

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSC.27.06.2017.К.01.03
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЖИЗЗАХ ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА ИНСТИТУТИ

СУЛТОНОВ МАРАТ МИРЗАЕВИЧ

**ЧИҚИНДИ ВА ТУТУНЛИ ГАЗЛАР ТАРКИБИ МОНИТОРИНГИ УЧУН
АВТОМАТЛАШГАН ТЕРМОКАТАЛИТИК УСУЛЛАРНИ ИШЛАБ
ЧИҚИШ**

02.00.02-Аналитик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2019 йил

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)
Contents of dissertation of doctor science (DSc)

Султонов Марат Мирзаевич

Чиқинди ва тутунли газлар таркиби мониторинги
учун автоматлашган термокаталитик
усулларни ишлаб чиқиш.....3

Султонов Марат Мирзаевич

Разработка автоматических термокаталитических
методов для мониторинга состава
выхлопных и дымовых газов.....30

Sultonov Marat Mirzayevich.

Development of automatic thermocatalytic methods
for monitoring the composition of exhaust and of flue
gases.....55

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works.....56

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.К.01.03
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЖИЗЗАХ ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА ИНСТИТУТИ

СУЛТОНОВ МАРАТ МИРЗАЕВИЧ

**ЧИҚИНДИ ВА ТУТУНЛИ ГАЗЛАР ТАРКИБИ МОНИТОРИНГИ УЧУН
АВТОМАТЛАШГАН ТЕРМОКАТАЛИТИК УСУЛЛАРНИ ИШЛАБ
ЧИҚИШ**

02.00.02-Аналитик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2019 йил

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2017.1.DSc/K4 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Жиззах давлат педагогика институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)). Илмий кенгаш веб-саҳифада (ik-kimyo.nuu.uz) ва «ZiyoNET» Ахборот таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

**Илмий
маслаҳатчи:**

Абдурахманов Эргашбой
кимё фанлари доктори, профессор

**Расмий
оппонентлар:**

Сманова Зулайҳо Асаналиевна
кимё фанлари доктори, профессор
Шабилалов Азад Ахмедович
кимё фанлари доктори, профессор
Гуро Виталий Павлович
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Тошкент кимё-технология институти

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.27.06.2017.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2019 й «___» _____. соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси 4, Тел.: (99871)246-07-88, 277-12-24; факс: (99871) 246-53-21; 246-02-24; e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университети Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№ _____ билан рўйхатга олинган) (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси 4-уй, Тел.: (99871)246-07-88, 277-12-24; факс: (99871) 246-53-21; 246-02-24; e-mail:nauka@nuu.uz).

Диссертация автореферати 2019 й «___» _____ куни тарқатилди
(2019 йил «___» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

Х.Т.Шарипов,
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш раиси к.ф.д., профессор.

Д.А.Гафурова,
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш илмий котиби, к.ф.д.

З. А. Сманова
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси, к.ф.д., профессор.

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда иқтисодиётнинг муҳим тармоқлари ҳисобланган кимё саноати, электроэнергетика ва халқ хўжалигининг барча жабҳаларини жадал ривожланиши натижасида келиб чиқадиган экологик муаммоларни ҳал этиш, айниқса атмосфера ҳавоси мониторингини олиб боришда селектив усуллар ва сезгир сенсорларни қўллаш эҳтиёжи кун сайин ортиб бормоқда. Шунинг учун дунё миқёсида технологик чиқинди ва тутун газлар таркибидан CO, O₂ ва углеводородларни аниқловчи, кичик ўлчамли, ишлаш ресурси катта, тезкор, юқори аниқликдаги газсезгир материаллар асосида сенсорлар ва анализаторлар ишлаб чиқариш муҳим аҳамиятга эгадир.

Жаҳон миқёсида иқтисодиётнинг турли соҳалари, айниқса автотранспорт, энергетика, машинасозлик ва енгил саноатнинг ривожланишида атмосфера ҳавосининг экологик мониторинги учун ишончлилик даражаси юқори, экспресс, арзон газсезгир усулларни ишлаб чиқиш; газсезгир катализаторлар танлаш жараёнининг оптимал шароитларини топиш; замонавий аналитик кимёнинг муҳим муаммоси ҳисобланган CO ва углеводородларни атмосфера ҳавоси, технологик чиқинди ва тутун газлар таркибидан селектив аниқловчи сенсорлар ва автоматик анализаторларнинг янги авлодини яратиш бўйича илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Мамлакатимизда автотранспорт ва янги турдаги кимёвий материаллар ишлаб чиқаришга, саноат корхоналари ҳамда турли конструкцияли печлар ва ички ёнув двигателлари чиқинди газлари таркибини назорат қилувчи импорт ўрнини босувчи газоанализаторлар яратишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Мазкур йўналишда амалга оширилган дастурий чора-тадбирлар асосида, муайян натижаларга, айниқса янгича ёндашувларга асосланган, юқори селектив газсезгир материаллар олишнинг илмий асосларини яратишга эришилди ва ички бозорни импорт ўрнини босувчи CO, O₂ ва углеводородларни селектив аниқловчи газоанализаторлар билан таъминлаш соҳасида тадқиқот ишлари амалга оширилди. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида “маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш, принципиал жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш, шу асосда ички ва ташқи бозорларда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлаш”¹ бўйича муҳим вазифалари белгилаб берилган. Бу борада республикаимизда кимё, экология ва саноатнинг турли соҳаларида кенг қўлланиладиган тутун ва чиқинди газлари таркибидаги углеводородлар, CO ва O₂ миқдорини даврий назорат қилувчи замонавий, ишончли, экспресс, селектив термокаталитик усулларни яратиш ва амалиётга тадбиқ этиш катта аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони.

стратегияси тўғрисида»ги ПФ-4947-сон Фармони, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-2831 сон «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-3983-сон, 2018 йил 12 декабрдаги «Жисмоний ва юридик шахслар мулкнинг кўриқлашни таъминлаш самарадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-4060 сон ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотни республикада фан ва технология ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқотлар Республика фан ва технологиялари ривожланишининг VII. «Кимёвий технология ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи².

Атмосфера ҳавоси, технологик чиқинди ва тутун газлар таркибидан СО ва углеводородни селектив аниқловчи термокаталитик сенсор ва автоматик анализаторларнинг янги авлодини яратишга қаратилган илмий изланишлар дунёнинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасаларида, жумладан: The University of California (АҚШ), Kyoto University, Tokyo Institute of technology (Япония), Institute of New Catalytic Materials Science (Хитой); Department of Applied Physics, Chongqing University (КНР), University of Pittsburgh (АҚШ); Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering (Туркия); Faculty of Mikrobiology and Biotechnology Bangalore (Ҳиндистон); Hunter Institute of Institut (Германия), University of Bucharest (Руминия), Минск давлат университетида (Беларусия); Москва Давлат университети, Россия кимё-технология университети, Санкт-Петербург давлат технология институти, Томск политехника университети (Россия); Самарқанд давлат университетида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

СО ва углеводородни атмосфера ҳавоси таркибидан селектив аниқловчи анализатор яратишга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида куйидаги илмий натижалар олинган, жумладан: церий-цирконий оксиддан иборат қаттиқ эталондан фойдаланишга асосланган кичик ўлчамли кислород сенсори яратилган (The University of California АҚШ); автомобил чиқинди газлари таркибини назорати учун диффузия жараёнидан фойдаланишга асосланган потенциометрик сенсор ишлаб чиқилган (Kyoto University, Tokyo Institute of technology Япония); In_2O_3 нанокристаллари билан легирланган платина нигизида хона температурасида ишловчи юқори сезгир датчик яратилган (Department of Applied Physics, Chongqing University КНР); ишлаш принципи водород ва кислороднинг ўзаро реакциясига асосланган кислородни аниқловчи катализатор олинган (Faculty of Mikrobiology and Biotechnology Bangalore Ҳиндистон); газ аралашмалари таркибидан оксидловчи газларни аниқлашда кимёвий чўктириш ёки металларни чанглатиш орқали олинган церий оксиди асосидаги юпқа пленка ишлатилган резистив датчик ишлаб

²Диссертациянинг мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи www.fundamental-research.ru ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

чиқилган (Institute of New Catalytic Materials Science Хитой); захарли чиқинди газларни аниқлашнинг яримўтказгичли сенсорлари яратилган (Москва Давлат университети Россия).

Дунёда СО ва углеводородни атмосфера ҳавоси, технологик чиқинди ва тутун газлар таркибидан селектив аниқловчи сенсор ва автоматик анализаторларни яратиш бўйича қатор, жумладан, куйидаги устивор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: СО, О₂ ва углеводородларни аниқловчи термокаталитик сенсор сезгир элименти учун юқори эффектив катализаторлар танлаш; сенсор сезгир элименти юзасида чиқинди ва тутунли газ компонентларини оксидланиши шароитларини муқобиллаштириш; саноат корхоналари технологик газлари таркибидан СО, О₂ ва углеводородларни эффектив назорати учун сезгир ва селектив сенсорлар яратиш; чиқинди ва тутун газлар таркибидан СО, О₂ ва углеводородларни ишончлилиги юқори ва экспресс аниқловчи арзон газоанализаторларнинг янги авлодини ишлаб чиқариш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Республикамиз ва хориж олимлари томонидан амалга оширилган кўпгина илмий тадқиқот ишлари СО, О₂ ва углеводородларни аниқлашнинг электрохимий, оптик ва физик усулларига бағишланган.

Хусусан, хорижлик олимлар G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, P. Jasinski, T. Suzuki, H. Anderson, G. Rizzo, S. Galvagno, M. Niederberger, N. Pinna, F. Van, H. Kerp, N. Murayama, W. Shin, I. Matsubara, Sh. Kanzaki, M. Wasberg, Q. Zhon, Y. Tang, E. C. Tehan, F. V. Bright, R. Cannas, S. Spichiger, R. Steiger, U. E. Spichiger-Keller, Y. Rharbi, A. Yekta, M. Winnikлар томонидан чиқинди ва тутун газларининг алоҳида компонентлари назорати учун оптик ва физик-химий усуллар қўлланилган. О.С. Арутюнов, Н.Л. Позен, Е.Н. Тихомеровлар томонидан эса аналитик лабораторияларда ишлатиладиган оптик ва газохроматографик анализ усуллари ишлаб чиқилган ва СО, О₂ ва углеводородларни экспресс таҳлил қилишга қўлланилган.

Республикамизда олиб борилган илмий изланишларда Т.Қ.Хамрақулов, Н.С.Зокиров, А.Насимовларнинг тадқиқотлари атроф-муҳит объектлари назорати учун усул ва сенсорлар яратишга бағишланган бўлиб, жумладан СО ва углеводородларнинг макроконцентрацияларини аниқлаш имконини берадиган ярим ўтказгичли газоанализаторлар ишлаб чиқилган. Технологик чиқинди ва тутун газлар таркибидаги СО, О₂ ва углеводородларни аниқлашнинг универсал, арзон, селектив таъсир қиладиган термокаталитик усулларини ривожлантиришга қаратилган илмий тадқиқот ишларида замонавий талабларга жавоб берадиган янги, юқори эффектив газоанализаторларни ишлаб чиқиш ва аналитик таҳлилларни такомиллаштириш долзарб масала бўлиб қолмоқда.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассаси илмий-тадқиқот режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Самарқанд давлат университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг ОТ-ФЗ-022 рақамли «Захарли ва портловчи газсимон саноат чиқиндиларининг гетероген-каталитик оксидланиш жараёни кинетикаси ва механизмини

ўрганиш» (2007-2011 йй) фундаментал; ИТД-12-07- рақамли «Кимёвий сенсорларнинг янги авлоди учун газсезгир органик-ноорганик наноматериаллар синтез қилишнинг физик-кимёвий асослари ва технологиясини яратиш» (2012-2014 йй.) амалий лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади платина гуруҳи металлари ва металл оксидлари асосида атмосфера ҳавоси, транспорт, технологик жараёнлар чиқинди ва тутунли газлар таркиби мониторинги учун автоматлашган терموкаталитик усулларни ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

СО, О₂ ва углеводород буғларини аниқловчи терموкаталитик сенсор сезгир элементи учун юқори эффектив катализаторлар танлаш;

СО ва углеводородларни ҳаво кислороди билан ўзаро таъсирлашувини ўрганиш ва терموкаталитик сенсор сезгир элементи юзасида чиқинди, тутунли газ компонентларини оксидланиши шароитларини муқобиллаштириш;

стандарт газ аралашмаларини тайёрлаш усулларини ишлаб чиқиш, стандарт газлар ва буғ газларини олиш ва аттестация қилиш;

СО, О₂ ва углеводородларни аниқловчи селектив терموкаталитик сенсорларини тайёрлаш ва уларнинг метрологик тавсифларига турли омиллар таъсирини аниқлаш;

евростандарт талабларига жавоб берадиган, транспорт воситалари чиқинди газлари таркибидан СО, О₂ ва углеводородларни назорат учун импорт ўрнини босувчи газ анализатори ишлаб чиқиш;

СО, О₂ ва углеводородларни аниқловчи автоматик анализаторларнинг метрологик тавсифларига турли омиллар таъсирини аниқлаш ва уларнинг сезувчанлиги, селективлиги ва барқарорлигини ошириш;

ёпиқ экологик тизимлар атмосфера ҳавоси, транспорт, тутун ва технологик чиқинди газлари таркибидан СО, О₂ ва углеводородларни селектив мониторинги учун терموкаталитик усулларни ишлаб чиқиш;

ишлаб чиқилган анализаторларни лаборатория синовларидан ўтказиш ва ишлаб чиқариш шароитларида қўллаш.

Тадқиқотнинг объекти бўлиб кимё, нефть кимёси корхоналари, газ ва бензин қуйиш шохобчаларини атмосфера ҳавоси ҳамда транспорт, технологик тутун ва чиқинди газлари, стандарт газ аралашмалари хизмат қилади.

Тадқиқотнинг предмети СО ва углеводородларни терموкаталитик сенсор катализатори иштирокида оксидланишини аниқлаш ҳамда СО, О₂ ва углеводородларни селектив термокаталитик сенсорларини яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқот усуллари сифатида комплекс физикавий-кимёвий: хроматография, потенциометрик титрлаш, фотоколориметрия, шунингдек, микроскопик ва термокаталитик таҳлил усуллардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

ёнувчи моддаларни табиатан турли каталитик тизимлар иштирокида оксидланиши ҳамда СО, О₂ ва углеводородларни селектив термокаталитик sensori учун каталитик тизимлар таркиби аниқланган;

СО ва углеводородларни аниқлашнинг селективлигини таъминлашнинг таркибида аралашма компонентларига нисбатан фаолликлари турлича бўлган

катализаторлар сақлаган термосезгир (ўлчов ва компенсацияловчи) элементлардан фойдаланишга асосланган усули яратилган;

илк бор тутун газлари таркибидан O_2 ни аниқлашнинг термокаталитик сенсор катализатори юзасида ёнувчан компонентни оксидлашга асосланган термокаталитик усули ишлаб чиқилган;

CO , O_2 ва углеводородларнинг термокаталитик сенсорини метрологик, эс-кплуатацион ва бошқа параметрларига турли омилларнинг таъсири аниқланган; чиқинди ва тутун газлари таркибидан ҳавони ортиқчалик коэффициентини (α) аниқлашнинг термокаталитик газ анализатор «ГА- O_2 »дан фойдаланишга асосланган экспресс усули ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

газ аралашмалари таркибидан CO , O_2 ва углеводородларни концентрациянинг кенг диапазонида селектив ва тезкор аниқловчи термокаталитик сенсорлари ва улар асосида газ анализаторлари ишлаб чиқилган;

селектив термокаталитик сенсорлар лаборатория ва ишлаб чиқариш шароитларида синовдан ўтказилган.

газ аралашмалари таркибидан CO , O_2 ва углеводород буғларини селектив аниқловчи автоматик анализаторлари яратилган;

CO , O_2 ва углеводородларнинг ишлаб чиқилган автоматик газ анализаторлари асосида саноат корхоналари технологик газлари ва транспорт воситалари чиқинди газлари таркибини назорат қилиш учун кўчма асбоблар яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончилиги умумқабул қилинган мезонлар асосида ўтказилган қиёсий таҳлил билан асосланган, олинган натижалар математик статистика усуллари билан қайта ишлаган ва газохроматографик, потенциометрик, фотоколориметрик, микроскопик ва бошқа замонавий тадқиқот усуллари билан таққосланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларнинг илмий аҳамияти CO , O_2 ва углеводородлар термокаталитик сенсорни катализаторларида ёқилғи моддаларининг оксидланиши жараёнларини ҳамда CO ва углеводородларни аниқлашнинг селективлигини таъминлашнинг таркибида аралашма компонентларига нисбатан фаолликлари турлича бўлган катализаторлар сақлаган термосезгир (ўлчов ва компенсацияловчи) элементлардан фойдаланишга асосланган усулини ишлаб чиқиши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти ишлаб чиқилган термокаталитик сенсорлардан фойдаланиб кўп компонентли технологик, тутун, чиқинди газлари ва атмосфера ҳавоси таркибидан CO , O_2 ва углеводородлар мониторинги усуллари ишлаб чиқишга хизмат қилади. Яратилган сенсорлар муҳим ижтимоий, экологик ва иқтисодий муаммоларни ҳал қилишда кенг қўлланилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Саноат чиқинди ва тутунли газлар таркиби мониторинги учун автоматлашган термокаталитик усулларни ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

углеводородларни автоматик аниқловчи термокаталитик газоанализатор «Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖда амалиётга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖнинг 2019 йил 25 январдаги 33/ГК-18-07-сон маълумотномаси). Натижада углеводородларни атмосфера ҳавоси ҳамда саноат чиқинди газлари таркибидан тезкор аниқлаш имконини берган;

СО ни автоматик аниқловчи термокаталитик газоанализатор «Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖда амалиётга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖнинг 2018 йил 7 июндаги 726/ГК-18-07-сон маълумотномаси). Натижада СО ни автоматик аниқловчи газоанализаторнинг янги авлодини реал шароитларда қўллаш имконини берган;

яратилган сенсорлардан Ф-7-06 рақамли «Азот ва фосфор таркибли бирикмаларни тез ёнувчан материаллар ёнишини секинлаштирувчи сифатида қўлланилишининг илмий асосларини тадқиқ қилиш» мавзусидаги фундаментал лойиҳасида СО ва углеводородларни анализда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2018 йил 2 апрелдаги 89-03-1216-сон маълумотномаси). Натижада энгил ёнувчан материалларнинг ёниш жараёнига азот ва фосфор таркибли антипиренларнинг таъсир механизмини кўрсатиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари, жумладан 7 та халқаро, 12 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 43 та илмий иш чоп этилган. Шулардан 1 та монография, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 10 та мақола, жумладан, 7 таси Республика ва 3 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, олти боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 200 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Диссертациянинг кириш қисмида ўтказилган тадқиқотнинг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга тадбиқ этилиши, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

«Атмосфера ҳавоси, чиқинди ва тутун газлари таркибидан кислород, углерод оксиди ва углеводородларни, аниқлаш усуллари ва асбоблари» деб номланган биринчи бобида газли муҳитдан кислород, углерод (II) оксиди ва углеводородларни аниқлаш усуллари таҳлил қилинган. Чиқинди ва тутун

газлар таркибини аниқлашда қўлланиладиган газ анализаторларининг ишлаш принципи, уларнинг асосий тавсифлари, қўлайлик ва камчиликлари кўриб чиқилган. O_2 , CO ва углеводородларни атмосфера ҳавоси ва газларнинг мураккаб технологик аралашмалари таркибидан селектив мониторинги учун сенсор ва анализаторлар яратиш соҳасидаги чет эл ва республикамиз тадқиқотчиларининг ишлари таҳлил қилинган. Адабиётларда келтирилган ишларнинг таҳлили ушбу ишнинг мақсади, вазифаси ва тадқиқот объектини танлашга имкон яратди.

«Углерод (II) оксиди, углеводород буғлари (бензин, пропан-бутан аралашмаси, дизель ёқилғиси) ва кислороднинг селектив терموкаталитик сенсорларини тайёрлашнинг технологик жараёнини ишлаб чиқиш» деб номланган диссертациянинг иккинчи бобида CO ва углеводородларнинг терموкаталитик сенсорлари учун катализаторлар тайёрлаш ва уларни синаш усуллари кўриб чиқилган.

Ўтказилган тажрибаларда ёнувчан газларни оксидлаш жараёнида фаоллиги юқори бўлган Pt, Pd металлари ҳамда Cd, Mo, Zn, Cu, Ni, Mn, Co металлларининг оксидлари ва уларнинг аралашмалари асосида катализаторлар тайёрланган. Катализаторлар ташувчини туз эритмалари билан шимдириш сўнгра ҳаво оқимида шу тузларнинг парчаланиш ҳароратида қуритиш ва парчалаш йўли билан олинган.

