2,1	1,5
3	95CH ₄ +150 CO	95,7±0,3	0,7	0,3	96,9±0,3	1,9	1,3
4	95CH ₄ +150H ₂ +150CO	97,7±0,3	1,7	1,3	98,1±0,7	3,1	2,1

3-жадвалдан полиэтиленгликол иштирокида олинган SiO₂/ZnO+10%CoO таркибли сенсорни водород ва ис газини иштирокида табиий газ учун энг юқори селективликни таъминлашини кўрамиз. Ўтказилган тадқиқот натижаларига кўра, ишлаб чиқарилган сенсор, ёниш жараёнлари ва автомобиль воситалари чиқинди газлари таркибидан концентрациянинг кенг диапазонида табиий газ миқдорини углерод оксиди ва водород иштирокида доимий равишда автоматик аниқлашга имкон беради. Шундай қилиб ишлаб чиқилган, табиий газни аниқлашда ишлатиладиган яримўтказгичли сенсорларнинг (ЯЎС-CH₄) асосий метрологик хусусиятлари баҳоланди. ЯЎС-CH₄ тезлиги, экспресслиги ва аниқланиш чегараси жиҳатидан мавжуд бўлган аналоглардан кам эмас ва айрим параметрлари (масса -ўлчамлари, энергия киймати, тезкорлиги, селективлик ва бошқалар) бўйича амалиётда кенг қўлланиладиган шу типдаги анализаторлардан устун. Табиий газни аниқловчи яримўтказгичли сенсорларни қўллаш соҳаси иссиқлик энергетика тармоқлари, нефть-газ саноати, уй-жой коммунал хўжалиги ва бошқалар ҳисобланади.

Кейинги тадқиқотлар давомида SiO₂/(ZnO+CoO)+ПЭГ асосидаги яримўтказгичли сенсорни табиий газни аниқлаш жараёнидаги асосий хато қийматларини ва шу сенсорнинг турли температура ва босимларда табиий газни аниқлашнинг хатоси ўрганилди. Ўшбу тадқиқот натижалари 4 ва 5 жадвалларда келтирилган.

4-жадвал. SiO₂/(ZnO+CoO)+ПЭГ асосидаги яримўтказгичли сенсорни табиий газни аниқлаш жараёнидаги асосий хато қийматларини аниқлаш натижалари (n=5, p=0,95).

Табиий газнинг газ аралашмасидаги миқдори, ҳаж. %.	Аниқланган табиий газ, $x \pm \Delta x$ ҳаж. %.	Асосий мутлоқ хато, (Δ)	Асосий келти- рилган хато, (γ)
0,10	0,11±0,01	0,01	0,33
0,50	0,52±0,01	0,02	0,67
1,00	0,97±0,02	0,03	1,00
1,50	1,53±0,02	0,03	1,00
2,00	1,94±0,03	0,06	2,00
2,50	2,54±0,03	0,04	1,33
3,00	2,95±0,04	0,05	1,67

Жадвал 4дан концентрациянинг ўрганилган 0,1-3,0%га тенг диапазонида SiO₂/(ZnO+CoO)+ПЭГ асосидаги яримўтказгичли сенсорни табиий газни аниқлаш

жараёнидаги асосий мутлоқ ва асосий келтирилган хатонинг энг юқори қийматлари тегишлича 0,06 ва 2,0 %дан ошмайди.

Жадвал 5. Турли температура ва босимларда ЯЎС ёрдамида табиий газни аниқлашнинг хатоси ($n=5; P=0,95$, газни аралашмадаги концентрацияси, 2,85 хаж.%)

Харо- рат, °C	Босим P, мм. см.уст .	Аниқланган таб- ний газ, хаж.%		Хато қий- мати		Аниқланган таб- ний газ, хаж.%		Хато қий- мати	
		$x \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$	$\Delta^*_{асос.}$	$\Delta_{қўшим.}$	$x \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$	$\Delta_{асос.}$	$\Delta_{қўшим.}$
		$SiO_2/(ZnO+CoO)$				$SiO_2/(ZnO+CoO)+ПЭГ$			
20	760	2,81±0,06	1,70	0,04	-	2,80±0,05	1,43	0,05	-
-10	760	2,79±0,07	2,01	0,06	0,02	2,81±0,05	1,43	0,04	0,01
10	760	2,88±0,07	1,95	0,03	0,01	2,81±0,07	1,99	0,04	0,01
35	760	2,82±0,08	2,28	0,03	0,01	2,82±0,07	2,00	0,03	0,02
50	760	2,87±0,07	1,95	0,02	0,02	2,87±0,07	1,96	0,02	0,03
20	600	2,79±0,09	2,58	0,06	0,02	2,81±0,08	2,29	0,04	0,01
20	700	2,82±0,08	2,28	0,03	0,01	2,82±0,08	2,27	0,03	0,02
20	800	2,88±0,06	1,68	0,03	0,01	2,88±0,05	1,40	0,03	0,02
20	900	2,86±0,05	1,41	0,01	0,02	2,88±0,05	1,40	0,03	0,02

* $\Delta_{асос.}$ -асосий мўтлоқ хато қиймати, $\Delta_{қўшим.}$ - ташқи параметрлар таъсирида юзага келувчи қўшимча хато қиймати.

Тегишли давлат стандарти талабига кура ташқи факторлар таъсирида юзага келган қўшимча хато қиймати асосий хатонинг 50% тидан ошмаслиги керак. Жадвал 5 да келтирилган натижалардан ЯЎС нинг табиий газни аниқлашда турли температура ва босимнинг ўзгариши натижасида юзага келувчи қўшимча хатоси барча ҳолларда асбобнинг асосий хатосидан кам эканлигини кураимиз.