Конструктив жиҳатдан ишлаб чиқилган ТКС кўприк схемасига киритилган бир жуфт термосезгир элементлар ва бир жуфт резисторлардан иборат. Ўтказилган тажрибаларда термосезгир элементларни тайёрлаш учун энг муқобил ҳолат диаметри 0,01 мм га тенг бўлган, шиша билан қопланган платина микросимидан фойдаланиш эканлиги аниқланди. Бунда шиша билан қопланган платина микросимидан тайёрланган ички диаметри 0,3 ммга тенг бўлган спиралнинг ўрамалари сони 10-12 тани ташкил этади. CO ва углеводородлар концентрациясини назорат қилувчи ТКСнинг ишлаш принципи аниқланувчи компонентни сенсор термосезгир элементи катализатори юзасида ҳаво кислороди билан оксидланиш жараёнида ажралиб чиқадиган иссиқлик микдорини аниқлашга асосланган. Бунда аналитик сигнал сифатида текшириладиган аралашма таркибидаги аниқланувчи компонент концентрациясига пропорционал ҳосил бўладиган ток кучланиши қийматидан фойдаланилади.

ТКСнинг сезувчанлиги ва барқарорлигидан ташқари, муҳим тавсифларидан бири бўлиб, унинг селективлиги ҳисобланади. Ишда ТКС нинг газ аралашмалари компонентларга нисбатан турлича фаолликга эга бўлган катализаторли газсезгир элементлардан фойдаланишга асосланган H_2 иштирокида CO аниқлаш жараёни селективлигини таъминлаш усули ишлаб чиқилган. Бунда биринчи элементнинг сигнали CO ва H_2 нинг концентрациясига мутаносиб бўлиб, иккинчи элементнинг сигнали эса фақат CO нинг концентрациясига мутаносибдир. Натижада биринчи ва иккинчи элементлар сигналлари айирмаси аниқланаётган компонент CO концентрациясига мутаносиб бўлади.

Газ аралашмаларини (ГА) тайёрлаш методикаси ишлаб чиқилган ва O₂, CO, H₂, CH₄ нинг кенг концентрация диапазолидаги ҳаво билан аралашмалари олинган. Компонентларнинг газ аралашмалари таркибидаги миқдорини аниқлаш натижалари 1-жадвалда келтирилган. Ишда фойдаланилган намунанинг микроконцентрациялари “Аналитприбор” КНПО да ишлаб чиқилган газ аралашмалари генератори (623 ГР-03) ва тоза ҳаво генератори (925 ГЧ-02) ёрдамида тайёр газ аралашмаларини суялтириш орқали олинди.

1-жадвал.

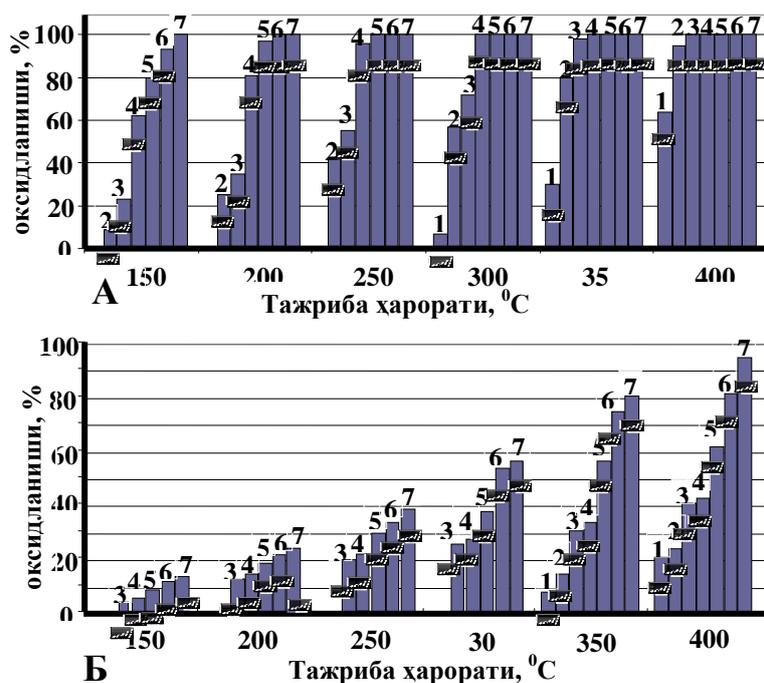
Газларни ҳаво билан аралашмаларининг аттестацияси натижалари (n=5, P=0,95)

ГА таркиби	СО ни ГА таркибидаги миқдори ($\bar{x} \pm \Delta x$), ҳаж.%	S	Sr*10 ²
СО+ҳаво	0,69+0,25	0,021	2,8
СО+ҳаво	13,40+0,106	0,088	0,7
O ₂ + азот	9,91+0,115	0,096	1,1
O ₂ + азот	21,9+0,251	0,209	1,2
H ₂ +ҳаво	1,35+0,037	0,031	2,3
H ₂ +ҳаво	5,56+0,074	0,062	1,1
CH ₄ +ҳаво	1,08+0,25	0,021	1,9
CH ₄ +ҳаво	7,18+0,062	0,052	0,7

Ишлаб чиқилган бензиннинг буғ-газ аралашмаларини (БГА) узлуксиз тайёрловчи динамик дозаторнинг иш принципи ташувчи-газ оқимида маълум массадаги суюқликнинг тўлиқ буғлатишга асосланган. Бу дозатордан фойдаланилган ҳолда суялтирилган газнинг 0,05 дан 3,05% гача; АИ-91 бензинни 0,03 дан 3,35 % гача; дизель ёқилғисини 0,04 дан 3,48 % гача бўлган концентрация диапазолидаги буғ-газ аралашмалари олинган. Ишлаб чиқилган дозатор фойдаланиш учун қулай ва оддий, нефть маҳсулотларининг стандарт буғ-газ аралашмаларини олиш учун ишлатилиши мумкин.

«Углерод (II) оксиди ва углеводородларни (бензин, дизель ёқилғиси ва пропан-бутан аралашмасини) термокаталитик сенсори учун катализаторлар ишлаб чиқиш» деб номланган диссертациянинг учинчи бобида ёқилғи моддаларнинг оксидланиш қонуниятлари ва ТКС сезувчанлигига турли факторларнинг таъсири ўрганилган. Тажрибалар температуранинг 200-450 °С оралиғида олиб борилди. СО ва углеводородларни оксидланишини тажриба ҳарорати ва катализатор таркибига боғлиқлиги 1-А ва 1-Б расмларда кўрсатилган. 1-А расмдан барча тадқиқ этилган катализаторларда (кадмий оксиддан ташқари) 150 °С да СО нинг оксидланиши кузатилади. Булардан катализатор сифатида СО нинг оксидланиш жараёнида энг фаоллари СоО, МnО₂ ва NiO, ўртача фаолликка эга бўлгани CuO ва ZnO, энг кам фаолликка эга бўлгани кадмий оксиди. Ўтказилган тажрибаларда СО ни оксидлаш жараёни учун металл оксидларининг фаоллиги қуйидаги кетма-кетликда: СоО>МnО₂>NiO>CuO>ZnO>CdO ортиб бориши кузатилди. Металл оксидларини бензин буғларини оксидлаш жараёнидаги каталитик фаоллигини ортиб бориши, уларни СО ни оксидлаш жараёнидаги кетма-кетлигига ўхшаш

(1-Б расм). Фақат металл оксидлари асосида тайёрланган катализаторлардан фойдаланиб ишлаб чиқилган ТКСларнинг ишлаш ресурси чиқинди газлари таркиби назоратида турли каталитик заҳарлар таъсирида чекланган. Бундай каталитик заҳарларга нисбатан юқори чидамликни Pt ёки Pd металлари асосида тайёрланган катализаторлар намоён этади. Шунинг учун СО ва углеводородларнинг ТКС лари учун катализатор сифатида Pd ва Pt металлари ва металл оксидларидан иборат аралашмалардан фойдаланиш мақсадга мувофиқдир.



1-расм. Углерод оксиди (II) ва бензин буғларининг оксидланишини тажриба температураси ва катализатор таркибига боғлиқлиги (газ оқими тезлиги 10 л/соат; C_{CO} -2,0 ҳаж.%, $C_{Aи-92}$ - 0,25 ҳаж.%; 1-CdO, 2-MoO₃, 3-ZnO, 4-CuO, 5-NiO, 6-MnO₂, 7-CoO

СО ни оксидланиши жараёнидаги Pd ва металл оксидларидан иборат катализаторларнинг фаоллиги ва селективлигини текшириш бўйича тадқиқотлар H₂ ва углеводородлар иштирокида амалга оширилди. Тажрибалар 100-350 °C ҳарорат оралиғида олиб борилди. Тажрибаларда таркибида (ҳаж.%): CO-3,0; CO₂-8,0; N₂-70,5; NO₂-0,2; SO₂-0,3; H₂O-5,5; CH₄-3,5 ва H₂-1,5 бўлган тутун ва чиқинди газлар таркибига мос келувчи газ аралашмаларидан фойдаланилди. СО ва H₂ нинг оксидланиш жараёнида катализатор фаоллигининг тажриба ҳароратига боғлиқлиги ўрганилган. 200 °C ҳароратда Pd-CdO/Al₂O₃ иштирокида H₂ тўлиқ (100%) оксидланади, СО эса деярли оксидланмайди (жадв.2). Демак термосезгир элементларида турлича фаолликга эга бўлган катализаторлар сақлаган СО ни аниқловчи ТКС ишлаб чиқишда таққослаш (биринчи) термосезгир элементи катализатори сифатида Pd-CdO/Al₂O₃ ни қўллаш мумкин. Ишчи термосезгир элемент катализатори сифатида 200 °C да H₂ ва СО ни 100 % оксидланишини таъминловчи Pd-NiO/Al₂O₃ таркибли катализаторни қўллаш мақсадга мувофиқ.

Ишлаб чиқилган сенсорда биринчи сезгир элементнинг сигнали H₂ концентрациясига мутаносиб бўлиб, иккинчи сезгир элементнинг сигнали эса аралашмадаги H₂ ва СOnинг концентрациясига мутаносиб бўлади. Натижада биринчи ва иккинчи сезгир элементлар сигналларининг фарқи текшириладиган

намунадаги СО концентрациясига мос келади. Махсус тажрибалар натижасида танланган шароитларда (200 °С ва газ аралашмаси тезлиги 10 л/соат) иккала катализатор иштирокида ҳам углеводородлар ҳаво кислороди билан амалда ўзаро таъсирлашмаслиги аниқланди. Ишлаб чиқилган катализаторлар (Pd-CdO/Al₂O₃; Pd-NiO/Al₂O₃) СО ва Н₂ оксидланиши бўйича ўтказилган 1500 соатлик узлуксиз тажрибалар давомида ўзининг бошланғич фаоллигини сақлаб қолди.

2-жадвал

СО, Н₂ ва бензин буғларини оксидланиш жараёнидаги катализаторларнинг турли ҳароратларда фаоллиги (ҳаж. %: СН₄-4,0; АИ-91-0,25; Ссо-3,5).

Тажриба ҳарорати, °С	Компонентни оксидланиши, %																	
	Pd-CdO/Al ₂ O ₃			Pd-NiO /Al ₂ O ₃			Pd-MnO ₂ /Al ₂ O ₃			Pd-ZnO /Al ₂ O ₃			Pd-CuO /Al ₂ O ₃			Pd-CoO/Al ₂ O ₃		
	H ₂	CO	АИ91	H ₂	CO	АИ91	H ₂	CO	АИ91	H ₂	CO	АИ91	H ₂	CO	АИ91	H ₂	CO	АИ91
100	34	-	-	65	60		100	30	3	42	23	4	100	43	6	99	70	16
150	87	-	-	100	91	2	100	45	14	81	44	12	100	76	16	100	95	24
200	100	-	-	100	100	8	100	78	38	100	89	29	100	100	26	100	100	38
250	100	2	-	100	100	17	100	93	56	100	100	35	100	100	37	100	100	56
300	100	33	2	100	100	22	100	100	80	100	100	40	100	100	43	100	100	80
350	100	97	9	100	100	32	100	100	92	100	100	60	100	100	52	100	100	94

Углеводородларни аниқловчи ТКСлар учун катализаторлар танлашда қуйидаги системаларни каталитик тавсифлари ўрганилди: Pt/Al₂O₃, Pd /Al₂O₃, Pt - MnO₂ /Al₂O₃, Pt -CoO/Al₂O₃, Pt- CoO- MnO₂/Al₂O₃, Pt- CoO- NiO /Al₂O₃, Pt- CoO- NiO-MnO₂/Al₂O₃. Катализаторларнинг углеводородни ҳаво кислороди билан оксидлаш жараёнидаги фаоллиги ва барқарорлигини ўрганиш бўйича тажрибалар ҳароратнинг 150-450 °С оралиғида олиб борилди. Тажрибалардан тадқиқ қилинган катализатор иштирокида бензин буғларини тўлиқ оксидланишини таъминлайдиган ҳароратни қуйидаги қийматлари аниқланди: Pt/Al₂O₃-250⁰С; Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃-300⁰С; Pt-CoO/Al₂O₃-350⁰С; Pd/Al₂O₃-350⁰С; Pt-NiO-MnO₂/Al₂O₃-400⁰С; Pt-MnO₂/Al₂O₃-400⁰С; Pt- NiO-CoO-/Al₂O₃ - 450⁰С; Pt-NiO/Al₂O₃-450⁰С ва ундан баланд. Pt-NiO/Al₂O₃ иштирокида танланган шароитларда СО₂ кам миқдорда ҳосил бўлиши бу катализатор иштирокида углеводородни кам оксидланишидан дарак беради. Юқори эффектив термокаталитик сенсорлар учун фаоллиги ва барқарорлиги юқори бўлган селектив катализаторлардан фойдаланиш талаб қилинади.

3-жадвал

Бензин буғларини оксидланишда катализатор барқарорлигини ўрганиш натижалари (ҳарорат 325 °С газ аралашмаларини узатиш тезлиги 10 м/с).

Тажриба да- вомийлиги, соат.	Компонентни оксидланиши, %.								
	Pt/Al ₂ O ₃	Pd/Al ₂ O ₃	Pt-MnO ₂ /Al ₂ O ₃	Pt-NiO/Al ₂ O ₃	Pt-CoO/Al ₂ O ₃	Pt-NiO-MnO ₂	Pt-CoO-MnO ₂	Pt-CoO-NiO	
24	100,0	92,5	78,5	66,0	99,5	79,5	100,0	67,5	
240	100,0	87,0	78,0	65,0	99,0	78,0	99,5	67,5	
480	100,0	88,5	77,5	66,0	99,5	79,0	99,0	66,5	
960	100,0	88,5	76,5	66,0	100,0	79,0	99,5	61,0	

1250	100,0	78,0	71,0	63,0	99,5	63,0	100,0	31,0
1500	100,0	12,0	2,0	-	88,0	21,5	100,0	-

Бензин буғларининг оксидланиш жараёнидаги энг фаол катализаторларнинг барқарорлигини ўрганиш натижалари 3-жадвалда келтирилган. Олинган натижалар тадқиқ қилинган шароитда Pt/Al₂O₃, Pt-CoO/Al₂O₃, Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃ таркибли катализаторлар энг юқори фаоллик ва барқарорликни намоён этишини кўрсатди.

Ушбу катализаторлар иштирокида бензин буғларининг 99,5-100,0 %-лик юқори оксидланиш даражаси ҳароратни 325 °С қийматига мос келади. Мазкур катализаторлар 1500 соатлик узлуксиз тажрибалар давомида ўзининг бошланғич фаоллигини сақлаб қолди.

Углеводородларнинг оксидланиш жараёнидаги барқарорлиги бўйича ўрганилган катализаторларни куйидаги кетма-кетликда жойлаштириш мумкин: Pt/Al₂O₃>Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃>Pt-CoO/Al₂O₃>Pd/Al₂O₃>Pt-NiO-MnO₂/Al₂O₃> Pt-MnO₂/Al₂O₃>Pt-CoO-NiO/Al₂O₃>Pt-NiO/Al₂O₃.

Бензин буғларининг оксидланиш жараёнида каталитик системалар фаоллигини ўрганиш натижалари углеводородларнинг ТКС учун катализатор сифатида Pt/Al₂O₃ ва Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃ дан фойдаланиш мақсадга мувофиқлигини кўрсатди. Шу сабабли барча кейинги тажрибалар Pt/Al₂O₃ ва Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃ иштирокида ўтказилди. Ўрганилган концентрация (10-99%) оралиғида аралашмадаги кислород миқдори бензин буғларининг оксидланишига сезиларли таъсир этмайди. Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃ иштирокида бензиннинг тўлиқ оксидланиши унинг аралашмадаги концентрациясининг 500-1500 млн⁻¹ оралиғида таъминланади. Ҳароратнинг 375-400 °С оралиғида Pt/Al₂O₃, Pt-CoO/Al₂O₃ ва Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃ таркибли катализаторлар иштирокида углеводород буғларининг тўлиқ оксидланиши кузатилади. Танланган катализаторларда углеводороднинг оксидланишини қиёслаш Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃ таркибли катализаторни афзаллигини кўрсатди, чунки ушбу катализатор иштирокида бензин буғларининг тўлиқ оксидланиши ҳароратнинг 300 °С қийматига мос келади. Шу сабабли кейинги тадқиқотларда бензин буғларини аниқловчи ТКС ишчи термосезгир элементи катализатори сифатида Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃ қўлланилди. Селектив ТКС нинг таққослаш элементи катализатори сифатида Pt-NiO/Al₂O₃ ни қўллаш мумкин. Углеводородлар иштирокида мазкур катализатор юзасида Н₂ ва СО ни тўлиқ (100%) оксидланиши таъминланади.

Углеводородларнинг селектив ТКСининг ишчи ва таққослаш термосезгир элементлари учун юқори самарали катализаторлар ва оксидланиш жараёнининг муқобил шароитлари танланди. Углеводород концентрациясининг 500-1500 млн⁻¹ диапазонидаги оксидланиш жараёнининг муқобил кўрсаткичлари ҳароратнинг 275-350 °С, катализатор юзасига юбориладиган газ оқими тезлигининг 15 л/соат қийматига мос келиши аниқланди.

Ўтказилган тажрибаларда СО ни ТКС катализатори юзасида оксидланиш жараёни кинетик қонуниятлари ва механизми текширилди. Pd-NiO/Al₂O₃ таркибли катализатор иштирокида СО нинг оксидланишига бошланғич газ оқими тезлигининг таъсири оқим тезлигининг 0,25-2,00 см/с диапазонида

ўрганилди. Тадқиқотлар ҳароратнинг 50-75⁰С оралиғида олиб борилди. Тажрибаларда ҳароратнинг ўрганилган диапазонида газ оқими тезлигининг 0,25 дан 1,00 см/с гача ортиши билан СО нинг оксидланишини ортиши кузатилди. Газ оқими тезлигининг кейинги 2,0 см/с гача ортиши СО нинг оксидланишига таъсир кўрсатмайди. Демак газ оқими тезлигининг 0,25-1,0 см/с интервалида СО ни оксидланиши диффузион областда боради. Газ оқими тезлигининг 1,0 см/с ва ундан юқори қийматларида ташқи диффузион тормозланиш кузатилмайди.

Катализатор донаси ўлчамининг СО ни карбонат ангидридига айланиш тезлигига таъсири гранулаларнинг 0,1-0,5 мм дан 1,0-1,5мм гача бўлган оралиғида текширилди. Ушбу тажрибалар 75 ⁰С ҳароратда, СОнинг парциал босими 0,02 атм, кислородники 0,20 атм, (қолгани азот) ва газ оқими тезлигининг 1,00 см/с га тенг қийматларида олиб борилди. Олинган натижалар катализатор ўлчамининг 0,1-0,5 дан 1,0-1,5 мм гача ўзгариши СО нинг оксидланиш даражасига сезиларли таъсир этмаслигини кўрсатди (жадвал 4). Ўтказилган тажрибалар газ оқими тезлигининг 1,0 см/с дан юқори қийматларида ва катализатор доналари ўлчамининг 0,1 дан 1,5 мм гача бўлган диапазонида, СО ни Pd-NiO/Al₂O₃ таркибли катализатор иштирокида оксидланиши кинетик соҳада боришини тасдиқлайди.

4-жадвал

Катализатор донаси ўлчамининг СО ни СО₂ га айланиш тезлигига таъсири
(P_{СО} = 0,02 атм, P_{УМУМ} = 1 атм)

т/р	Катализатор донаси ўлчами, мм	СО ни СО ₂ га айланиш даражаси (x±Δx), %
1	0,1-0,5	67,7± 0,5
2	0,5-1,0	68,0± 0,5
3	1,0-1,5	67,0± 0,5

Бошланғич моддалар парциал босимининг СО ни Pd-NiO/Al₂O₃ таркибли катализатор иштирокида оксидланиш жараёни кинетикасига таъсири, реакцияни кинетик соҳада боришини таъминловчи шароитларда ўрганилди.

Тажрибалар 50-75 ⁰С да, кислороднинг парциал босими 0,2 атм. ва СО нинг юбориш тезлигини 2,0 моль/кг кат.соат қийматларида ўтказилди. СО нинг парциал босими 0,01-0,04 атм. оралиғида ўзгартирилди. Ҳароратнинг ўрганилган диапазонида СО ни парциал босимини 0,01атм. дан 0,04 атм. гача ортиши унинг кислород билан оксидланишини камайишига олиб келади. Олинган натижалар СО нинг оксидланишига унинг парциал босимини таъсирини янада кенгрок диапазонда ўрганишни талаб этади. Ушбу тадқиқотлар газ оқими тезлигининг ўзгармас 2,0 моль/кг кат.соат қийматида ва ҳароратни 50-75 ⁰С интервалида олиб борилди. Тажрибаларда СО нинг парциал босими 0,001 атм. дан 0,010 атм. оралиғида ўзгартирилди. Тажриба натижалари 5- жадвалда келтирилган.

Келтирилган натижалардан СО ни СО₂ га айланиш даражасини унинг парциал босимига боғлиқлиги босимни 0,001 атм. дан 0,010 атм. оралиғида максимум орқали ўтишини кўрамиз. Ўрганилган шароитларда О₂ ни парциал

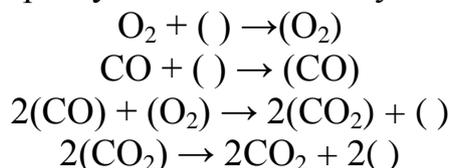
босимини ўзгариши СО ни сенсор сезгир элементи юзасида оксидланиш тезлигига таъсир кўрсатмайди. Карбонат ангидридини СО нинг оксидланишига таъсири 50 °С ҳароратда, газ оқими тезлигини 0,5-2,5 моль/кг кат. соат интервалида ва кислороднинг парциал босими 0,2 атм. га тенг қийматларида ўрганилди. Реакция зонасига карбонат ангидридининг (0,05 атм) киритилиши ўрганилган шароитларда СО ни сенсор сезгир элементи катализатори юзасида оксидланиш даражасини камайишига олиб келади.

5-жадвал

СО ни парциал босимини СО₂ га айланиш даражасига боғлиқлиги

т/р	СО ни парциал босими, атм	СО ни СО ₂ га айланиш даражаси, %	
		50 °С	75 °С
1	0,001	36,5	48,5
2	0,003	47,4	64,0
3	0,005	44,0	65,5
4	0,007	40,6	62,1
5	0,010	35,0	55,8

Тажрибалардан олинган натижалар ва адабиётларда келтирилган маълумотлар СО нинг термокаталитик сенсор катализатори юзасида ҳаво кислороди билан таъсирлашиб СО₂ ҳосил қилиш жараёни механизми бир неча босқичларда амалга ошишини кўрсатади. Ҳозирги кунда СО нинг кислород билан таъсирлашиш механизмига турлича қарашлар мавжуд. Улардан эҳтимоллиги юқори бўлгани - термокаталитик сенсор катализаторининг юзасига адсорбirlанган СО ва О₂ ўртасида борадиган реакция туфайли СО₂ ни ҳосил бўлиш механизмидир. Ушбу механизм буйича СО₂ ни СО ва О₂ дан ҳосил бўлиши қуйидаги босқичларни ўз ичига олиши мумкин:



Бу ерда: () – металл оксиди юзасидаги фаол марказлар. Схема реагентларни катализатор юзасида адсорбцияси, уларнинг бу юзада таъсирлашуви ва реакция маҳсулотларини десорбциясини ифодалайди. Таъкидлаш жоизки, СО₂ етарлича даражада СО ни оксидланиш тезлигини пасайтиради. Шу муносабат билан тахмин қилиш мумкинки, СО ни оксидланиш кинетикаси танланган катализатор иштирокида қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$W = k K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} / (1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2})^n$$

Бу ерда: $n > 1$, k – реакция тезлиги константаси; $K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}$ – СО нинг адсорбцион коэффиценти ва парциал босими; $K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}$ – СО₂ адсорбцион коэффиценти ва парциал босими;

«Чиқинди ва тутун газлар таркибидан углерод (II) оксиди ва углеводород бугларини назорати учун селектив термокаталитик сенсорлар ишлаб чиқиш» деб номланган тўртинчи бобда ТКС ларнинг метрологик тавсифи ўрганилган ва газ аралашмалари таркибидан СО ва углеводородларни аниқлашнинг муқобил шароитлари аниқланган.

Аниқланган катализаторлар ва муқобил шароитлардан фойдаланиб СО ни аниқловчи термокаталитик сенсор (ТКС-СО) ишлаб чиқилди. Синовлар чиқинди, тутун ва технологик газлар таркибидаги СО миқдорини назорат қилишда қўлланиладиган ТКС-СО намуналарида ўтказилди. Сенсорларни синовдан ўтказиш дастурига унинг динамик ва градуировка тавсифи ҳамда селективлиги ва барқарорлигини аниқлаши билан боғлиқ бўлган махсус тажрибалар киритилди. Тажрибалар одатий ва эксплуатацион режимда газларнинг стандарт аралашмаларида олиб борилди. Сенсор сигналини унга бериладиган ток кучланиши қийматига боғлиқлигини ўрганиш натижалари б- жадвалда келтирилган.

6-жадвал

Сенсор сигналини унга бериладиган ток кучланишига боғлиқлиги
($C_{CO}=2,5$ ҳаж.%, $n=5$, $P=0,95$)

Ток кучланиши, В	Сенсор сигнали, мВ		
	$x \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$
1,5	12,6±0,4	0,21	2,2
1,8	29,7±0,6	0,32	1,1
2,0	44,4±0,5	0,40	1,1
2,2	38,5±0,6	0,21	0,9
2,4	33,1±0,5	0,40	1,4
2,5	25,4±0,5	0,30	1,3

Сенсорнинг энг юқори сигнали (44,4мВ) унга бериладиган токнинг 2,0 В га тенг бўлган қийматида кузатилди. Шу сабабли барча кейинги тажрибалар кучланишнинг шу қийматида олиб борилди. ТКС динамик тавсифларини аниқлаш натижасига кўра ишлаб чиқилган сенсорлар сигналини бошланғич 10% қийматига эришиш вақти ($t_{0,1}$) 1-2 с, 65 % қийматига эришиш вақти ($t_{0,65}$)-5с, 90 % қийматига эришиш вақти ($t_{0,9}$) -7 секундга тенг келади ва ўлчашнинг тўлиқ вақти (t_n)-9с ни ташкил этади. Бу ишлаб чиқилган сенсорларни СО ни экспресс аниқланишда қўллаш имконини тасдиқлайди.

Сенсор сигналини концентрацияга боғлиқлиги СО ни аралашмадаги 0,1-10,0 ҳаж.% оралиғида ўрганилди. Концентрациянинг ўрганилган диапазонда ТКС–СО сигналнинг СО нинг аралашмадаги миқдорига боғлиқлиги тўғри чизиқли тавсифга эга (7-жадвал).

7-жадвал

ТКС-СО сигнал қийматини аралашмадаги СО қийматига боғлиқлиги
($n=5$; $P=0,95$)

т/р	СО нинг аналашмадаги концентрацияси, ҳаж. %	Сенсор сигнали, мВ		
		$x \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$
1	0,1	2,2±0,1	0,08	3,6
2	1,0	22,2±0,2	0,16	0,7
4	3,0	66,6±0,4	0,32	0,5
5	6,0	133,2±0,8	0,64	0,5
7	10,0	222,5±0,8	0,64	0,3

Сенсор сигнали барқарорлигини текшириш ТКСни 3000 соатлик узлуксиз тажриба жараёнида амалга оширилди ва текширилган вақт давомида сенсор сигналини барқарор сақланиши аниқланди. Сигналнинг 3000 соатлик тажриба оралиғидаги ўзгариши (Δt_g) 1,5% га тенг. Ишлаб чиқилган сенсорнинг СО ни аниқлаш жараёнидаги селективлиги аралашмадаги H_2 , бензин буғлари, CH_4 , H_2O ва CO_2 иштирокида текширилди (жадв. 8).

8-жадвал.

СО ни аниқлаш жараёнидаги ТКС-СО нинг селективлиги ($n = 5$; $P = 0,95$)

Аралашма таркиби, ҳаж.%.	СО нинг аниқланган миқдори ҳаж.%		
	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	$Sr * 10^2$
СО(1,60)+ CH_4 (2,00)+ ҳаво (қолгани)	1,62±0,02	0,02	1,0
СО(1,60)+бенз(2,00)+ ҳаво (қолгани)	1,61±0,03	0,02	1,5
СО(1,60)+ H_2O (2,00)+ ҳаво (қолгани)	1,63±0,01	0,01	0,5
СО(1,60)+ CO_2 (2,00)+ ҳаво (қолгани)	1,62±0,02	0,02	1,0

Ишлаб чиқилган сенсор СО ини кўп компонентли газ-ҳаво аралашмалари таркибидан селектив аниқлашга имкон беради. Олиб борилган тадқиқотлар ишлаб чиқилган сенсор СО ни концентрациянинг кенг диапазонида тутун ва чиқинди газлар таркибидан узлуксиз селектив назорат қилиш имконини тасдиқлайди ва бундай сенсорни чиқинди газлар таркибидан СО ни узлуксиз аниқловчи автоматик газ анализаторлари таркибида ишлатиш мумкин.

Термокаталитик сенсорлар ва газ анализаторлар углеводород буғларини (хусусан бензин буғларини) назорат қилишда кенг қўлланилувчи ускуналар бўлиб ҳисобланади. Ушбу ишда ўтказилган тадқиқотлар асосида яратилган углеводородларни аниқловчи селектив термокаталитик сенсор (ТКС- C_nH_m) ишчи ва таққослаш термосезгир элементларидан иборат. Углеводородларнинг ҳаво кислороди билан оксидланиш жараёнида сенсорнинг таққослаш элементи катализаторининг фаоллиги ўлчов термосезгир элементи катализатори фаоллигига нисбатан паст бўлганлиги сабабли унинг юзасида фақат H_2 ва СО оксидланади. Шу сабабли ТКС- C_nH_m нинг ишчи термосезгир элементининг сигнали аралашмадаги H_2 , СО ва углеводородлар концентрациясига, таққослаш сезгир элементи сигнали эса H_2 ва СО концентрациясига мутаносиб бўлиб, ишчи ва таққослаш элементлари сигналлари фарқи аралашмадаги углеводородлар концентрациясига мос келади.

Тутун ва автотранспорт чиқинди газларининг асосий компонентлари H_2 , СО и углеводородлардан иборат бўлганлиги сабабли ТКС- C_nH_m нинг селективлигини таъминлаш бўйича тажрибалар H_2 ва СО иштирокида ўтказилди. Ўтказилган тадқиқотлар давомида углеводородларни селектив термокаталитик сенсорининг конструкцияси ва асосий кўрсаткичлари ишлаб чиқилганидан кейин унинг тажрибавий намуналари (ТКС- C_nH_m) тайёрланди. ТКС- C_nH_m нинг синов режаси ўз ичига тўлиқ ҳажмдаги назорат ва махсус синовларни қамраб олади. Сигнал қийматига сенсорга бериладиган кучланишнинг таъсири 1,5-3,5 В диапозонида текширилди. Тажрибалар бензин буғлари ва дизель ёқилғи концентрациясининг 2000 млн⁻¹ га тенг қийматларида олиб борилди. Тажриба натижаларидан ТКС- C_nH_m учун энг муқобил кучланиш

қиймати 3,0 В га мос келиши аниқланди. Кучланишнинг аниқланган муқобил қийматидан ортиши ёки пасайиши сигнални камайишига олиб келади.

Қўлланилиш соҳаларидан келиб чиқиб, ТКС-С_nН_m нинг динамик тафсифлари юқори кўрсаткичларга эга бўлиши талаб этилади. 9- жадвалдан ишлаб чиқилган сенсор ТКС-С_nН_m нинг сигналини максимал қийматига етишиш вақти 9-10 секундни ташкил этишини кўрамиз. Бу эса уни мураккаб аралашмалар таркибидан углеводородларни экспресс назоратида қўллашга имкон беради.

9-жадвал

Углеводородларни аниқловчи ТКС-С_nН_m нинг динамик кўрсаткичлари*

ПБА - 2,5 об. %.				АИ-92 1500 млн ⁻¹				Диз. ёқилғиси 2500 млн ⁻¹			
t _{0,1}	t _{0,65}	t _{0,9}	t _p	t _{0,1}	t _{0,65}	t _{0,9}	t _p	t _{0,1}	t _{0,65}	t _{0,9}	t _p
1	5	7	9	1	5	7	9	1	5	7	9
1	6	8	9	1	6	8	9	1	6	8	9
2	5	7	9	2	5	7	9	2	6	8	10

*(t_{0,1}) сигнални бошланғич 10% қийматига, (t_{0,65})- 65 % га, (t_{0,9}) 90 % га эришиш вақти, (t_n)- ўлчашнинг тўлиқ вақти.

10-жадвал

ТКС-С_nН_m сигналининг углеводород концентрациясига боғлиқлиги
(n=5; P=0,95)

C _{АИ-92} , мг/м ³	Сенсор сигнали, мВ		C _{диз.ёқил.} , мг/м ³	Сенсор сигнали, мВ	
	x±Δx	Sr10 ²		x±Δx	Sr10 ²
250	9,0±0,1	0,9	250	8,7±0,2	1,8
500	18,6±0,3	1,3	500	18,5±0,3	1,3
1000	36,0±0,2	0,4	1000	35,3±0,5	1,1
3000	108,5±1,0	0,7	3000	105,5±0,9	0,7
5000	180,2±1,7	0,8	5000	175,7±1,9	0,9

ТКС-С_nН_m нинг сигнал қийматини концентрацияга боғлиқлик тавсифини аниқлаш натижалари 10-жадвалда келтирилган.

Жадвалдан ўрганилган концентрация оралиғида сенсор сигналининг углеводород концентрациясига боғлиқлиги тўғри чизикли тавсифга эга эканлигини кўрамиз. ТКС-С_nН_m сигнали барқарорлигини ўзгариши 3000 соатлик узлуксиз тажрибалар давомида таркибида 3,0 ҳаж. % ПБА, 2500 млн⁻¹ бензин ва дизель ёқилғиси бўлган аралашмалар мисолида текширилди. Олинган натижалар ўтказилган тажрибалар давомида сенсор сигналини барқарор ҳолатда сақланиб қолишини кўрсатди. Чикинди газлар таркибида углеводороддан ташқари, бир қатор ёнадиган ва ёнмайдиган моддалар мавжуд. Газ аралашмаларида мавжуд бўлган ёнмайдиган компонентлар (Н₂О, СО₂ ва бошқалар) таъсири углеводородларни аниқлаш жараёнида уларнинг кимёвий хоссаларидан келиб чиққан ҳолда ҳисобга олинмайди. Шу сабабли ТКС-С_nН_m нинг селективлиги тутун ва чикинди газлари таркибида углеводородлар билан бирга мавжуд бўладиган СО ва Н₂ иштирокида аниқланди. Тажрибалар нормал шароитда таркибида 2000 млн⁻¹ бензин ва дизель ёқилғи буғлари ҳамда 2,80 ҳаж.% СО ва Н₂ бўлган стандарт аралашмаларда ўтказилди. Олинган

натижалар, ишлаб чиқилган сенсорлар СО ва Н₂ иштирокида газ аралашмаси таркибидан бензин ва дизель ёқилғиси буғларини селектив аниқлашини кўрсатди. Қўшимча компонентлар ҳисобига юзага келувчи сенсорнинг хатоси 1,5% дан ошмайди.

Концентрациянинг кенг диапазонида тутун, чиқинди ва технологик газлар таркибидан СО ва углеводородларни термокаталитик усулга асосланган селектив аниқлаш методикаси ва сенсорлари (ТКС-СО ва ТКС-С_n Н_m) ишлаб чиқилган. Ишлаб чиқилган сенсорлар кичик ўлчамли, ишлатишда ва тайёрлашда оддий, экспреслиги юқори бўлган ҳолда ўзининг аниқлиги ва олинадиган натижаларининг такрорланувчанлиги билан мавжуд аналогларидан қолишмайди. Ушбу сенсорлар автоматик газ анализаторлари ва сигнализаторлари таркибида қўлланилиши мумкин.

Диссертациянинг «**Чиқинди ва тутун газлари таркибидан кислород миқдорини назорат қилувчи термокаталитик датчиклар ишлаб чиқиш**» деб номланган бешинчи бобда кислородни термокаталитик датчигини ишлаб чиқиш ва унинг метрологик тавсифини аниқлаш натижалари келтирилган. Таклиф этилган датчик текшириладиган газнинг ёнувчи модда буғлари билан аралашмасини тайёрлаш блоки ва ТКСдан иборат. ТКД-О₂ да ёнувчи модда сифатида изо-октандан (ёки этанолдан) фойдаланилади. Унинг ишлаш принципи реакцион камерада ёнувчи моддани аралашмадаги кислородга нисбатан ортиқчаллигини таъминлашга асосланган. Аралашмада мавжуд бўлган кислород ёнувчи модданинг термосезгир элемент катализатори юзасида оксидланишини таъминлайди. Натижада термосезгир элемент юзасидаги температура қиймати аралашмадаги кислород миқдори билан белгиланади. Ишлаб чиқилган ТКД-О₂ термосезгир элементининг катализатори сифатида 0,3% Pt/Al₂O₃ дан фойдаланилди. Тажрибаларда аралашмадаги О₂ концентрациясининг 0,1-20,0 ҳаж. % диапазонида изо-октаннинг оксидланиш жараёни стехиометрик тенгласига кўра углеводородни кислородга нисбатан ортиқча миқдорини таъминлаш учун реакцион камерага бериладиган температуранинг 25 °С га тенг қиймати етарли бўлиши аниқланди. ТКД-О₂ нинг кислородни 0,1-20,0 ҳаж.% концентрациясига мос келувчи сигнали 1,87 - 379,74 мВга тенг бўлиб, бу боғланиш ўрганилган диапазонда тўғри чизиқли тавсифга эга. Ёнувчи компонент сифатида этанолдан фойдаланилган ҳолатда ҳам худди шундай сигнални концентрацияга тўғри чизиқли боғланиши кузатилади. Демак, изо-октанни этанолга алмаштирилиши ТКД-О₂ сигналини кескин ўзгаришига сабаб бўлмайди. Изо-октанни этанолга алмаштирилиши ТКД-О₂ нинг ишлаш ресурсини оширилишига олиб келди. Бу ўз навбатида анализаторнинг ресурсини ҳам оширади. Сигнал қийматини сенсорга бериладиган ток кучланишига боғлиқлиги кучланишнинг 1,0-3,0 В оралиғида текширилди. Тажрибалардан 0,5 % Pt/Al₂O₃ таркибли катализатордан фойдаланиб тайёрланган сенсорнинг берилган ўзгармас концентрацияга мос келувчи максимал сигнал қиймати кучланишнинг 2,1 В га тўғри келиши аниқланди. О₂ концентрациясининг 0,1- 25,0 ҳаж. % диапазонида сенсор сигналининг концентрацияга боғлиқлиги тўғри чизиқли тавсифга эга. Тадқиқотларда берилган ўзгармас концентрацияга мос келувчи сенсор сигналини максимал

қийматигача ортиб бориш динамикаси аниқланди. Бунга кўра ТКС-О₂ сигналини бошланғич 10 % қийматига эришиш вақти ($t_{0,1}$) -6 с, 65 % қийматига эришиш вақти ($t_{0,65}$)-12с га, 90 % қийматига эришиш вақти ($t_{0,9}$) -19 с га тенг келади. Ўлчашнинг тўлиқ вақти (t_n) -24 секундга тенг. ТҚД-О₂ сигналининг барқарорлиги 5000 соатлик тажрибалар давомида аниқланди. Тажриба натижалари 11-жадвалда келтирилган.

11-жадвал

ТҚД-О₂ ни кислородни аниқлаш жараёнидаги барқарорлиги
($n=5, P=0,95; C_{O_2}=1,0$ хаж.%).

Вақт, соат	Сенсор сигнали ($\bar{x} \pm \Delta x$), мВ		
	№ 1	№ 2	№ 3
1	22,4±0,1	22,0±0,4	27,1±0,1
240	22,5±0,2	22,7±0,2	27,1±0,2
1000	22,5±0,2	22,5±0,3	27,2±0,2
3000	22,8±0,3	22,4±0,2	27,5±0,2
5000	21,9±0,3	22,6±0,2	27,0±0,4

Сенсорнинг сигнали бутун тажриба давомида ўзгармасдан сақланиб қолди. Сигнални белгиланган вақт давомида ўзгариши, унинг қийматини максимал четланиши кўйидаги тенглама билан аниқланди:

$$\Delta t_q = (U_{\max} - U_{\min}) * 100 / U_{\text{шк}} \quad (1)$$

Бунда Δt_q -сигнални белгиланган вақт чегарасида ўзгариши; U_{\max} ва U_{\min} -сигнални максимал ва минимал четланиши. $U_{\text{шк}}$ - асбобни шкаласи (КСП - 4 учун бу қиймат 0-50 мВ). Тажрибалардан белгиланган вақт диапазонида Δt_q нинг қиймати 2,2 % га тенг бўлди.