Шундай қилиб, ишлаб чиқилган CH_4 ни аниқловчи ЯЎС- CH_4 нинг асосий метрологик тавсифи ўрганилди. Ушбу сенсорлар CH_4 ни концентрациянинг кенг оралиғида аниқлайди ҳамда яхши метрологик ва эксплуатацион тавсифга эга. ЯЎС- CH_4 экспресслиги, такрорланувчанлиги, ҳамда аниқлаш чегараси бўйича мавжуд анологларидан қолишмаган ҳолда, айрим (массаси, ўчламлари, тезкорлиги, селективлиги ва бошқа) кўрсаткичлари билан амалда кўп қўлланиладиган углеводородларни аниқловчи сенсорлардан устун (жадвал 6).

Жадвал 6. Табиий газ миқдорини аниқлашда яримўтказгичли ва газохроматографик усулларда олинган натижаларни қиёсий баҳолаш ($n=5 P=0,95$)

CH_4 нинг миқ- дори, мг/м ³ .	Аниқланган табиий газ % хаж.							
	“Яримўтказгичли сенсор. $SiO_2/(ZnO+CoO)+ПЭГ$ таркибли ГСМ.				“Газохром 3101”. Газ хроматография усули.			
	$x \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$	Асосий мутлоқ хато	Асосий келтирилган хато	$x \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$	Асосий мутлоқ хато	Асосий келтирилган хато
45	47±0,3	2,2	2	4,3	42±0,5	1,9	3	7,14
285	281±2,4	0,8	4	1,4	276±2,3	1,0	9	3,26
500	491±4,0	0,5	9	1,8	489±4,4	0,5	11	2,25

Ишлаб чиқилган сенсорларнинг таклиф этиладиган қўлланилиш соҳалари иссиқлик энергетикаси, нефть ва газ саноати, ҳамда коммунал хўжалик соҳаларидан иборатдир. ЯЎС-

CH₄ дан фойдаланиш натижасида табиий газни ўз вақтида аниқлашга; ёнгин хавфини олдини олишга; ишлаб чиқаришда хавфли ҳолатларни камайтиришга; автоматлашган газ хавфсизлиги системасини қуришга; микроклимат тизимини яратишга эришилади.

Хулоса. Ушбу ишда SiO₂/ZnO-10%CoO+ПЭГ таркибли газсезгир материал асосида ишлаб чиқилган метанни аниқловчи яримўтказгичли сенсор ЯЎС-CH₄ нинг ишлаш ресурси ва сигналининг барқарорлиги текширилган. Икки ой давомида ўтказилган синовларда сенсор сигнали қисқа оралиғда ўзгарган ва бу ўзгариш натижасида юзага келган хато киймати жуда кичик бўлиб таҳлил натижаларига сезиларли таъсир кўрсатмайди.

Тажрибалар давомида табиий газ учун ишлаб чиқилган сенсорларнинг селективлиги табиий газ билан бирга турли манбаларнинг атмосфера ҳавоси таркибида бирга учрайдиган H₂ ва СО иштирокида аниқланди. Ўтказилган тадқиқот натижаларига кўра, ишлаб чиқарилган сенсор, ёниш жараёнлари ва автомобиль воситалари чиқинди газлари таркибидан концентрациянинг кенг диапазонида табиий газ миқдорини углеводород оксиди ва водород иштирокида доимий равишда автоматик аниқлашга имкон беради. Шундай қилиб ишлаб чиқилган, табиий газни аниқлашда ишлатиладиган яримўтказгичли сенсорларнинг (ЯЎС-CH₄) асосий метрологик хусусиятлари баҳоланди.

Фойдаланилган адабиётлар

1. Бушмелева К.И., Плюснин И.И., Бушмелев П.Е. Мобильная система диагностического обслуживания и мониторинга газопроводных систем //Фундаментальные исследования. - 2006. - №1. - С. 61 - 63.
2. Sidikova Kh G, Abdurakhmanov I E, Mumunova N I, Kholboev O N., Abdurakhmanov E. Development and research of metrological characteristics of selective thermocatalytic methane (natural gas) sensor //IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 862(2020) 062102 IOP Publishing doi:10.1088/1757-899X/862/6/062102
3. Бушмелева К.И., Плюснин И.И., Увайсов С.У. Анализ методов и средств диагностирования магистральных газопроводов //Контроль. Диагностика. -2010. - №7. - С. 29 - 37.
4. Мирзоев, А.М. Обзор подходов и методов оценки технического состояния линейной части магистральных газопроводов //Электронный науч. журнал «Нефтегазовое дело». - 2012. - № 4. - С. 111-123.
5. Халиков, В.Д. Оценка пожарной опасности транспорта нефтепродуктов в зависимости от площади пролива / В.Д. Халиков, Ф.Ш. Хафизов // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. - 2015. -№ 5. - С. 132-136.
6. Eshkabilova M.E., Abdurakhmanov I. E., Muradova Z, Abdurakhmanov E., Abdurakhmanova Z Development of selective gas sensors using nanomaterials obtained by sol-gel process //Journal of Physics: Conference Series 2388 (2022) p.2-8. 012155 doi:10.1088/1742-6596/2388/1/012155
7. Авдиенко В.В., Белов М.Л. и др. Мониторинг многокомпонентных газовых смесей с помощью лазерного оптико-акустического полигазоанализатора //Журнал прикладной спектроскопии, 1996. Т.63, №5. -С. 755-759.
8. Керимов, М.З. Трубопроводы нефти и газа. М.: Олимп-Бизнес, 2002. -256 с.
9. Макаэлян Э.А. Повышение качества, обеспечение надежности и безопасности магистральных газопроводов для совершенствования эксплуатационной пригодности. М.: Топливо и энергетика, 2001. - 638 с.