Ишлаб чиқилган сенсор кислородни иситиш қурулмалари чиқинди газлари таркибидан СН₄, СО, Н₂, N₂, Н₂О ва СО₂ иштирокида селектив аниқлайди. Қўшимча компонентлар таъсирида юзага келувчи сенсорнинг хато қиймати 2,5% дан ортмаган ҳолда шу типдаги асбобларга тегишли давлат стандартлари томонидан қуйиладиган талабларга тўлиқ жавоб беради.

«Чиқинди ва тутун газлари таркибидан кислород, углерод (II) оксиди ва углеводородларни (ПБА, бензин ва дизель ёқилғиси) мониторинги учун автоматик газ анализаторлар ишлаб чиқиш» деб номланган олтинчи бобда чиқинди ва тутун газлари таркибини назорат қилувчи газ анализаторларни ишлаб чиқиш ва уларнинг метрологик тавсифларини аниқлаш натижалари келтирилган.

Кислородни газ муҳитида назорати муаммоси унинг технологик жараёнларда кенг ишлатилиши ва ҳаёт фаолиятидаги муҳим ўрни билан боғлиқ. Тезкор ТҚД-О₂ асосида ўзининг мавжуд аналогларидан қолишмайдиган кислородни аниқлаш методикаси ва газ анализатори (ГА-О₂) ишлаб чиқилди. Ҳал этиладиган мақсадга мувофиқ анализаторнинг аниқлаш диапазони 0-1000 мг/м³ ва 0-25,0 хаж. % га тенг. ГА-О₂ ни ўлчаш диапазони ва асосий хато қиймати стандарт газ аралашмалари ёрдамида ўрганилди. Аниқлаш диапазони 0-1000 мг/м³ ва 0-25,0 хаж. % га тенг бўлган анализаторларнинг муқобил шароитлардаги келтирилган асосий хато қийматлари тегишлича 0,40 ва 0,88 %

га тенг. Температурни -10 - +50 °С интервалда ўзгариши натижасида юзага келган қўшимча хато 0,1% дан ортмайди ва асбобни асосий хато қийматидан анча кичик. ГА-О₂ ни сигналига атмосфера босимининг таъсири 600-900 мм см.уст. оралиғида текширилди. Босимнинг ўрганилган диапазонда ўзгаришидан келиб чиқадиган хато қиймати 1,0 % дан ортмайди ва асосий хато қийматидан кичик. Намликни асбобнинг кўрсатиш натижалари хатосига таъсири нормал шароитларда 95 % гача намланган ва куруқ газ аралашмалари таъсирида юзага келувчи хатолар фарқи сифатида аниқланди. ГА-О₂ ни намликни текширилган диапазонда ўзгариши натижасида юзага келувчи қўшимча хатоси 1,0 %.

Анализаторнинг текширилган барча факторларнинг ўзгариши натижасида юзага келувчи қўшимча хатолар йиғиндиси қуйидаги тенглама билан баҳоланди:

$$\gamma_s = \sqrt{(\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 + \gamma_4^2 + \gamma_5^2 + \gamma_6^2 + \dots)} \quad (2),$$

Бунда γ_1^2, γ_2^2 -турли факторларнинг ўзгариши натижасида юзага келувчи хатолар қиймати. ГА-О₂нинг ҳарорат, намлик ва босимнинг ўзгаришидан юзага келувчи хатолар йиғиндиси ±1,45 % га тенг бўлиб, бу қиймат тегишли давлат стандартлари талабларини қониқтиради. Таклиф этилган ТКД-О₂ негизда ишлаб чиқилган анализатор «ГА-О₂» юқори сезгирлиги, ўлчаш натижаларининг аниқлиги, кичик ўлчамлилиги ва кам энергиядан фойдаланиши билан тавсифланади.

12-жадвал

«ГА-О₂»ни реал ишлаб чиқариш шароитларида текшириш натижалари

Анализ рақами	Тутун газ таркибидаги кислород, ҳаж.%		
	«ГА-О ₂ » ни кўрсатиши	«МН5106» ни кўрсатиши	Кимёвий анализ натижаси
1	2,4±0,1	2,41±0,04	2,5±0,1
2	2,8±0,1	2,82±0,08	2,9±0,2
3	4,2±0,2	4,14±0,23	4,2±0,2
4	5,3±0,2	5,39±0,25	5,5±0,3

Ҳавонинг ортиқлик коэффициенти (α) турли конструкцияли печлардаги ҳар қандай ёниш жараёни учун муҳим омил ҳисобланади. α нинг қиймати ёниш жараёни учун 1,05-1,20 га тенг. α ни муқобил қийматидан пасайиши газни тўлиқ ёнмаслигига, муқобил қийматидан юқори бўлиши эса ортиқча ҳаво билан иссиқликни чиқиб кетишига сабаб бўлади. α ни қиймати амалда чиқинди газ таркибидан кислород миқдорини аниқлаш орқали аниқланади. «ГА-О₂» нинг реал шароитларда текшириш Жиззах иссиқлик таъминот корхонасида олиб борилди. Ўтказилган тадқиқотларда ишлаб чиқилган газ анализатор ёрдамида олинган натижалар билан МН-5106 типдаги газ анализатори ва кимёвий таҳлил натижалари ўзаро мос эканлиги кузатилди (жадв. 12).

13-жадвал

Кислород миқдорини турли усулларда аниқлаш натижалари (n=5; P=0,95).

Аралашмада ги	О ₂ аниқланган миқдори ҳаж.%		
	Термокаталитик	Газохроматографик	Кимёвий усулда

O ₂ миқдори, ҳаж. %.	усулда (ГА-O ₂)		усулда (Кристалл-2000)		(ВТИ)	
	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr*10 ²	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr*10 ²	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr*10 ²
0,5	0,51±0,02	3,4	0,49±0,01	1,6	0,6±0,02	2,7
5,0	4,94±0,05	0,8	5,02±0,05	0,8	4,9±0,07	1,2
20,0	19,94±0,14	0,6	20,02±0,12	0,5	20,1±0,16	0,6

12-жадвалда келтирилган натижаларни мутаносиблиги ГА-O₂ ни тутун газлари таҳлилида қўллаш имкониятларини тасдиқлайди. ГА-O₂ ёрдамида кислород миқдорини аниқлаш методикасининг аниқлик ва тўғрилигини текшириш мақсадида стандарт газ аралашмаларини турли методлар ёрдамида параллел таҳлиллари ўтказилди (жадв.13).

Жадвалда келтирилган натижалардан «ГА-O₂» анализаторини тезкорлиги, кичик ўлчамлилиги, ишлатишдаги оддийлиги, ёниш жараёнининг назорати ва бошқарувини автоматлаштириш имкониятига эга бўлиши билан бирга, тўғрилиги ва аниқлиги бўйича ўз аналогларидан қолишмаслигини кўрамиз.

Ўтказилган тадқиқотлар натижасида кислородни чиқинди ва тутун газлари таркибидан аниқлашнинг термокаталитик усули ва унинг асосида автоматик газ анализатори ишлаб чиқилди.

Селектив ТКС-CO асосида CO ни 0-250 мг/м³ ва 0-4,0 ҳаж. % диапазонларида аниқловчи газанализатор «АГ-CO» яратилди. «АГ-CO» ёрдамида концентрациянинг кенг диапазонида CO ни аниқлаш жараёнининг асосий ва қўшимча хато қийматлари текширилди.

Анализаторнинг ўлчаш диапазони ва асосий хато қийматини аниқлаш натижалари 14-жадвалда келтирилган. Жадвалда келтирилган натижалар асосида аниқланган анализаторни асосий келтирилган хато қиймати 0,7 % га тенг.

14-жадвал

Углерод оксидини газанализатор АГ-CO ёрдамида аниқлаш натижалари (n=5, P=0,95)

Киририлган CO, ҳаж. %	Аниқланган CO, x±Δx, ҳаж. %	S	Sr*10 ²	Асосий келтирилган хато, Y %
0,44	0,47±0,02	0,016	3,1	0,7
1,64	1,62±0,06	0,048	2,9	0,6
2,86	2,83±0,09	0,070	2,3	0,7
4,00	3,95±0,11	0,085	2,1	0,7

Ҳарорат таъсирида юзага келувчи «АГ-CO» нинг хатосини аниқлаш натижалари 15-жадвалда келтирилган бўлиб уни қиймати 0,02 % га тенг ва асосий хатодан кичик.

15-жадвал

Турли ҳароратларда CO миқдорини аниқлаш натижалари (n=5, P=0,95)

Ҳарорат, °C	Киририлган CO, ҳаж. %	Аниқланган CO (x±Δx), ҳаж.%	Sr*10 ²	Турли ҳарорат даги хато, Y _t	Қушимча хато, (Y _{қушимча})
20	2,85	2,83±0,06	1,6	0,02	
10	2,85	2,81±0,07	2,1	0,04	0,02

35	2,85	2,82±0,01	0,5	0,03	0,01
50	2,85	2,88±0,01	0,5	0,03	0,01

Босимнинг ўзгариши натижасида юзага келувчи қўшимча хато қиймати 0,03 % га тенг. Ҳарорат, босим ва намликни ўзгариши натижасида юзага келувчи қўшимча хатонинг умумий қиймати ±1,05% ни ташкил этади.

Анализатор натижаларини тўғрилиги ва аниқлигини текшириш мақсадида АГ-СО, ТП-1120 ва Газохром-3101 ёрдамида стандарт аралашмалар таркибидан СО нинг миқдори аниқланди. Олинган натижаларни солиштириш СО ни аниқлаш жараёнида таклиф этилган термокаталитик анализатор мавжуд термокондуктометрик ва газохроматографик усулларга асосланган анализаторларга нисбатан юқори аниқлик, тўғрилик ва такрорланувчанликни таъминлашини кўрсатди. Бажарилган текшириш натижаларига кўра аралашма таркибида бўлган СО₂ ни 2,5 ҳаж.% гача, SO₂ ни 100 мг/м³ гача ва NO₂ ни 20 мг/м³ гача бўлган миқдори «АГ-СО» ни натижаларига сезиларли таъсир кўрсатмайди. Бу компонентлар иштироки таъсирида юзага келувчи хато қиймати 1,5% дан ортмайди.

Тегишли давлат стандартлари талаблари ва ТКС ларнинг текшириш натижаларидан келиб чиққан ҳолда атмосфера ҳавоси, автотранспорт чиқинди газлари ва тутун газлари таркибидан углеводородларни (бензин, дизель ёқилғиси, ва ПБА буғларини) мониторингида қўлланиладиган газ анализатор «ГА-СН» яратилди. Конструктив жиҳатдан ишлаб чиқилган асбоб термокаталитик сенсор билан жиҳозланган газоанализатор ва анализ учун намуна олувчи зонддан иборат. Аниқлаш диапазони 0-1000 мг/м³ га тенг бўлган анализатор ГА-СН нинг асосий келтирилган хато қиймати тегишли стандартларда (ГОСТ 52033-2003) белгиланган чегарадан чиқмаган ҳолда 0,7 % дан ошмайди. Газ аралашмаси таркибидаги намликни (95 % гача) ўзгариши натижасида юзага келувчи хато 0,5 % га тенг. «ГА-СН»ни кўрсатиш натижаларининг вариацияси йўл қўйилиши мумкин бўлган хато қийматини 0,5 қисмидан ортмайди. Бу ишлаб чиқилган анализаторни углеводородлар мониторингида қўллаш имкониятини яна бир бор тасдиқлайди.

Асбобни юқори концентрациялар таъсирига чидамлилиги аралашма таркибидаги бензин концентрациясининг 50-1000 мг/м³ оралиғида ўрганилди. Юқори концентрацияли аралашма сифатида таркибида 2500 мг/м³ бензин буғлари бўлган стандарт аралашмадан фойдаланилди. Тажрибалар асбобга юқори концентрацияли (2500 мг/м³ бензин буғлари бўлган) стандарт аралашма юборилганича ва уни юборилганидан кейинги натижаларни ўзаро солиштириш орқали амалга оширилди. 16-жадвалда ГА-СН нинг юқори концентрация таъсирида юзага келувчи хато қиймати 1,5 % дан ошмаслигини кўрамыз.

16-жадвал

ГА-СН ни юқори концентрциялар таъсирига чидамлилигини текшириш натижалари (n=5, P=0,95)

Бензинни аралашмадаги миқдори, мг/м ³	Юқори концентрация таъсиригача			Юқори концентрация таъсиридан кейин				
	Олинган сигнал, мг/м ³			Асосий келтирилган хато (γ ₆), %	Олинган сигнал, мг/м ³			Асосий келтирилган хато (γ ₆), %
	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr*10 ²		$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr*10 ²	

50	51±1	1,24	2,43	0,1	52±1	1,24	2,38	0,2
500	499±4	4,96	0,99	0,1	511±5	6,20	1,21	1,1
1000	1011±8	9,92	0,98	1,1	1015±9	11,2	1,10	1,5

ГА-СН ни ички ёнув двигателлари чиқинди газлари таркибидан углеводородларни аниқлашда қўлланилиш имконияти реал шароитларда автомобиль чиқинди газлари таркибидан бензин буғларини аниқлаш мисолида текширилди. Чиқинди газлар таркибидан углеводородларни аниқлаш двигатель тирсакли вали айланишининг минимал (n_{\min}) ва баланд (n_{\max}) қийматларида амалга оширилди. Тажриба натижалари 17-жадвалда келтирилган.

17-жадвал

Жигули автомобили чиқинди газлари таркибидан бензин буғларини аниқлаш натижалари ($n = 5$ $P = 0,95$).

Автомобиль босиб ўтган йўл, минг км	Аниқланган углеводород, млн ⁻¹			
	Термокаталитик метод (ГА-СН)		Оптик метод (ИНФРОЛИТ)	
	$x \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$	$x \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$
27	1823±23	1,1	1764±31	1,6
154	2482±33	1,3	2411±31	1,8
265	3431±27	1,4	3503±28	0,9
Кап. рем. кейин 300	3822±38	0,8	3843±35	0,8

Жадвалда келтирилган натижалардан ишлаб чиқилган анализатор ГА-СН ни реал шароитларда ички ёнув двигателлари чиқинди газлари таркибидан углеводородларни аниқлаш, двигатель ҳолатини баҳолаш ва уни муқобил иш режимини таъминлашда чет элларда ишлаб чиқиладиган ва ҳозирги кунда Республикамизда кенг қўлланиладиган аналогини ИНФРОЛИТдан (Германия) қолишмаслигини кўрамаиз.

Ўтказилган тадқиқотлар натижасида чиқинди ва тутун газлари таркибидан CO, O₂ ва углеводородларни узлуксиз аниқлашнинг селектив термокаталитик усули ишлаб чиқилди ва юқори сезгир, автоматик газ анализаторлари яратилди. Ушбу кислород, углерод (II) оксиди ва углеводородларни аниқловчи термокаталитик анализаторлар техник ва аналитик кўрсаткичлари бўйича ўз аналогларидан қолишмаган ҳолда улардан айрим параметрлари (масса, габарит ўлчамлар, талаб этиладиган электр қуввати, тезкорлиги, селективлиги ва бошқа) бўйича устун. Унинг турли омиллар таъсирида юзага келувчи келтирилган қўшимча хатолари йиғиндиси ±2,0% дан ошмайди ва бу шу типдаги асбобларга тегишли давлат стандартлари томонидан қўйилган талабларга тўлиқ жавоб беради.

Ишлаб чиқилган анализаторларни ички ёнув двигателлари чиқинди газлари, иситиш системалари тутун газлари, технологик чиқинди газлар, газ ва бензин қуйиш шахобчалари атмосфера ҳавоси таркиби мониторингида қўлланилиш имкониятлари реал шароитларда текширилган. Ишлаб чиқилган автоматик газ анализатор ўзининг аналитик ва техник кўрсаткичлари (масса, габарит ўлчамлари, ишлатиш учун талаб этиладиган электр қуввати, тезлиги,

селективлиги ва бошқа) бўйича амалда кенг қўлланиладиган аналогларидан устун ҳисобланади.

ХУЛОСАЛАР

1. Углерод (II) оксиди, кислород ва углеводородлар мониторинги учун селектив терموкаталитик усуллар ва сенсорлар яратилди. Сенсорларнинг селективлигини таъминлаш газ аралашмасининг айрим компонентларига нисбатан фаолликлари турлича бўлган катализатор сақлаган термосезгир элементлардан фойдаланиш тавсия этилади.

2. Ёнувчи моддаларнинг оксидланиш жараёнида таркибига Pt ва Pd металлари қўшилган ва қўшилмаган металл оксидлари асосида тайёрланган катализаторларнинг фаоллиги аниқланган. CO, O₂ ва углеводородларни (бензин, дизель ёқилғиси ва ПБА буғлари), саноат чиқинди газлари таркибидан ёнувчи ингредиентлар иштирокида терموкаталитик селективлигини таъминлаш жараёнининг муқобил шароитлари ва катализаторлари таркиби тавсия этилади.

3. Танланган катализаторлар (Pd-CdO/Al₂O₃; Pd-NiO/Al₂O₃) ва муқобил шароитлардан фойдаланиб CO ни селектив аниқловчи терموкаталитик сенсор яратилган. Сенсорнинг энг юқори сигнали унга бериладиган кучланишнинг 2,0 В га тенг қийматига мос келиши аниқланган. CO нинг 0,1-10,0 ҳаж. % диапазонида сенсор сигнадини концентрацияга мос ўзгариши тўғри чизиқли тавсифга эга, сенсорни 3000 соат давомида ишлатилиш имконияти пайдо бўлади.

4. Углеводородларни селектив терموкаталитик сенсори сезгир элементи учун катализаторлар (Pd-NiO/Al₂O₃ ва Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃) танланган. Pd-NiO/Al₂O₃ таркибли катализатор иштирокида 350 °С қийматида CO ва H₂ ни 100 % ли оксидланиши кузатилди, ушбу катализатор иштирокида углеводородлар амалда оксидланмайди. Шу температурада Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃ таркибли катализатор иштирокида CO, H₂ ва углеводородлар тўлиқ оксидланади. Натижада биринчи ва иккинчи сезгир элементлар сигналлари фарқи аниқланувчи компонент, углеводородлар концентрациясига мослиги билан изоҳланади.

5. CO нинг оксидланиш жараёнида бошланғич моддалар ва реакция маҳсулотлари компонентларининг кенг оралиқдаги концентрациясига чизиқли тезлик ва парциал босимнинг таъсири аниқланди. Чизиқли тезлик газ оқимининг 1 см/с дан юқори ва катализатор доналари 0,1-1,5 мм катталиклари оралиғида CO оксидланиш реакцияси кинетик жараёнида бориши кузатилди. Сезгир сенсор элементидаги катализатор иштирокида CO нинг оксидланиш механизми тавсия қилинади.

6. Аналитик ва метрологик параметрларини текшириш натижасида углеводородларнинг селектив сенсорига бериладиган муқобил кучланиш қиймати (3,0 В), максимал сигналга эришиш вақти (9-10 с), узлуксиз иш ресурси (1500 соат), сенсорнинг сезгирлиги ва селективлиги аниқланди. Яратилган анализатор ўзининг юқори тезкорлиги, кичик ўлчамлиги, ишлатишдаги қўлайлигини сақлаган ҳолда аниқлиги ва такрорланувчанлиги бўйича ўз аналогларидан қолишмаслиги билан изоҳланади.

7. Кислородни тутун газлари таркибидан аниқлашни терموкаталитик усули ва датчиги (ТКД-O₂) яратилган. Сенсор сигнадини бошланиш вақти (t_{0,1}) 6 се-

кундга тенг бўлиб сигнал қиймати 5000 соатлик тажриба давомида барқарор сақланди. ТКД-О₂ кислородни концентрациянинг кенг оралиғида СН₄, СО, Н₂, N₂, Н₂О ва СО₂ иштирокида тутун ва чиқинди газлар таркибидан аниқлашга тавсия этилади.

8. Назарий ва амалий тадқиқотлар натижасида кислороднинг термакатали-тик анализатори «ГА-О₂» яратилди. «ГА-О₂» нинг кислород концентрацияси-нинг 0-25,0 ҳаж.% диапазонидаги келтирилган асосий хатоси 0,88 %га тенг бўлиб, унинг ҳарорат, босим ва намликни ўзгариши натижасида юзага келувчи қўшимча хатоси ±1,45%. ГА-О₂ метрологик тавсифи бўйича шу типдаги ас-бобларга тегишли давлат стандартлари томонидан қўйиладиган талабларга тўлиқ жавоб беради ҳамда юқори аниқлик ва барқарорликни таъминлайди.

9. Селектив сенсордан фойдаланилган ҳолда СО ни газлар аралашмаси таркибидан аниқловчи автоматик газ анализатор «АГ-СО» яратилган. «АГ-СО» нинг аниқланган хато ва вариация қиймати бу кўрсаткичларни 13320-81 рақамли давлат стандарти томонидан белгиланган чегарасидан ошмаслиги ва СО₂, SO₂, ва NO₂ «АГ-СО»нинг газ аралашмаси таркибидан СО ни аниқлашга тавсия этилади.

10. Углеводородларни (бензин, дизель ёқилғиси ПБА буғларини) кўп ком-понентли аралашмалар таркибидан мониторинги учун газоанализатор «ГА-СН» яратилди. Автоматик газанализатор ўзининг аналитик ва техник кўрсаткичлари (масса, габарит ўлчамлари, электр қуввати, тезлиги, селективлиги ва бошқа) бўйича амалда кенг қўлланиладиган аналогларидан устунлиги аниқланди ва газ, бензин қўйиш шаҳобчалари атмосфера ҳавоси ҳамда чиқинди газлари таркиби мониторингида қўлланилишига тавсия қилинади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ
DSc.14.07.2016.K.01.03 ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
УЗБЕКИСТАНА**

**ДЖИЗАКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ**

СУЛТОНОВ МАРАТ МИРЗАЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА АВТОМАТИЧЕСКИХ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ
МЕТОДОВ ДЛЯ МОНИТОРИНГА СОСТАВА ВЫХЛОПНЫХ И
ДЫМОВЫХ ГАЗОВ**

02.00.02 - Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ (DSc)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент – 2019

Тема докторской диссертации (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2017.1.DSc/K4

Диссертация выполнена в Джизакском государственном педагогическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу ik-kimyo.nuu.uz. и информационно-образовательном портале «ZIYONET» (www.ziyonet.uz)

Научный консультант:

Абдурахманов Эргашбой
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Сманова Зулайхо Асаналиевна
доктор химический наук, профессор
Шабилалов Азад Ахмедович
доктор химический наук, профессор
Гуро Виталий Павлович
доктор химичеких наук, профессор

Ведущая организация

Ташкентский химико-технологически институт

Защита диссертации состоится «__» _____ 2019 г. в _____ часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.K.01.03. при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4, НУУз, химический факультет. Тел.: (99871) 246-07-88, (99871) 277-12-24; факс: (99871) 246-53-21. E-mail: chem0102@mail.ru)

С докторской диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за № __). Адрес 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4.Административное здание Национального университета Узбекистана, 2-й этаж, 4-й каб.

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2019 г.
(протокол рассылки № _____ от _____ 2019 г.)

Х. Т. Шарипов
Председатель научного совета по
присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

Д. А. Гафурова
Ученый секретарь научного совета по
присуждению ученых степеней, д.х.н.

З. А. Сманова
Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
учёных степеней, д.х.н., профессор.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день необходимость использования селективных методов и чувствительных сенсоров для решения экологических проблем, особенно мониторинга атмосферного воздуха, обусловленного быстрым развитием всех секторов химической промышленности, энергетики и экономики страны становится все более важной. Поэтому одной из самых актуальных проблем в мире является производство малогабаритных, с большим рабочим ресурсом сенсоров и анализаторов на основе газочувствительных материалов, которые идентифицируют CO, O₂ и углеводороды из состава технологических отходов и выхлопных газов, имеет важное значение.

В мире ведутся научные исследования по разработке высокоскоростных, экспрессных и недорогих газочувствительных методов для экологического мониторинга различных секторов экономики, особенно в области автомобилостроения, энергетики, машиностроения и легкой промышленности; по поиску оптимальных условий выбора газогенераторных катализаторов; созданию нового поколения селективно определяющих сенсоров и автоматических анализаторов для определения CO и углеводородов в атмосферном воздухе, технологических отходах и дымовых газах, являющихся важной проблемой современной аналитической химии.

В нашей стране в последние годы особое внимание уделяется разработке новых видов химических материалов, созданию импортозамещающих газоанализаторов, контролирующих выхлопные газовые выбросы транспортных средств, выхлопных газов производственных предприятий, газы конструкционных печей, двигателей внутреннего сгорания. На основе программных мер, предпринятых в этом направлении, была достигнута научная основа для получения высокоселективных материалов, работающих на газе, на основе новых подходов, и были предприняты широкомасштабные меры в области снабжения внутреннего рынка импортозамещающими селективными детекторами CO₂, O₂ и углеводородов. В Стратегии дальнейшего развития Республики Узбекистан определены задачи «производство продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местного сырья, разработка новых видов продукции и технологий на этой основе обеспечить конкурентоспособность отечественных товаров на внутреннем и внешнем рынках»¹. В связи с этим важно создать и внедрить современные, надежные, выразительные, селективные термокаталитические методы для контроля углеводородов, CO и O₂ в дымовых и выхлопных газах, широко используемые в различных областях химического, экологического и промышленного секторов.

Данной диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», В постановлениях Президента Респуб-

¹ Указ Президента Республики Узбекистан УП №4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии Действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

лики Узбекистан ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», ПП-4060 от 12 декабря 2018 года «О дополнительных мерах по повышению эффективности защиты имущества физических и юридических лиц», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие темы исследований приоритетным направлениям развития науки и технологии. Данное исследование выполнено в соответствии приоритетным направлением развития науки и технологии Республики VII. «Химическая технология и нанотехнология».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации². Научные исследования по созданию нового поколения автоматических газоанализаторов и ТКС, способных селективно определять СО и углеводороды из состава атмосферного воздуха, технологических выбросов и выхлопных газов ведутся в ведущих научных центрах и высших учебных заведениях, в том числе: The University of California (США), Kyoto University, Tokyo Institute of technology (Япония), Institute of New Catalytic Materials Science (Китай); Department of Applied Physics, Chongqing University (КНР), University of Pittsburgh (США); Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering (Турция); Faculty of Mikrobiology and Biotechnology Bangalore (Индия); Hunter Institute of Institut (Германия), University of Bucharest (Румыния), Минском Государственном университете (Беларуссия), Московском Государственном университете, Российском химико-технологическом университете, государственном технологическом институте Санкт-Петербурга, Томском политехническом университете (Россия), Самаркандском государственном университете (Узбекистан).

По созданию анализаторов, селективно определяющих СО и углеводороды из состава атмосферного воздуха, были получены следующие научные результаты, в том числе: создан малогабаритный кислородный сенсор, основанный на использовании жёсткого эталона, состоящего из оксида церий-циркония (The University of California, США); разработан потенциометрический сенсор, основанный на использовании процесса диффузии для контроля состава выхлопных газов автомобиля (Kyoto University, Tokyo Institute of technology, Япония); создан высокочувствительный датчик, работающий при комнатной температуре на основе легированной с нанокристаллами In_2O_3 платины (Department of Applied Physics, Chongqing University, КНР); получен каталитический сенсор, определяющий кислород, принцип работы которого основан на взаимной реакции водорода и кислорода (Faculty of Mikrobiology and Biotechnology Bangalore, Индия); разработан резистивный датчик с тонкой пленкой на основе оксида церия, полученного напылением или осаждением металлов, для обнаружения окисляющих газов в составе газовых смесей (Institute of New Catalytic Materials Science, Китай); созданы

² Обзор международных научных исследований по теме диссертации из www.dissercat.com, <http://www.fundamental-research.ru> и других источников.

полупроводниковые сенсоры для определения ядовитых газовых отходов (Московский Государственный университет, Россия).

В мире для повышения эффективности методов, которые используются при создании нового поколения автоматических анализаторов и термokatалитических сенсоров, селективно определяющих из состава атмосферного воздуха, технологических отходов и дымовых газов CO и углеводороды, по ряду приоритетных направлений проводятся исследования, в том числе: выбор высокоэффективного катализатора для чувствительного элемента термokatалитического сенсора, определяющий CO, O₂ и углеводороды; оптимизация условий окисления компонентов газовых отходов и выхлопных газов на поверхности чувствительного элемента термokatалитических сенсоров; создание чувствительных и селективных сенсоров, эффективно контролирующих CO, O₂ и углеводороды из состава технологических газов промышленных предприятий; разработка нового поколения дешёвых газоанализаторов для контроля CO, O₂ и углеводородов из состава выхлопных газов транспортных средств, обладающих высокой достоверностью и экспрессностью.

Степень изученности проблемы. Многие научно-исследовательские работы, проводимые отечественными и зарубежными учеными, посвящены электрохимическим, оптическим и физическим методам обнаружения CO, O₂ и углеводородов. В частности, к зарубежным ученым относятся G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, P. Jasinski, T. Suzuki, H. Anderson, G. Rizzo, S. Galvagno, M. Niederberger, N. Pinna, F. Van, H. Kerp, N. Murayama, W. Shin, I. Matsubara, Sh. Kanzaki, M. Wasberg, Q. Zhon, Y. Tang, E.C. Tehan, F.V. Bright, R. Cannas, S. Spichiger, R. Steiger, U.E Spichiger-Keller. Y. Rharbi, A. Yekta, M. Winnik использовали оптические и физико-химические методы для контроля отдельных компонентов выхлопных и дымовых газов. O.C. Арутюнов, Н.Л. Позен, Е.Н. Тихомеров разработали методы оптического и газохроматографического анализа, используемые в аналитических лабораториях для экспресс-анализа CO, O₂ и углеводородов.

В исследования, проведенных в нашей Республике Т.К.Хамракуловым, Н.Зокировым и А.Насимовым, посвящены созданию методов и сенсоров контроля объектов окружающей среды, в том числе полупроводникового анализатора, позволяющего идентифицировать макроконцентрации CO и углеводородов. Разработка новых высокоэффективных газовых анализаторов и усовершенствование аналитических анализов, отвечающих современным требованиям исследований, направленных на разработку универсальных, недорогих, селективных термokatалитических методов определения содержания CO, O₂ и углеводородов в технологических отходах и дымовых газах, остается актуальной проблемой.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Самаркандского государственного университета по теме фундаментального проекта OT-ФЗ-022 «Исследование кинетики и механизма гетерогенно-каталитического окисления токсичных, пожаро и взрывоопасных газообраз-

ных промышленных отходов» (2007-2011 гг.) и по теме прикладного проекта ИТД-12-07 «Разработка физико-химических основ и технологии синтеза гибридных органо-неорганических газочувствительных наноматериалов для химических сенсоров нового поколения» (2012-2014 гг.).

Целью исследования является разработка автоматических термокаталитических методов для мониторинга состава атмосферного воздуха, транспортных, дымовых, технологических газовых выбросов на основе металлов платиновой группы и оксидов металлов.

Задачи исследования:

подбор высокоэффективных катализаторов для чувствительного элемента термокаталитических сенсоров CO, O₂ и паров углеводородов;

изучение взаимодействия CO и углеводородов с кислородом воздуха на подобранных катализаторах и оптимизация условий окисления компонентов выхлопных и дымовых газов на поверхности чувствительного элемента термокаталитических сенсоров;

разработка методов приготовления стандартных смесей газов, получение и аттестация стандартных газовых и парогазовых смесей;

изготовление селективных термокаталитических сенсоров на CO, O₂ и углеводородов и определение влияния различных факторов на их метрологические характеристики;

создание импортозамещающих газоанализаторов для контроля CO, O₂ и углеводородов в выбросах транспортных средств, отвечающих евростандартам;

определение влияния различных факторов на метрологические характеристики и повышение чувствительности, селективности и стабильности работы автоматических анализаторов определения O₂, CO и углеводородов;

разработка термокаталитических методов для селективного мониторинга CO, O₂ и углеводородов из состава воздуха замкнутых экологических систем и транспортных, дымовых, технологических газовых выбросов;

проведение лабораторных испытаний и применение разработанных анализаторов в производственных условиях.

Объектами исследования являются атмосферный воздух и отходящие газы химических, нефтехимических предприятий, газо- и бензозаправочных станций, стандартные газовые смеси, транспортные, дымовые, технологические газовые выбросы

Предметом исследования является изучение закономерностей окисления CO и углеводородов в присутствии катализаторов термокаталитических сенсоров, а также создание селективных термокаталитических сенсоров CO, O₂ и углеводородов.

Методы исследования. В работе использован комплекс физико-химических методов: хроматография, потенциометрическое титрование, фотоколориметрия, а также микроскопические методы и термокаталитический анализ.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

определено окисления горючих веществ в присутствии различных по природе каталитических систем и состав катализаторов селективных термокаталитических сенсоров O₂, CO и углеводородов;

создан способ селективного термокаталитического определения СО и углеводородов, основанный на использовании термочувствительных элементов (измерительный и компенсационный) сенсоров, содержащих катализаторы, обладающие неадекватной активностью к компонентам газовой смеси;

впервые разработан термокаталитический метод определения содержания O_2 в дымовых газах, основанный на окислении горючего компонента воздуха при наличии избытка O_2 на поверхности катализатора термокаталитического сенсора;

определено влияние различных факторов на метрологические, эксплуатационные и другие параметры термокаталитических сенсоров СО, O_2 и углеводородов;

разработан экспрессный метод определения коэффициента избытка воздуха (α) в выхлопных и дымовых газах, основанный на применении термокаталитического метода, положенного в основу принципа работы газоанализатора «ГА- O_2 ».

Практические результаты исследования заключаются в следующем.

созданы термокаталитические сенсоры и на их основе газоанализаторы, обеспечивающие селективное определение СО, O_2 и углеводородов в широком диапазоне их концентраций;

предложенные селективные термокаталитических сенсоры испытаны в лабораторных и производственных условиях;

созданы автоматический анализаторы для селективного определения СО, O_2 и паров углеводородов из состава газовых смесей;

на основе разработанных автоматических газоанализаторов СО, O_2 и углеводородов создан переносные приборы контроля состава технологических газов промышленных предприятий и выхлопных газов транспортных средств;

Достоверность полученных результатов обосновывается тем, что экспериментальные результаты получены с применением современных методов исследований таких как газохроматографические, потенциометрические, фотокolorиметрические, микроскопические. Выводы сделаны на основе экспериментальных результатов, обработанных методами математической статистики.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость полученных результатов заключается в исследовании закономерностей окисления горючих веществ на катализаторах термокаталитических сенсоров СО, O_2 и углеводородов, а также обеспечение селективности термокаталитического определения СО и углеводородов, основанной на использовании термочувствительных элементов сенсоров, содержащих катализаторы, обладающие неадекватной активностью к компонентам газовой смеси.

Практическая значимость полученных результатов исследования служить в разработке методов мониторинга O_2 , СО и углеводородов с использованием изготовленных термокаталитических сенсоров из состава многокомпонентных технологических, дымовых, выхлопных газов и атмосферного воздуха. Созданные сенсоры найдут широкое применение при решении важных социальных, экологических и экономических проблем.

РАЗРАБОТКА АВТОМАТИЧЕСКИХ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ МОНИТОРИНГА СОСТАВА ВЫХЛОПНЫХ И ДЫМОВЫХ ГАЗОВ

Внедрение результатов исследования. На основе результатов научного исследования по разработке термокаталитических методов мониторинга автоматических термокаталитических методов для мониторинга состава выхлопных и дымовых газов промышленности:

термокаталитические автоматические газоанализаторы по определению углеводов внедрены в практику аналитической лаборатории ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» (справка ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» № 33/GK-18-07 от 25 января 2019 года). В результате разработанные газоанализаторы позволили определять углеводороды в составе атмосферного воздуха и промышленных выбросов и характеризуются повышенной оперативностью проведения анализов;

термокаталитические газоанализаторы для автоматического определения СО внедрены в практику аналитической лаборатории ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» (справка ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» № 726/GK-18-0707 июня 2018 года). В результате новое поколение автоматических газоанализаторов можно применить для определения СО в реальных условиях;

результаты научно-исследовательских работ по созданию высокоэффективных полупроводниковых сенсоров кислорода, оксида углерода (II) и углеводов использованы в фундаментальном научном гранте Ф-7-06 «Исследование теоретических основ использования азот и фосфорсодержащих соединений в качестве замедлителей горения легковоспламеняющихся материалов» (справка 89-03-929 Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан от 6 марта 2018 года). В результате исследования выявлено влияние азот и фосфорсодержащих антипиренов на механизм процесса горения текстильных материалов.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены в том числе на 7 международных и 12 республиканских научно-практических конференциях.

Публикация результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 43 научных работ. Из них 1 монография, 10 статей, в том числе 7 в республиканских и 3 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 200 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновываются актуальность и востребованность проведенного исследования, его цель и задачи, характеризуются объект и предмет,

показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий нашей Республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрывается научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе **«Методы и приборы для определения кислорода, оксида углерода (II) и углеводородов в атмосферном воздухе, выхлопных и дымовых газах»** проанализированы методы определения O_2 , CO и углеводородов в газовой среде. Рассмотрены принципы действия газоанализаторов для определения состава выхлопных и дымовых газов; их основные характеристики, достоинства и недостатки. Проанализированы результаты работ зарубежных и отечественных исследователей по созданию селективных сенсоров и анализаторов мониторинга O_2 , CO и углеводородов из состава атмосферного воздуха и сложных технологических смесей газов. Анализ литературных данных позволил обосновать цель, задачи и выбор объектов исследования настоящей работы.

Во второй главе диссертации **«Разработка технологического процесса изготовления селективных термokatалитических сенсоров оксида углерода (II), паров углеводородов (бензина, пропан-бутановой смеси, дизельного топлива) и кислорода»** рассмотрены методики получения и испытания катализатора термokatалитического сенсора CO и углеводородов.

На основе проведенных экспериментов разработаны катализаторы на основе индивидуальных металлов Pt, Pd, оксидов металлов: Cd, Mo, Zn, Cu, Ni, Mn, Co и их смесей, которые достаточно стабильны в процессе окисления горючих газов. Катализаторы были приготовлены пропиткой носителя растворами солей с последующим высушиванием и прокаливанием при температуре разложения солей в токе воздуха.

В конструктивном плане разработанный ТКС представляет собой пару чувствительных элементов и пару резисторов, включенных в мостовую схему. Для изготовления чувствительных элементов, как показали наши опыты, оптимальным оказалось использование остеклованного платинового микропровода с диаметром платиновой жилы 0,01 мм. Количество витков спирали остеклованного микропровода составляло от 10 до 12 при внутреннем диаметре спирали 0,3 мм. Принцип работы ТКС CO и углеводородов основан на измерении концентрации определяемого компонента по количеству тепла, выделяющегося при его окислении кислородом воздуха в присутствии катализатора чувствительного элемента сенсора.

Таким образом, аналитическим сигналом является выходное напряжение, пропорциональное концентрации определяемого компонента в анализируемой смеси. Важнейшей характеристикой ТКС помимо его чувствительности и стабильности является селективность. В работе разработан способ обеспечения селективности ТКС CO в присутствии H_2 с использованием чувствительных элементов, содержащих катализаторы, обладающие различной активностью к компонентам газовой смеси. При этом выходной сигнал первого элемента пропорционален суммарной концентрации CO и H_2 , второго элемента пропорционален

концентрации H_2 , а разность сигналов обоих элементов пропорциональна концентрации определяемого компонента-СО.

Разработана методика приготовления газовых смесей (ГС) и получены смеси O_2 , СО, H_2 и CH_4 с воздухом в широком интервале их концентраций. Результаты определения содержания компонентов в ГС представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Результаты метрологической аттестации смеси газов с воздухом ($n=5$, $P=0,95$)

Состав ГС	Содерж. в ГС ($\bar{x} \pm \Delta x$), об.%	S	Sr*10 ²
СО+воздух	0,69±0,025	0,021	2,8
СО+воздух	13,40±0,106	0,088	0,7
O_2 + азот	9,91±0,115	0,096	1,1
O_2 + азот	21,9±0,251	0,209	1,2
H_2 +воздух	1,35±0,037	0,031	2,3
H_2 +воздух	5,56±0,074	0,062	1,1
CH_4 +воздух	1,08±0,025	0,021	1,9
CH_4 +воздух	7,18±0,062	0,052	0,7

Использованные в работе микроконцентрационные пробы получали разбавлением ГС с помощью генератора газовых смесей (623 ГР-03) и генератора чистого воздуха (925 ГЧ-02) производства КНПО "Аналитприбор". Принцип работы разработанного динамического дозатора для непрерывного приготовления парогазовых смесей (ПГС) бензина основан на полном испарении определенной массы жидкости в потоке газаносителя.

С применением разработанного дозатора получены ПГС углеводородов в воздухе в диапазоне концентрации: сжиженного газа (пропан-бутановой смеси) от 0,05 до 3,05%; бензина АИ-80 от 0,03 до 3,35%; дизельного топлива от 0,04 до 3,48 %. Разработанный дозатор удобен и прост в эксплуатации и может быть использован для получения стандартных ПГС нефтепродуктов.

В третьей главе «**Разработка катализатора для термokatалитического сенсора оксида углерода (II) и паров углеводородов (бензина и пропан - бутановой смеси)**» изучено влияние различных параметров на закономерности окисления горючих веществ и чувствительность ТКС. Опыты проводили при температуре 200-450 °С. Зависимость степени окисления СО и паров бензина от температуры и состава катализатора представлены на рис. 1 (А и Б).

Из рис. 1А следует, что на всех исследованных катализаторах (кроме кадмия) при температуре 150 °С наблюдается окисление СО и при этом наиболее активными катализаторами оказались CoO , MnO_2 , NiO . CoO , MnO_2 , NiO ; умеренно активными являются оксиды CuO и ZnO и наименее активным оказался CdO . Эксперименты, проведенные в интервале температур 150-400 °С, позволили установить следующий ряд активности оксидов металлов в процессе окисления СО: $CoO > MnO_2 > NiO > CuO > ZnO > CdO$. Аналогичная последовательность активности катализаторов наблюдается при окислении паров бензина (рис.1Б). Ресурс работы селективных ТКС с катализаторами на основе оксидов металлов при контроле состава выхлопных газов ограничен. Высокой устойчивостью к различным каталитическим ядам характеризуются катализаторы на основе Pt или Pd.

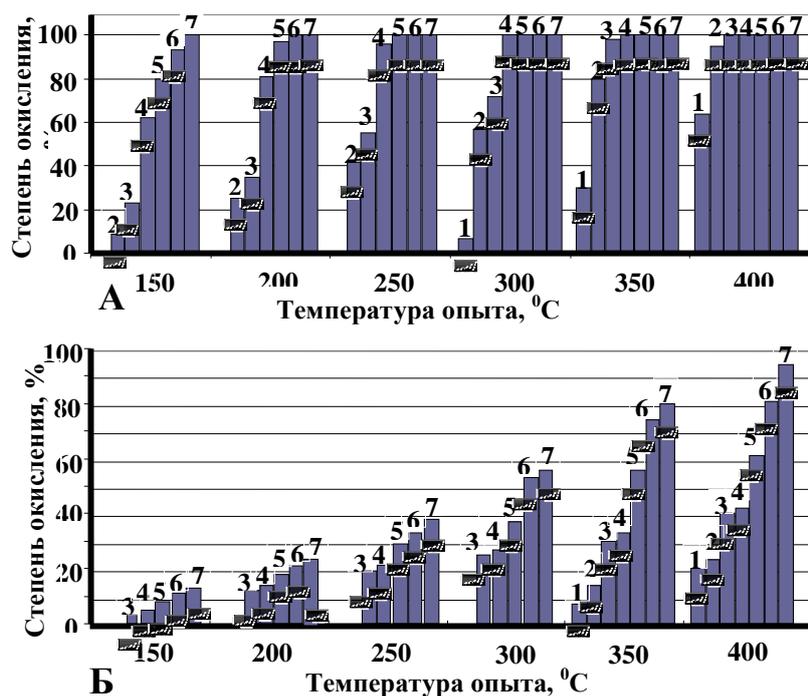


Рис.1. Зависимость степени глубокого окисления оксида углерода (II) (А) и паров бензина (Б) от температуры опыта и состава катализатора (скорость подачи газовой смеси-10 л/ч; C_{CO} -2,0 об.%, C_{AI-92} -0,25 об.%; 1-CdO, 2-MoO₃, 3-ZnO, 4-CuO, 5-NiO, 6-MnO₂, 7-CoO

Поэтому для ТКС СО и углеводородов в качестве катализатора целесообразнее использовать смеси металлов Pd и Pt и их оксидов. Исследование активности и селективности Pd содержащих оксидных катализаторов при окислении СО осуществляли в присутствии H₂ и углеводородов. Опыты проводили в интервале температур 100-350 °С. и при этом использовали смесь, близкую по составу к отходящим дымовым и выхлопным газам, в состав которых входили (об.%): CO-3,0; CO₂-8,0; N₂-70,5; NO_x-0,2; SO₂-0,3; H₂O-5,5; CH₄-3,5 и H₂-1,5. Зависимость активности Pd содержащих оксидных катализаторов от температуры окисления СО и H₂ приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Активность катализаторов в процессе окисления СО, H₂ и паров бензина (AI-91) при различных температурах (CH₂-4,0 об.%, C_{co}-3,5 об.%, AI-91- 0,25%)

Тем-ра опыта, °С	Окисление компонента, %																	
	Pd-CdO/Al ₂ O ₃			Pd-NiO/Al ₂ O ₃			Pd-MnO ₂ /Al ₂ O ₃			Pd-ZnO/Al ₂ O ₃			Pd-CuO/Al ₂ O ₃			Pd-CoO/Al ₂ O ₃		
	H ₂	CO	AI91	H ₂	CO	AI91	H ₂	CO	AI91	H ₂	CO	AI91	H ₂	CO	AI91	H ₂	CO	AI91
100	34	-	-	65	60		100	30	3	42	23	4	100	43	6	99	70	16
150	87	-	-	100	91	2	100	45	14	81	44	12	100	76	16	100	95	24
200	100	-	-	100	100	8	100	78	38	100	89	29	100	100	26	100	100	38
250	100	2	-	100	100	17	100	93	56	100	100	35	100	100	37	100	100	56
300	100	33	2	100	100	22	100	100	80	100	100	40	100	100	43	100	100	80
350	100	97	9	100	100	32	100	100	92	100	100	60	100	100	52	100	100	94

В присутствии Pd-CdO/Al₂O₃ при 200 °С полностью (100%) окисляется H₂, а СО практически не окисляется. Следовательно при разработке селективных ТКС СО, основанных на использовании измерительных и компенсационных элементов, содержащих катализаторы, обладающих неадекватной активно-

стью к компонентам газовой смеси, в качестве катализатора сравнительного (первого) элемента можно использовать Pd-CdO/Al₂O₃. В качестве катализатора измерительного (второго) чувствительного элемента данного сенсора можно использовать Pd-NiO/Al₂O₃, который обеспечивает 100 % ное окисление H₂ и CO при 200⁰С. В разработанном сенсоре выходной сигнал первого элемента пропорционален только концентрации H₂, второго элемента пропорционален концентрации H₂ и CO, а разность сигналов обоих элементов пропорциональна концентрации CO.

Специальными опытами установлено, что в подобранных условиях (температура 200⁰С, скорость подача газовой смеси 10 л/ч) в присутствии обоих катализаторов углеводороды практически не взаимодействуют с O₂. Разработанные катализаторы (Pd-CdO/Al₂O₃ и Pd- NiO/Al₂O₃) в процессе окисления CO и H₂ в течение 1500 часов непрерывной работы практически сохраняли постоянной свою первоначальную активность. В экспериментах по подбору катализатора для ТКС углеводородов изучались каталитические характеристики следующих систем: Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, Pt-NiO/Al₂O₃, Pt-MnO₂/Al₂O₃, Pt-CoO/Al₂O₃, Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃, Pt-CoO-NiO/Al₂O₃, Pt-NiO-MnO₂/Al₂O₃.

Эксперименты по изучению активности и стабильности катализаторов при окислении углеводородов проводили при температуре 150-450⁰С. Полученные результаты показывают, что для исследованных катализаторов значения температуры, обеспечивающих полное (100%) окисление паров бензина АИ-92, составили Pt/Al₂O₃-250⁰С; Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃-300⁰С; Pt-CoO/Al₂O₃-350⁰С; Pd/Al₂O₃-350⁰С; Pt-NiO-MnO₂/Al₂O₃-400⁰С; Pt-MnO₂/Al₂O₃ - 400⁰С; Pt- NiO-CoO-/Al₂O₃ -450⁰ С; Pt-NiO/Al₂O₃ более 450⁰С. На катализаторе Pt-NiO/Al₂O₃ получены низкие выходы CO₂, что свидетельствует о неполном окислении углеводородов в подобранных условиях. Для эффективных терموкаталитических сенсоров требуются высокоактивные и селективные катализаторы. Результаты изучения ресурса работы наиболее активных катализаторов в процессе окисления паров бензина приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты изучения ресурса работы катализаторов глубокого окисления паров бензина (температура 325⁰С, скорость подачи ПГС 10 л/ ч).

Продолжительность опыта, час.	Окисление компонента, %.							
	Pt/Al ₂ O ₃	Pd/Al ₂ O ₃	Pt-MnO ₂ /Al ₂ O ₃	Pt-NiO/Al ₂ O ₃	Pt-CoO/Al ₂ O ₃	Pt-NiO-MnO ₂ /Al ₂ O ₃	Pt-CoO-MnO ₂ /Al ₂ O ₃	Pt-CoO-NiO/Al ₂ O ₃
24	100,0	92,5	78,5	66,0	99,5	79,5	100,0	67,5
240	100,0	87,0	78,0	65,0	99,0	78,0	99,5	67,5
480	100,0	88,5	77,5	66,0	99,5	79,0	99,0	66,5
960	100,0	88,5	76,5	66,0	100,0	79,0	99,5	61,0
1250	100,0	78,0	71,0	63,0	99,5	63,0	100,0	31,0

Как видно из полученных данных катализаторы Pt/Al₂O₃, Pt-CoO/Al₂O₃, Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃ в исследованных условиях характеризуются высокой активно-

стью и стабильностью и в их присутствии 99,5-100,0 %-ная степень глубокого окисления бензина наблюдается при температуре 325 °С. Данные катализаторы в течение 1500 часов работы сохраняли свою первоначальную активность. Исследованные катализаторы при окислении углеводородов по стабильности работы можно расположить в следующей последовательности: Pt/Al₂O₃>Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃>Pt-CoO/Al₂O₃>Pd/Al₂O₃>t-NiO-MnO₂/Al₂O₃>Pt-MnO₂/Al₂O₃>Pt-CoO-NiO/Al₂O₃>Pt-NiO/Al₂O₃.

Результаты изучения активности каталитических систем при окислении паров бензина показывают, что для ТКС углеводородов целесообразнее использовать следующие катализаторы: Pt/Al₂O₃, Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃. Поэтому все дальнейшие опыты были проведены с их использованием. Эксперименты показали, что в изученном интервале концентраций (10-99 об.%) кислород в смеси не оказывает значительного влияния на степень окисления паров бензина. В присутствии Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃ обеспечивается высокая степень окисления бензина в интервале его концентраций 500 - 1500 млн⁻¹. При 375-400 °С на катализаторах Pt/Al₂O₃, Pt-CoO/Al₂O₃ и Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃ достигается практически полное окисление паров углеводородов различных классов. Сравнение степени окисления углеводородов на выбранных катализаторах показывает преимущества Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃, так как полное окисление паров бензина на нем достигается при 300 °С. Поэтому в качестве катализатора измерительного элемента ТКС паров бензина в дальнейших исследованиях использовали именно этот катализатор. В качестве катализатора сравнительного элемента селективных ТКС можно использовать Pd-NiO/Al₂O₃, так как было выявлено что в его присутствии обеспечивается 100%-ное окисление H₂ и СО в присутствии углеводородов.

Таким образом, подобраны высокоэффективные катализаторы измерительного (Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃) и сравнительного (Pd-NiO/Al₂O₃) элементов ТКС углеводородов и оптимальные условия окисления паров бензина, дизельного топлива и ПБС. Оптимальными условиями окисления паров участвующих веществ с концентрацией 500 - 1500 млн⁻¹ являются температура 275-350 °С и скорость подачи парогазовой смеси на поверхность катализатора не более 15 л/ч.

В ходе экспериментов исследованы некоторые вопросы кинетики и механизма окисления СО на поверхности катализатора ТКС. В интервале 0,25-2,00 см/с детально изучено влияние линейной скорости на протекание окисления оксида углерода (II) в присутствии катализатора Pd-NiO/Al₂O₃. Исследование проводили в интервале температур 50-75 °С полученные результаты, показывают, что увеличение линейной скорости газового потока до 0,25-1,00 см/с сопровождается заметным возрастанием степени превращения оксида углерода (II). Дальнейшее увеличение линейной скорости до 2,0 см/с не оказывает существенного воздействия на окисление. Следовательно, в интервале линейной скорости 0,25-1,0 см/с окисление СО протекает в диффузионной области и осложнена транспортом реагирующих веществ к внешней поверхности гранул катализатора. При линейных скоростях газового потока 1,0 см/с. и выше внешне диффузионное торможение не наблюдается.

Для исследования влияния размера зерен катализатора на скорость превращения СО в углекислый газ были проведены эксперименты, при которых величина гранул катализатора составила от 0,1-0,5 до 1,0-1,5 мм; температура 75 °С, парциальное давление СО 0,02 атм., кислорода 0,20 атм., (остальное азот), линейная скорость газового потока 1,00 см/с. Полученные при этом данные показывают, что изменение величины зерен катализатора в диапазоне от 0,1-0,5 до 1,0-1,5 мм не сказывается на степени окисления оксида углерода, что указывает на отсутствие влияния переноса реагирующих веществ во внутрь гранул катализатора Pd-NiO/Al₂O на кинетику изучаемой реакции (табл.4).

Таблица 4.

Влияние величины зерен катализатора (Pd-NiO/Al₂O) на степень превращения СО в СО₂ (P_{СО} = 0,02 атм, P_{общ} = 1 атм)

п/п	Фракция зерна катализатора, мм	Степень превращения (x±Δx) СО, %
1	0,1-0,5	67,7± 0,5
2	0,5-1,0	68,0± 0,5
3	1,0-1,5	67,0± 0,5

Эксперименты показали что при линейных скоростях газового потока выше 1,0 см/с и размерах зерен катализатора от 0,1 до 1,5 мм окисление СО в присутствии катализатора измерительного чувствительного элемента сенсора оксида углерода (II) (Pd-NiO/Al₂O) протекает в кинетической области. Влияние парциального давления исходных веществ на кинетику окисления СО в присутствии этого катализатора изучали в условиях, обеспечивающих протекание реакции в кинетической области. Опыты проводили при температурах 50 – 75 °С, скорости подачи СО 2,0 моль/кг кат. час и парциальном давлении кислорода 0,2 атм. Парциальное давление СО варьировали в области 0,01-0,04 атм. Установлено, что увеличение парциального давления СО 0,01-0,04 атм. приводит к уменьшению окисления СО кислородом во всем изученном диапазоне температур и удельной скорости подачи. В связи с полученными результатами представлялось интересным изучить зависимость степени окисления СО от его парциального давления в более широком интервале при постоянной удельной скорости подачи (табл. 5.). Этот цикл исследований проводился в интервале температур 50-75 °С и при удельной скорости подачи 2,0 моль/кг кат.час., парциальное давление СО варьировали от 0,001 до 0,010 атм.

Как видно из приведенных результатов зависимость степени превращения СО в СО₂ от его парциального давления имеет вид кривой с максимумом.

Изменение парциального давления кислорода в изученных условиях не оказывает влияния на скорость окисления СО на поверхности чувствительного элемента ТКС-СО. Изучено влияние углекислого газа на окисление углеводородов в интервале удельных скоростей подачи СО 0,5-2,5 моль/кг кат. час при температуре 50°С и парциальном давлении кислорода 0,2 атм. Установлено, что введение в зону реакции углекислого газа (0,05 атм) сопровождается понижением степени окисления СО на поверхности катализатора чувствительного элемента сенсора во всех изученных сочетаниях параметров. Взаимодействие СО с кислородом, приводящее к образованию СО₂, включает несколько промежуточных стадий. Анализ экспериментальных и литературных данных показывает, что в зави-

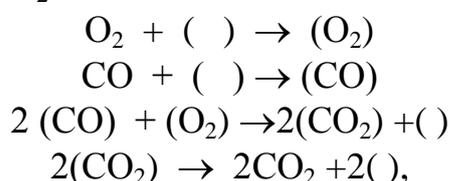
симости от природы катализатора окисление СО может протекать по различным механизмам.

Таблица 5

Влияние парциального давления СО на степень его превращения в СО₂

п/п	Парциальное давление СО, атм.	Степень превращения СО в СО ₂ , %	
1	0,001	36,5	48,5
2	0,003	47,4	64,0
3	0,005	44,0	65,5
4	0,007	40,6	62,1
5	0,010	35,0	55,8

В настоящее время существует несколько точек зрения на механизм взаимодействия оксида углерода с кислородом. Из них наиболее вероятным в присутствии катализатора термokatалитического сенсора является механизм, согласно которому образование СО₂ протекает между адсорбированных на поверхности катализатора СО и О₂ согласно схеме:



где: () – активные центры на поверхности оксида металла. Схема предусматривает адсорбцию реагентов на поверхности катализатора, их взаимодействие на этой поверхности и десорбцию продуктов реакции в объем. Следует отметить также, что углекислый газ в значительной степени снижает скорость окисления СО. В связи с этим можно предположить, что кинетика окисления СО в присутствии подобранного катализатора описывается уравнением вида:

$$W = k \frac{K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2})^n},$$

где: $n > 1$, k - константа скорости реакции; $K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}$ - адсорбционный коэффициент и парциальное давление СО; $K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}$ - адсорбционный коэффициент и парциальное давление СО₂.

В четвертой главе «**Разработка селективных термokatалитических сенсоров для контроля содержания оксида углерода (II) и паров углеводородов в выхлопных и дымовых газах**» изучены метрологические характеристики ТКС и выявлены оптимальные условия определения СО и углеводородов в смеси газов. Используя подобранный катализатор и оптимальные условия анализа был изготовлен ТКС для СО (ТКС-СО). Испытаниям подвергались образцы ТКС-СО, используемые для контроля содержания СО в дымовых, выхлопных газах и технологических газах. Программа испытания сенсора включала проведение специальных экспериментов, связанных с установлением времени готовности, динамических, градуировочных характеристик, а также выявление степени его селективности и стабильности работы. Испытания проводились в обычных и эксплуатационных режимах с использованием стандартных смесей газов. Влияние напряжения питания на сигнал сенсора представлено в табл.6. Наиболее высокий сигнал сенсора (44,4 мВ) наблюдается при значении питания 2,0 В и поэтому все последующие опыты проводились при такой величине питания.

Таблица 6

Зависимость сигнала ТКС от напряжения питания ($C_{CO}=2,5$ об.%, $n=5$, $P=0,95$)

Напряжение, В	Сигнал сенсора, мВ		
	$x \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$
1,5	12,6 \pm 0,4	0,21	2,2
1,8	29,7 \pm 0,6	0,32	1,1
2,0	44,4 \pm 0,5	0,40	1,1
2,2	38,5 \pm 0,6	0,21	0,9
2,4	33,1 \pm 0,5	0,40	1,4
2,5	25,4 \pm 0,5	0,30	1,3

Результаты определения динамических характеристик ТКС позволили установить, что у разработанных сенсоров время начала реагирования $t_{0,1}$ -1-2 с, постоянное время $t_{0,65}$ -5 с, а время установления показаний $t_{0,9}$ -достигает до 7 с и полное время измерения $t_{п}$ 9 с, что указывает на возможность экспрессного определения СО разработанными сенсорами.

Зависимость сигнала сенсора от концентрации СО изучали в интервале его концентрации 0,1-10,0 об.%. В исследованном интервале зависимость сигнала ТКС-СО от концентрации СО имеет прямолинейный характер (табл.7).

Таблица 7.

Зависимость сигнала ТКС-СО от концентрации СО в смеси ($n=5$; $P=0,95$)

п/п	Концентрация СО в смеси, об. %	Сигнал сенсора, мВ		
		$x \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$
1	0,1	2,2 \pm 0,1	0,08	3,6
2	1,0	22,2 \pm 0,2	0,16	0,7
4	3,0	66,6 \pm 0,4	0,32	0,5
5	6,0	133,2 \pm 0,8	0,64	0,5
7	10,0	222,5 \pm 0,8	0,64	0,3

Проверка стабильности сигнала сенсора проводилась при непрерывной работе ТКС в течение 3000 час. При этом сигнал сенсора за регламентированный интервал времени сохраняется стабильным. Изменение сигнала за регламентированный интервал времени (Δt_g) 1,5 %.

Селективность разработанного сенсора по СО определяли в присутствии H_2 , паров бензина, CH_4 , H_2O и CO_2 . Разработанный сенсор позволяет селективно определять СО в вышеуказанных многокомпонентных газо-воздушных смесях (табл.8). На основе проведенного исследования можно заключить, что разработанный сенсор вполне пригоден для непрерывного контроля содержания СО в широком интервале его концентраций в выхлопных и дымовых газах. Сенсор может работать в непрерывном режиме в комплекте с автоматическим газоанализатором выхлопных газов. Термокаталитические сенсоры и газоанализаторы относятся к перспективным приборам для контроля паров углеводородов (в частности бензина). Селективный ТКС углеводородов (ТКС- C_nH_m) состоит из измерительного и компенсационного элементов. Активность катализатора компенсационного элемента в процессе окисления углеводородов кислородом воздуха значительно ниже, чем активность катализатора измерительного элемента. В результате этого выходной сигнал измерительного эле-

мента становится пропорциональным суммарной концентрации H_2 , CO и паров углеводорода, а выходной сигнал компенсационного элемента пропорционален концентрации H_2 и CO . В результате сигнал сенсора пропорционален разности значений: $(H_2, CO \text{ и углеводороды}) - (H_2 \text{ и } CO) = \text{углеводороды}$.

Таблица 8.

Селективность ТКС-СО при определении оксида углерода ($n = 5$; $P = 0,95$)

Введено газовой смеси, об. %	Найдено CO , об. %		
	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$
$CO(1,60) + \text{воздух (ост.)}$	$1,64 \pm 0,01$	0,01	0,5
$CO(1,60) + H_2(2,00) + \text{воздух (ост.)}$	$1,68 \pm 0,03$	0,02	1,4
$CO(1,60) + CH_4(2,00) + \text{воздух (ост.)}$	$1,62 \pm 0,02$	0,02	1,0
$CO(1,60) + \text{бенз}(2,00) + \text{воздух (ост.)}$	$1,61 \pm 0,03$	0,02	1,5
$CO(1,60) + H_2O(2,00) + \text{воздух (ост.)}$	$1,63 \pm 0,01$	0,01	0,5
$CO(1,60) + CO_2(2,00) + \text{воздух (ост.)}$	$1,62 \pm 0,02$	0,02	1,0

Поэтому опыты по обеспечению селективности сенсора углеводородов проводили в присутствии H_2 и CO . После разработки конструкции и основных составляющих параметров был изготовлен селективный термокаталитический сенсор углеводородов ТКС-СпНм, методика испытаний которого включает в себя полный объем контрольных и специальных испытаний. Зависимость величины сигнала от напряжения питания изучали в диапазоне 1,5 - 3,5 В. Опыты проводились при концентрации паров бензина и дизельного топлива 2000 млн^{-1} . Результаты опытов показали, что оптимальным для ТКС-СпНм является напряжение питания 3,0 В.

Таблица 9.

Динамические характеристики термокаталитического сенсора углеводородов

ПБС - 2,5 об. %				АИ-92 1500 млн^{-1}				Диз. топлива 2500 млн^{-1}			
$t_{0,1}$	$t_{0,65}$	$t_{0,9}$	t_p	$t_{0,1}$	$t_{0,65}$	$t_{0,9}$	t_p	$t_{0,1}$	$t_{0,65}$	$t_{0,9}$	t_p
1	5	7	9	1	5	7	9	1	5	7	9
1	6	8	9	1	6	8	9	1	6	8	9
2	5	7	9	2	5	7	9	2	6	8	10

$t_{0,1}$ - время начала реагирования, с; $t_{0,65}$ - постоянное время, с; $t_{0,9}$ - время установления показаний, с; t_p - полное время измерения, с

Учитывая выявленные области применения сенсоры углеводородов должны иметь хорошие динамические характеристики. Из табл.9. следует, что время переходного процесса ТКС-СпНм составляет 9-10 с, что позволяет использовать его для экспрессного контроля углеводородов в сложных смесях.

Результаты определения градуированной характеристики ТКС-СпНм представлены в табл.10., из которых следует, что в изученном интервале зависимость аналитического сигнала сенсора от концентрации углеводородов в ГС имеет прямолинейный характер.

Проверка значений входных сигналов во времени проводилась при непрерывной работе сенсора в течение 3000 час. В экспериментах использовали ПГС с содержанием ПБС-3,0 об. %, бензина (АИ-92) 2500 млн^{-1} и дизельного топлива 2500 млн^{-1} . Было установлено, что в течение 3000 часового опыта сигнал сенсора оставался стабильным.

В отходящих газах, где используется ТКС-СпНм, помимо углеводородов

содержится ряд горючих и негорючих веществ. Влияние негорючих компонентов (CO_2 , H_2O и др.), содержащихся в смеси газах, при определении паров бензина исключается, что обусловлено их химическими свойствами и возможностями самого метода. Поэтому селективность ТКС- C_nH_m определяли в присутствии CO и H_2 , присутствующих с углеводородами в отходящих дымовых и выхлопных газах. Эксперименты проводили при нормальных условиях с применением стандартных смесей с концентрацией паров бензина и дизельного топлива по 2000 млн^{-1} , CO и H_2 по 2,80 об. %. Установлено, что разработанный сенсор позволяет селективно определять пары бензина и дизельного топлива в смеси газов в присутствии CO и H_2 . Погрешность сенсора за счет неизмеряемых компонентов не превышает 1,5 %.

Таблица 10.

Зависимость сигнала ТКС- C_nH_m от концентрации углеводородов ($n=5; P=0,95$)

$C_{\text{АИ-91}}$, мг/м^3	Сигнал сенсора, мВ		$C_{\text{диз топ}}$, мг/м^3	Сигнал сенсора, мВ	
	$x \pm \Delta x$	$Sr10^2$		$x \pm \Delta x$	$Sr10^2$
250	$9,0 \pm 0,1$	0,9	250	$8,7 \pm 0,2$	1,8
500	$18,6 \pm 0,3$	1,3	500	$18,5 \pm 0,3$	1,3
1000	$36,0 \pm 0,2$	0,4	1000	$35,3 \pm 0,5$	1,1
3000	$108,5 \pm 1,0$	0,7	3000	$105,5 \pm 0,9$	0,7
5000	$180,2 \pm 1,7$	0,8	5000	$175,7 \pm 1,9$	0,9

Таким образом, разработаны ТКС- CO и ТКС- C_nH_m , обеспечивающие экспрессное определение CO и углеводородов в широком интервале их концентраций в дымовых, выхлопных и технологических газах. Разработанные сенсоры по точности и воспроизводимости не уступают известным аналогам, сохраняя при этом следующие характеристики: экспрессность, портативность, простоту в эксплуатации и изготовлении. Разработанные сенсоры могут быть использованы в составе автоматических газоанализаторов и сигнализаторов.

В пятой главе «Разработка термokatалитического датчика контроля кислорода в выхлопных и дымовых газах» приведены результаты разработки и исследования метрологических параметров термokatалитического датчика кислорода (ТКД- O_2), который состоит из блока подготовки ПГС анализируемого газа с горючим компонентом и ТКС. В качестве горючего компонента использован изо-октан (или этанол). Принцип работы ТКД- O_2 основан на обеспечении избытка горючего компонента в реакционной камере по отношению к O_2 . Наличие O_2 в смеси приводит к окислению горючего компонента на поверхности катализатора термочувствительного элемента. При этом прирост температуры чувствительного элемента определяется содержанием лимитирующего компонента (O_2) в смеси. В качестве катализатор ТКД- O_2 использован 0,3% $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$. Было установлено, что в интервале концентрации O_2 0,1-20,0 об. % избыток изооктана над O_2 в реакционной смеси достигается при температуре 25°C . В присутствии изооктана в интервале концентрации O_2 0,1-20,0 об.% сигнал ТКД- O_2 равен 1,87 - 379,74 мВ и имеет линейный характер. Аналогичное линейное увеличение сигнала ТКД- O_2 от 1,92 до 382,24 мВ в диапазоне концентрации кислорода от 0,1 до 20,0 об.% наблюдается также при замене изооктана на этанол, что не приводит к резкому изменению величины сигнала ТКД- O_2 по кислороду. При использовании этанола в качестве горючего компонента наиболее привлекательным качеством ТКД- O_2 является большой ресурс его работы, что ведет к долговечности анализатора в целом. Зависимость вели-

чины сигнала сенсора от напряжения питания изучали в интервале 1,0-3,0 В, при этом наиболее высокий сигнал сенсора с катализатором 0,5% Pt/Al₂O₃ соответствует 2,1 В. Результаты определения зависимости сигнала сенсора от содержания O₂ при его диапазоне концентраций от 0,1 до 25,0 об. % показали, что градировочная характеристика ТКД-O₂ имеет прямолинейный характер.

В исследованиях определялись параметры переходного процесса установления сигнала сенсора. Было установлено, что у разработанного сенсора время начала реагирования (t_{0,1}) составляет 6 с., постоянное время (t_{0,63}) не более 12 с., время установления показаний (t_{0,9}) 19 с. и полное время (t_p) 24 с.

Проверка значений выходного сигнала во времени контролировалась при непрерывной работе ТКД-O₂ в течение 5000 час и полученные результаты представлены в табл. 11. Сигнал сенсора в течение регламентированного интервала времени остаётся стабильным. Изменение значения выходного сигнала в течение регламентированного интервала времени оценивалось максимальным расхождением сигнала сенсора:

$$\Delta t_q = (U_{\max} - U_{\min}) * 100/U_{\text{шк}} \quad (1),$$

где: Δt_q - предел допускаемого изменения выходного сигнала за регламентированный интервал времени; U_{\max} и U_{\min} – максимальное и минимальное расхождения сигнала; $U_{\text{шк}}$ - шкала прибора (КСП - 4 от 0 до 50 мВ).

Таблица 11.

Стабильность ТКД-O₂ при определении O₂ (n=5, P=0,95; C_{O2}=1,0 об.%)

Время, час.	Сигнал сенсора ($\bar{x} \pm \Delta x$), мВ		
	№ 1	№ 2	№ 3
1	22,4±0,1	22,0±0,4	27,1±0,1
240	22,5±0,2	22,7±0,2	27,1±0,2
1000	22,5±0,2	22,5±0,3	27,2±0,2
3000	22,8±0,3	22,4±0,2	27,5±0,2
5000	21,9±0,3	22,6±0,2	27,0±0,4

Результаты расчетов показывают, что значение Δt_q за регламентированный интервал времени равно 2,2 %. Разработанный сенсор обеспечивает определение O₂ в отходящих газах топочных установок в присутствии неизмеряемых компонентов дымовых газов таких как: CH₄, CO, H₂, N₂, H₂O и CO₂ в широком интервале их концентраций. Погрешность сенсора за счет неизмеряемых компонентов не превышает 2,5 %.

В шестой главе «**Разработка автоматических газоанализаторов мониторинга кислорода, оксида углерода (II) и паров углеводородов (ПБС, бензина и дизельного топлива) в выхлопных и дымовых газах**» приведены результаты разработки и исследования метрологических параметров газоанализаторов мониторинга состава дымовых и выхлопных газов. Проблема контроля содержания O₂ в газовой среде связана как с широким его применением в технологических процессах, так и его особым местом в процессах жизнедеятельности. С применением быстродействующего ТКД-O₂ изготовлен газоанализатор O₂ (ГА-O₂), не уступающий по основным характеристикам известным аналогам. В зависимости от решаемой аналитической задачи диапазон измерений ГА-O₂ варьируется от 0-1000 мг/м³ до 0-25,0 % об.

Проверку диапазона измерений и основной погрешности ГА-О₂ проводили с применением стандартных смеси газов. Основная приведенная погрешность ГА-О₂ с диапазонами 0-1000 мг/м³ и 0-25,0 об % в оптимальных условиях соответственно равна 0,40 и 0,88 %, а дополнительная погрешность, обусловленная изменением температуры в интервале -10 - +50⁰С, не превышает 0,1% и намного меньше, чем основная погрешность самого прибора. Испытания воздействия атмосферного давления проводились в интервале 600-900 мм рт.ст. Погрешность определения концентрации кислорода в изученном диапазоне давления 1,0% и не превышает значения основной погрешности. Значения погрешности анализатора за счет изменения влагосодержания газовой смеси определяли как разницу сигналов увлажнённой (до 95 %) и неувлажнённой смесей газов при нормальных условиях. Дополнительная погрешность анализатора в исследованном интервале влажности равна 1,0 %. Суммарная дополнительная погрешность ГА-О₂, характеризующая совокупность значений погрешностей от влияния различных факторов, определялась по формуле:

$$\gamma_s = \sqrt{(\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 + \gamma_4^2 + \gamma_5^2 + \gamma_6^2 + \dots)} \quad (2),$$

где: $\gamma_1^2, \gamma_2^2, \dots$ - значения дополнительных погрешностей, полученных при изменении влияющих факторов.

Суммарная дополнительная погрешность ГА-О₂ за счет изменения температуры, влажности и давления газовой среды составляет $\pm 1,45$ % и это удовлетворяет требованиям ГОСТа 13320-81. Предлагаемый «ГА-О₂» на базе ТКД-О₂ отличается высокой чувствительностью, точностью измерения, компактностью и маломощностью.

Таблица 12.

Результаты испытания газоанализатора «ГА-О₂» в реальных условиях

№ анализа	Содержание кислорода в дымовом газе, об. %		
	Показания «ГА-О ₂ »	Показания «МН5106»	Результаты хим. анализа
1	2,4±0,1	2,41±0,04	2,5±0,1
2	2,8±0,1	2,82±0,08	2,9±0,2
3	4,2±0,2	4,14±0,23	4,2±0,2
4	5,3±0,2	5,39±0,25	5,5±0,3

Коэффициент избытка воздуха (α) является весьма важной характеристикой процесса горения для любой модификации печи. Значение α при сжигании топлива находится в диапазоне 1,05-1,20. Уменьшение α ниже оптимальных пределов может привести к неполноте сгорания газа, а увеличение - к неоправданным потерям тепла с уходящими газами, имеющими высокую температуру. Величину α можно контролировать по содержанию О₂ в уходящих газах. Испытание «ГА-О₂» в реальных условиях проводили на объектах управления центрального пароснабжения г. Джизака. При испытании наблюдалась сходимость показаний «ГА-О₂» с таковыми газоанализатора МН 5106 и с результатами химического анализа (табл. 12). Сходимость показаний газоанализаторов позволяет сделать вывод, что ГА-О₂ может быть использован для определения О₂ в дымовых газах.

Для оценки точности и правильности ГА-О₂ были проведены исследования, заключающиеся в параллельном проведении анализов готовых смесей различными методами (табл. 13).

Таблица 13.

Результаты определения содержания О₂ различными методами (n=5; P=0,95).

Содер. О ₂ в сме- си, об. %.	Найдено О ₂ , об.%					
	Термокаталитическим методом ГА-О ₂)		Газохроматографическим методом (Кристалл-2000)		Химическим методом (ВТИ)	
	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr*10 ²	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr*10 ²	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr*10 ²
0,5	0,51±0,02	3,4	0,49±0,01	1,6	0,6±0,02	2,7
5,0	4,94±0,05	0,8	5,02±0,05	0,8	4,9±0,07	1,2
20,0	19,94±0,14	0,6	20,02±0,12	0,5	20,1±0,16	0,6

Как следует из табл.13, «ГА-О₂» по точности и правильности не уступает известным химическим и газохроматографическим методам, сохраняя при этом следующие преимущества: экспрессность, портативность, простота в эксплуатации, быстроедействие и возможность автоматизации контроля и управления процессом горения.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов разработан термокаталитический метод и на его основе создан газоанализатор для определения О₂ в выхлопных и дымовых газах.

На основе селективных ТКС-СО был изготовлен газоанализатор «АГ-СО» с диапазон 0-250 мг/м³ и 0-4,0 об.%. Установлены диапазоны определяемых концентраций СО, найдены основные и дополнительные погрешности «АГ-СО». Результаты проверки диапазона измерений и основной погрешности АГ-СО представлены в табл. 14, из которых видно, что основная приведенная погрешность АГ-СО, рассчитанная на основании данных, составляет 0,7 %.

Таблица 14

Результаты определения СО газоанализатором АГ-СО (n=5, P=0,95)

Введено СО, % об	Найдено СО, $x \pm \Delta x$, % об	S	Sr*10 ²	Основ. прив. погр-сть, γ %
0,44	0,47±0,02	0,016	3,1	0,7
1,64	1,62±0,06	0,048	2,9	0,6
2,86	2,83±0,09	0,070	2,3	0,7
4,00	3,95±0,11	0,085	2,1	0,7

Результаты определения дополнительной погрешности «АГ-СО», обусловленной изменением температуры, представлены в табл. 15, из которых следует, что она составила не более 0,02 % и намного меньше, чем основная погрешность прибора. Максимальная дополнительная погрешность за счет изменения давления наблюдается при 600 мм рт.ст. и равна 0,03 %. Суммарная дополнительная погрешность «АГ-СО» за счет изменения температуры, влажности и давления газовой среды во всех случаях составляла ±1,05%.

Для оценки правильности и точности результатов АГ-СО были проведены исследования, заключающиеся в параллельном проведении анализов готовых смесей различными методами на анализаторах АГ-СО, ТП-1120 и Газохром 3101. Результаты сравнительных оценок полученных при этом данных показали, что предлагаемый термокаталитический газоанализатор по сравнению с известными термокондуктометрической и газохроматографической установками

обеспечивает более высокую правильность, точность, а также воспроизводимость определения СО в газовых средах.

Таблица 15.

Результаты определения СО при различных температурах (n=5, P=0,95)

Температура, °С	Введено СО, об. %	Найдено СО (x±Δx), об. %	Sr*10 ²	Погрешность при t _{опыта} , γ _t	Доп. погрешность, (γ _{доп})
20	2,85	2,83±0,06	1,6	0,02	
10	2,85	2,81±0,07	2,1	0,04	0,02
35	2,85	2,82±0,01	0,5	0,03	0,01
50	2,85	2,88±0,01	0,5	0,03	0,01

В результате проведенных исследований было установлено, что содержание в газовой смеси СО₂ до 2,5 об.%, SO₂ до 100 мг/м³ и NO₂ до 20 мг/м³ не оказывает существенного влияния на точность работы «АГ-СО»; суммарная дополнительная погрешность прибора от влияния неизмеряемых компонентов составила не более 1,5 %. В результате испытаний ТКС с учётом требований стандартов на промышленные газоанализаторы был разработан газоанализатор «ГА-СН» для мониторинга углеводородов (паров бензина, дизельного топлива и пропан-бутановых смесей) в атмосферном воздухе, дымовых и выхлопных газах. Конструктивно разработанный газоанализатор выполнен в виде переносного прибора, состоящего из газоанализатора с термокаталитическим сенсором и пробоотборного зонда. Основная приведенная погрешность газоанализатора с диапазоном измеряемых концентраций 0-1000 мг/м³ при определении паров бензина не превышает 0,7 %, что находится в пределах, установленных по ГОСТу 52033-2003. Погрешность, вызванная изменением влагосодержания анализируемой газовой смеси, составляет не более 0,5 %. Вариации показаний «ГА-СН» не превышают 0,5 доли абсолютного значения предела допускаемой основной погрешности, что свидетельствует о его пригодности.

Проверка устойчивости ГА-СН к перегрузке по концентрации осуществлялась при содержании в газовой смеси 50-1000 мг/м³ бензина. В качестве перегрузочной газовой смеси служила стандартная газозоудушная смесь с концентрацией бензина 2500 мг/м³. Проверку производили сравнением выходных сигналов на стандартных ГС до и после воздействия перегрузочной смеси. Как следует из табл.16, значение дополнительной погрешности ГА-СН при воздействии перегрузочной концентрации не превышает 1,5 %.

Результаты, приведенные в табл.16, подтверждают возможность применения разработанного анализатора для автоматического определения содержания углеводородов в выхлопных газах автотранспорта с целью оценки работы двигателя и выбора оптимальных условий его эксплуатации.

Таблица 16.

Устойчивость ГА-СН к перегрузкам по концентрации (n=5, P=0,95)

Содерж. паров бензина в смеси, мг/м ³	Сигнал до воздействия перегрузки, мг/м ³			Сигнал после воздействия перегрузки, мг/м ³			Основная приведенная погрешность, (γ _с), %	
	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr*10 ²	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr*10 ²	до	после
50	51±1	1,24	2,43	52±1	1,24	2,38	0,1	0,2
500	499±4	4,96	0,99	511±5	6,2	1,21	0,1	1,1
1000	1011±8	9,92	0,98	1015±9	11,2	1,10	1,1	1,5

Была изучена возможность применения ГА-СН для контроля углеводородов в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания. Измерение содержания углеводородов в выхлопных газах осуществляли при работе двигателя на холостом ходу для двух частей вращения коленчатого вала: минимальной (n_{\min}) и повышенной ($n_{\text{нов}}$). Результаты определения содержания углеводородов в выхлопных газах автомобиля марки Жигули представлены в табл.17.

Таблица 17

Результаты определения углеводородов в выхлопных газах автомобиля Жигули ($n = 5$ $P = 0,95$).

После отработки двигателя тыс. км	Найдено углеводородов, млн ⁻¹			
	Термокаталитическим методом (ГА-СН)		Оптическим методом (ИНФРОЛИТ)	
	$x \pm \Delta x$	$Sr * 10^2$	$x \pm \Delta x$	$Sr * 10^2$
27	1823±23	1,1	1764±31	1,6
154	2482±33	1,3	2411±31	1,8
265	3431±27	1,4	3503±28	0,9
300 после кап. рем.	3822±38	0,8	3843±35	0,8

Разработанный термокаталитический анализатор оксида углерода (II), кислорода и паров углеводородов по аналитическим и техническим параметрам не уступает существующим аналогам, а по некоторым параметрам (масса, габаритные размеры, электропитание, быстродействие, селективность и т.д.) даже превосходят широко используемые на практике анализаторы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Созданы селективные термокаталитические методы и сенсоры для мониторинга оксида углерода (II), кислорода и углеводородов. Селективность определения предложено обеспечивать использованием термокаталитических элементов сенсора, содержащих катализаторы, обладающие неадекватной активностью к компонентам смеси газов.

2. Определена активность катализаторов на основе оксидов металлов с добавкой и без добавки Pt и Pd в процессе окисления горючих веществ. Найден состав катализатора и оптимальные условия окисления CO, O₂ и углеводородов (паров бензина, дизельного топлива и ПБС), обеспечивающих селективность термокаталитического определения в присутствии горючих ингредиентов из состава промышленных газообразных выбросов.

3. Используя подобранные катализаторы (Pd-CdO/Al₂O₃ и Pd-NiO/Al₂O₃) и оптимальные условия изготовлен селективный термокаталитический сенсор CO. Объяснено, что наиболее высокий сигнал сенсора обеспечивается при значении его питания 2,0 В. В интервале концентраций CO 0,1-10,0 об.%. зависимость сигнала сенсора от концентрации имеет прямолинейный характер и обеспечивает возможность непрерывной работы сенсора в течение 3000 час.

4. Подобраны катализаторы (Pd-NiO/Al₂O₃ и Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃) для чувствительных элементов селективного термокаталитического сенсора углеводородов. При 350 °С в присутствии Pd-NiO/Al₂O₃ наблюдается 100 %-ное окисление CO и H₂, углеводороды на данном катализаторе практически не окисляются. При этой же температуре в присутствии Pt-CoO-MnO₂/Al₂O₃ наблюдается полное окисление CO, H₂ и углеводородов. В результате объяснено, что разность сигналов первого и второго чувствительного элемента соответствует концентрации определяемого компонента углеводорода.

5. Установлено влияние линейной скорости и парциального давления компонентов на процесс окисления СО в широком диапазоне концентраций исходных веществ и продуктов реакции. При линейных скоростях газового потока выше 1,0 см/с и размера зерен катализатора от 0,1 до 1,5 мм наблюдается протекание реакции окисления СО в кинетической области. Предложен механизм окисления СО в присутствии катализатора чувствительного элемента сенсора.

6. В результате изучения аналитических и метрологических параметров установлены оптимальное значение напряжения питания (3,0 В), время переходного процесса (9-10 с), ресурс непрерывной работы (1500 ч.), чувствительность и селективность сенсора углеводорода. Показано, что созданный сенсор по точности, воспроизводимости, экспрессности, портативности, простоте в эксплуатации и изготовлении несколько не уступают известным зарубежным аналогам.

7. Создан термокаталитический датчик (ТКД-О₂) и метод для определения О₂ в дымовых газах. Время начала реагирования ($t_{0,1}$) разработанного сенсора составляет 6 с., в течение 5000 часов работы сигнал сенсора сохраняется стабильным. Предложено определение кислорода термокаталитическом датчиком в дымовых и выхлопных газах в присутствии СН₄, СО, Н₂, N₂, Н₂O и СО₂ в широком интервале их концентраций.

8. На основании результатов теоретических и экспериментальных исследований создан термокаталитический анализатор кислорода «ГА-О₂». Основная приведенная погрешность концентрации кислорода составила 0,88 % в диапазоне 0-25,0 % об, а за счет изменения температуры, влажности и давления газовой среды суммарная дополнительная погрешность ±1,45%. ГА-О₂ по метрологическим характеристикам удовлетворяет требованиям ГОСТ а для данного класса приборов и обеспечил высокую точность и стабильность.

9. Используя селективный сенсор, создан автоматический газоанализатор («АГ-СО») для измерения концентрации СО в составе смеси газов. Значения погрешностей и вариации сигнала «АГ-СО» не превышают допустимые пределы этих параметров, установленных ГОСТом 13320-81 и предложено «АГ-СО» для определения содержания СО в газовой смеси СО₂, SO₂, и NO₂.

10. Создан газоанализатор «ГА-СН» для мониторинга углеводородов (паров бензина, дизельного топлива и пропан-бутановой смеси) в сложных многокомпонентных смесях газов. Автоматический газоанализатор по аналитическим и техническим параметрам не уступает существующим, а по некоторым параметрам (масса, габаритные размеры, электропитание, быстродействие, селективность и т.д.) даже превосходит широко используемые на практике аналоги и рекомендован к применению для мониторинга состава атмосферного воздуха газо- и бензозаправочных станций, а также выхлопных газов.

**SCIENTIFIC COUNCIL DSc.27.06.2017.K.01.03 ON
THE ADMISSION OF SCIENTIST DEGREES
THE NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

JIZZAKH STATE PEDAGOGICAL INSTITUTE

SULTONOV MARAT MIRZAYEVICH

**DEVELOPMENT OF AUTOMATIC THERMOCATALYTIC METHODS
FOR MONITORING THE COMPOSITION OF EXHAUST AND OF
SHNOOK GASES**

02.00.02 - Analytical chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT
FOR THE DOCTOR OF CHEMICAL SCIENCES (DSc)**

Tashkent – 2019

The title of the doctoral dissertation (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration number of B2017.1.DSc/K4.

Doctoral dissertation was performed at the Jizzakh State Pedagogical Institute.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online ik-kimyo.nuu.uz. and on the website of «ZiyoNET» information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific consultant: **Abdurakhmanov Èrgashboy**
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Official opponents: **Smanova Zulaykho**
Doctor of Chemical Sciences, Professor
Shabilalov Azad
Doctor of Chemical Sciences, Professor
Guro Vitaliy
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Leading organization: Tashkent chemical -technological institute

The defense of the dissertation will take place on «___» _____ 2019 at «___» o'clock at a meeting of Scientific council DSc.27.06.2017.K.01.03 at the National university Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, 4 Universityi str. Ph.: (99871)227-12-24; fax: (99871)246-53-21, (99871)246-02-24; e-mail: chem0102@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan (registration number_____) (Address: 100174, Tashkent, 4 Universityi str. Ph.: (99871)-227-12-24; fax: (99871)246-53-21, (99871)246-02-24)

The abstract of the dissertation has been distributed on «___» _____ 2019 year

Protocol at the register № _____ dated «___» _____ 2019 year

Kh. Sharipov
Chairman of Scientific Council for
awarding of scientific degrees, Doctor of
Chemical Science, Professor

D. Gafurova
Scientific Secretary of Scientific Council
on award of scientific degrees, Doctor of
Chemical Science

Z. Smanova
Chairman of Scientific Seminar Council
for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of doctoral dissertation)

The aim of the research is concluded in elaboration on the base metals of platinum group and their oxides automatical thermocatalytical methods for control of composition of atmospheric air, transport and technological wastes.

The objects of the research work atmospheric air and exhaust gases of chemical, petrochemical enterprises, gas - and petrol stations, standard gas mixtures, transport, smoke, process gas emissions.

Scientific novelty of research work is as follows:

studied the regularities of oxidation of combustible substances in presence of different catalysts and to establish the composition of the catalysts thermocatalytical sensors O₂, CO and hydrocarbons;

method of selective thermocatalytical determination of CO and hydrocarbons based on using thermosensitive elements (measuring and compensating) of sensors containing catalysts possessed by unadequative activity to components of gaseous mixtures;

for the first time thermocatalytical method of determination of content of O₂ in smoke gaseous mixture based on oxidation of combustible component by air in the presence of O₂ on the surface of catalyst of thermocatalytical sensor has been elaborated;

influence of different factors on meteorological, exploited and some other parameters of thermocatalytical sensors on CO, O₂ and hydrocarbons determined;

express method of determination of coefficient of surplus of air (α) in smoke and exhaust gases based on using thermocatalytical method in base of which is principle of working of gasoanalyser "GA-O₂" has been elaborated.

Implementation of research results. On the base by elaboration of gasosensibilethermocatalytical elements using for decision of some problems of industry and ecology following implementations have been introduced:

thermocatalytical gasoanalyser for automatical determination hydrocarbons has been introduced in practice of analytical laboratory OOO «Mubarek gas-processing fabric» (reference from OOO «Mubarek gas-processing fabric» № 33/GK-18-07 from 25.01.2019). In result new automatical gas-analysators can be used for determination of hydrocarbon in real conditions;

thermocatalytical gasoanalyser for automatical determination CO has been introduced in practice of analytical laboratory OOO «Mubarek gas-processing fabric» (reference from OOO «Mubarek gas-processing fabric» № 726/GK-18-07 from 07.07.2018). In result new automatical gas-analysators can be used for determination of CO in real conditions;

results of scientific-investigational works by elaboration of high-effective semiconductive sensors on O₂, CO and hydrocarbons have been used in fundamental scientific grant FZ-06 «Investigation of theoretical bases of using of nitrogen- and phosphorous- containing compounds as slowers of combustion of light-inflammable materials» (reference 89-03-929 of Minister of high and middle special education of Uzbekistan Republic from 06.03.2018 year). Influence of nitrogen- and phosphorous antiperens on mechanism of process of combustion of textile materials.

The structure and volume of the dissertation. Dissertation consists of introduction, six chapters, conclusion, bibliography and applications. The volume of the dissertation is 200 pages.

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Абдурахманов Э., Султанов М.М, Тиллайев С.У. Методы и приборы для определения кислорода. Монография. Academic Publishing (Германия). Saarbrücken 2013. -110 с.

2. Тиллайев С.У., Султанов М., Абдурахманов Э., Калядин В.Г. Подбор оптимальных параметров термokatалитического датчика кислорода. // Вестник НУУз. -2010. №4. С.79-82. (02.00.00., №12).

3. Султонов М.М., Абдурахманов Э., Тиллаев С.У. Определение состава дымовых газов и способ повышения эффективности использования природного газа.//Ўзбекистон нефть ва газ журнали. -2013. № 4. С.42-45. (02.00.00., №7).

4. Sultanov M.M., Abdurahmonov E. Sensor for monitoring of carbon II in composition gases of avtotransport means.// Austrian Journal of Technikal and Natural Scienses. Austria.-2017, № 9-10. P. 76-79. (02.00.00., №2).

5. Султанов М.М., Абдурахманов Э. Способ получение и аттестация стандартных газовых смесей кислорода и оксида углерода (II). // Вестник НУУз. -2017. №3/2. С. 478-480. (02.00.00., №12).

6. Султанов М.М., Абдурахманов Э. Разработка катализатора для термokatалитического сенсора оксида углерода.// Самарқанд давлат университети илмий тадқиқотлар ахборотномаси. -2017. №5. Б. 144-147. (02.00.00., №9).

7. Абдурахманов Э., Султанов М.М. Газоанализатор для мониторинга паров углеводородов в атмосферном воздухе, дымовых и выхлопных газах.// Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув. -2017. №6. С.44-49. (02.00.00., №10).

8. Султанов М.М., Абдурахманов Э. Термokatалитический газоанализатор для определения оксида углерода (II). // Universum: технические науки, электрон. научн. журн. 2018. №2 (47). (02.00.00., №1).

9. Султанов М. М., Абдурахманов Э. Изучение влияния внешних параметров на погрешность термokatалитического анализатора оксида углерода. // Universum: химия и биология, электрон. научн. журн. -2018. №1 (43). (02.00.00., №2).

10. Султанов М.М., Абдурахманов Э. Изучение влияния различных факторов на погрешность определения углеводородов термokatалитическим методом.// Фан ва технологиялар тараққиёти. -2018. №1.С.54-61. (02.00.00., №14).

11. Абдурахманов Э., Султанов М.М., Бегматов Р. Изучение активности и селективности катализатора термokatалитического сенсора углеводородов.// Вестник НУУз. -2018. №3/1. С.547-552. (02.00.00., №12).

II бўлим (II часть; II part)

12. Абдурахманов Э., Даминов Г.Н., Султанов М.М. Двухканальный автоматический анализатор для контроля содержания оксида углерода и углеводо-

родов из состава технологических и выхлопных газов.// Журн. Хим. промышленность. Санкт-Петербург. -2007.Т.84. № 7. С.361-366.

13. Даминов Г.Н., Абдурахманов Э., Нормурадов З., Султанов М.М. Исследование катализатора термокаталитического сенсора для контроля паров углеводородов в выхлопных газах автотранспорта.//Самарқанд давлат университети илмий тадқиқотлар ахборотномаси. -2007. № 5. Б. 24 - 28.

14. Даминов Г.Н., Султанов М.М., Абдурахманов Э., Каримова Ф. Селективный химический сенсор для мониторинга паров бензина и дизельного топлива из состава выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания.//Журн. Химическая промышленность. Россия. -2007. Т.84. № 6. С.317-320.

15. Абдурахманов Э., Даминов Г.Н., Нормурадов З.Н., Султанов М. Исследование активности катализаторов в процессе окисления компонентов выхлопных газов.//Узб. хим. журн. -2008. № 2. С. 22-25.

16. Абдурахманов Э., Тиллаев С., Султанов М.М. Термокаталитический датчик кислорода.//Журн. Химическая промышленность. Россия. -2010. Т.87. № 1. С.44-48.

17. Абдурахманов Э., Тиллаев С., Султанов М.М. Метрологические характеристики термокаталитического сенсора кислорода.//Журн. Химическая промышленность. Россия. -2010. Т.87. № 1. С.49-52.

18. Султанов М.М., Абдурахманов Э.А., Тиллайев С.У. Чиқинди газлари таркиби мониторингининг термокаталитик усули.// Самарқанд давлат университети илмий тадқиқотлар ахборотномаси. - 2013. № 5. Б. 101 - 106.

19. Тиллайев С.У., Султанов М.М., Тошпулатова Х., Абдурахманов Б., Абдурахманов Э., Приготовление и аттестация стандартных газовых смесей сероводорода с воздухом.//«Аналитик кимё ва экологиянинг долзарб муаммолари» илмий-амалий конф. материаллари, Самарқанд 2006, Б. 118-120.

20. Абдурахманов Э., Даминов Г.Н., Султанов М.М. Метрологические характеристики сенсора контроля СО из состава транспортных выбросов.//«Аналитик кимё ва экологиянинг долзарб муаммолари» илмий-амалий конф. материаллари, Самарқанд, 2006. Б. 125-126.

21. Абдурахманов Э., Даминов Г.Н., Султанов М.М., Саидова Ш. Оптимизация условий и разработка термокаталитического сенсора для мониторинга оксида углерода (II) из состава транспортных выбросов.//Журн. Экологические системы и приборы.- Москва, 2008. - № 2.- С. 34-36.

22. Султанов М.М., Абдурахманов Э., Даминов Г.Н. Способ обеспечения селективности термокаталитических сенсоров выхлопных газов.//Современное состояние и перспективы развития аналитической химии в Узбекистане. Материалы юбилейной межд. науч. конф., посвященной 90-летию НУУз и 100-летию академика Талипова Ш.Т., Ташкент. 2008. С.120-122.

23. Даминов Г.Н., Султанов М.М., Абдурахманов Э., Тиллайев С. Обеспечение селективности термокаталитического сенсора компонентов выхлопных газов.//Журн. Экологические системы и приборы. Москва. 2008. № 5. С.30-32.

24. Султанов М.М., Тиллайев С.У., Абдурахманов Э. Технология изготовления термокаталитического сенсора углеводородов.//«Нефть ва газ саноати ки-

мёвий технологияларининг долзарб муаммолари». Республика илмий-амалий конф. мақолалари тўплами. Қарши.2009. Б.176.

25. Султанов М.М., Тиллайев С.У., Абдурахманов Э., Даминов Г.Н. Ёниш жараёнларини оптималлаштириш ва чиқинди газлари таркиби мониторингининг термокаталитик усули.//“Ишлаб чиқаришни модернизация қилиш, техника ва технология қайта жиҳозлаш, инновациялар, иқтисодий самарали усуллар ва ноанъанавий ечимлар” мавзусидаги II-Республика илмий ва илмий техник анжумани материаллари. Фарғона 2010. Б 135-138.

26. Султанов М.М., Абдурахманов Э., Даминов Г.Н., Абдурахманов Г. Исследование активности и селективности катализаторов в процессе окисления компонентов выхлопных газов.//Сб. материалов конф. «Актуальные проблемы развития химической науки, технологии и образования в Республики Каракалпакстан». Нукус. 2011. С.12-15

27. Султанов М.М., Абдурахманов Э., Даминов Г.Н. Сенсор для определения оксида углерода и углеводородов в выхлопах транспортных средств.//Экология России и сопредельных территорий. Кемерово. Изд. Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. 2012. С 3-8.

28. Султанов М.М., Тиллайев С.У., Абдурахманов Э. Анализатор для оптимизации процесса горения.//Экология России и сопредельных территорий. Кемерово. Изд. Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. 2012. С.68-73.

29. Султанов М.М., Даминов Г. Абдурахманов И. Э.Термокаталитические методы и сенсоры экоаналитического мониторинга токсичных веществ.//Экотоксикология. Уфа, БашГУ. 2012. С.24-25.

30. Абдурахманов Э., Султанов М.М, Даминов Г.Н, Абдурахманов И. Э. Термокаталитические методы и сенсоры экоаналитического мониторинга токсичных веществ.//Нефтегазовые технологии и новые материалы; проблемы их решения. Сб. науч. трудов. Выпуск 2(7). Уфа. ООО «Монография» 2013. С.39-41.

31. Султанов М.М., Абдурахманов Э. Автоматический полупроводниковый газоанализатор оксида углерода.//Вестник Джизакского гос.педогогического института. 2013. № 1. С 33-39.

32. Султанов М.М., Абдурахманов И.Э., Тиллайев С.У., Даминов Г.Н., Абдурахманов Э. Экспресс методы и сенсоры контроля токсичных веществ.//Материалы III Межд. научно-практ. конф. «Биоразнообразие, проблемы экологии горного Алтая и сопредельных территорий: настоящее, прошлое, будущее» Россия, г. Горно-Алтайск. 2013. С. 308-309.

33. Sultanov M.M., Daminov G.N., Tillayev S.U., Abduraxmanov E. Determination of carbon oxide in exhausts of vehicles by thermocatalytic method.// Open Access Library (OALib) Journal. USA. Email: oalib_journal@oalib.com <http://www.oalib.com/journal/204>. June. 2014.

34. Султанов М.М., Даминов Г.Н., Абдурахманов Э. Создание газоанализаторов, разработка эколого-аналитических методов контроля компонентов выхлопных и дымовых газов.//Bioorganik kimyo fani muammolari VIII Respublika yosh kimyog'arlar anjumani materiallari. Namangan. 2014. T.2. С. 66-68.

35. Абдурахманов Э, Султанов М.М., Даминов Г.Н., Тиллайев С.У Ёниш жараёнлари чиқинди газлари таркибидан углерод оксиди ва углеводородларни аниқловчи наноқаватли газ сенсор.//Материалы Респуб. научно-практ. конф.: «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане». Ташкент. 2014. С. 92
36. Даминов Г.Н., Абдурахманов И.Э., Тиллайев С.У., Султанов М.С., Абдурахманов Э. Мониторинг углеводородов в атмосферном воздухе и выхлопных газах.// Межд. научно-практ. конф. «Проблемы и перспективы развития химии, нефтехимии и нефтепереработки» Нижнекамск. 2014. Т.2. С.81-83
37. Султонов М.М., Даминов Г.Н., Абдурахманов Э. Селективный мониторинг компонентов выхлопных газов автомобилей.//Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации. Сб. научных трудов XI-ой межд. научно-практ. конф. Курск. 2014. Т. 4. С.143-148.
38. Султонов М.М., Тиллаев С.У., Абдурахманов И., Мамирзаев М.А., Даминов Г.Н. Абдурахманов Э. Способ контроля коэффициента избытка воздуха.//Аналитик кимё фанининг долзарб муоммолари. IV Республика илмий амалий анжумани илмий маколалари тўплами. Термиз. 2014. 2 қисм. Б. 264-265.
39. Абдурахманов Э., Султонов М.М., Даминов Г.Н., Тиллайев С.У., Мамирзаев М.А. Турли конструкцияли печлар ва автотранспорт воситалари чиқинди газлари таркиби мониторинги учун автоматик термокаталитик усуллар ишлаб чиқиш.//«Ноанъанавий кимёвий технологиялар ва экологик муаммолар» Республика илмий–амалий анжумани материаллари. Тошкент. 2015. Б. 234-236.
40. Муродова З., Султонов М.М., Абдурахманов Э., Тиллаев С.У., Мамирзаев, М.А. Эшқобилов Ш.А. Создание селективных химических сенсоров для экоаналитического мониторинга атмосферного воздуха.//Кимёвий технология ва озиқ-овқат саноати корхоналарида ишлаб чиқариш технологияларини такомиллаштиришда инновацион ғоялар Республика илмий-амалий анжуман материаллари тўплами. Наманган. 2016. Б.73-75.
41. Абдурахманов Э., Султанов М.М., Тиллайев С.У., Эшқобилов Ш.А., Способ контроля коэффициента избытка воздуха. “Табиий бирикмалар асосидаги ресурс тежамкор усуллар” (хорижий мутахассислар иштирокида). Республика илмий - амалий анжумани. Гулистон. 2016. Б. 30-32.
42. Sultanov M.M, Abduraxmanov E., Tillayev S.U. Gas-analyzer for monitoring oxygen in exhaust and smoke gases. // The USA Journal of Applied Sciences. - 2017. №4. P.13-16.
43. Абдурахманов Э., Султанов М.М., Тиллайев С.У. Контроль концентрации кислорода в смеси газов термокаталитическим методом.//Журнал Наука и Мир. Россия. -2018. Том 1. №2 (54) С. 15-17.