

Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

УДК 502.15

К ВОПРОСУ О СОЗДАНИИ МЕТОДИКИ ПРИМЕНЕНИЯ МДП-СЕНСОРОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ВРЕДНЫХ ГАЗОВ НА ОБЪЕКТАХ ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

*А. А. Михайлов**, *В. А. Гулевский¹*, *Б. В. Тарасов²*, *В. А. Сырцов²*

ООО Научно-производственная фирма «ИНКРАМ», Москва, *e-mail: mikhailov@inkram.ru

¹27-й Научный центр Министерства обороны РФ, Москва

²ЗАО Научно-производственный центр «Модуль», Москва

Поступила в редакцию 10.04.2017 г.

Предложен подход к созданию методического аппарата по контролю вредных газовых выбросов на химически опасных предприятиях с использованием МДП-сенсоров (МДП: металл-диэлектрик-полупроводник). Разработаны высокочувствительные МДП-сенсоры, содержащие структуры Pd-SiO₂-Si и Pd-Ta₂O₅-SiO₂-Si, способные определять содержание в воздухе следующих газов: H₂, H₂S, NO₂, C₂H₅SH, NH₃, Cl₂. Сенсоры могут применяться в качестве эффективных датчиков для контроля газов на объектах химико-технологического комплекса.

Ключевые слова: МДП-сенсор, динамические и статические характеристики, концентрации исследуемых газов, химически опасные предприятия, антропогенная деятельность, химическая безопасность, риски возникновения угроз.

ВВЕДЕНИЕ

На рубеже нового тысячелетия перед всей планетой возникла жизненно важная проблема обеспечения химической безопасности человечества. Необходимость ее решения вызвана не столько негативным влиянием естественных природных явлений, сколько антропогенной деятельностью, ставшей источником губительного воздействия на биосферу. Поступление в окружающую среду многочисленных вредных химических и биологических веществ обусловлено несовершенством технологических процессов производства промышленной и сельскохозяйственной продукции, электроэнергии и тепла, отсутствием или недостаточной эффективностью очистных сооружений, возможностью аварийного выброса в окружающую среду токсичных реагентов при их разработке, транспортировке, хранении, переработке и т. д.

Крупные аварии на химически опасных объектах являются одними из наиболее опасных технологических катастроф, которые могут привести к массовому отравлению и гибели людей и животных, значительному экономическому ущербу и тяжелым экологическим последствиям. Причины аварий, в большинстве случаев, связаны с нарушениями установленных норм и правил при проектировании, строительстве и реконструкции химических

объектов, с нарушением технологии производства, правил эксплуатации оборудования, а также с отсутствием должной технологии и оборудования для проведения диагностики и оперативного контроля за химически опасными производствами.

В статье 1 Закона РФ «О безопасности» сказано, что безопасность это состояние защищенности жизненно важных интересов личности, общества и государства от внутренних и внешних угроз политического, экономического, технологического и иного характера.

Преломляя и расширяя понятие технологических угроз, можно констатировать, что химическая безопасность это состояние защищенности окружающей среды и жизнедеятельности человека от возможного отрицательного воздействия химически опасных предприятий в процессе их хозяйственной деятельности и в результате возникновения чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера.

Проблема химической безопасности значительно обострилась с появлением крупномасштабных химико-технологических комплексов в первой половине XX века. Основу химической промышленности составили производства непрерывного цикла, производительность которых не имеет, по существу, естественных ограничений.

Безопасность функционирования предприятий зависит от многих факторов: физико-химических свойств сырья, полупродуктов и продуктов, характера технологического процесса, конструкции и надежности оборудования, условий хранения и транспортирования химических веществ. Кроме того, химическая безопасность производства в значительной степени зависит от уровня профилактической работы, своевременности и качества диагностики и контроля, подготовленности и практических навыков персонала, системы надзора за состоянием технических средств аварийной защиты. Наличие практически необозримого количества факторов, от которых зависит безопасность функционирования химически опасных объектов, делает эту проблему крайне сложной и придает ей системный характер. В Российской Федерации в настоящее время функционирует свыше 10 тыс. потенциально опасных химических объектов, относящихся к топливно-энергетическому комплексу, цветной и черной металлургии, химической, целлюлозно-бумажной, горнодобывающей и перерабатывающей, пищевой и другим отраслям промышленности и сельского хозяйства. При этом 70% из них расположено в 146 городах с населением более 100 тыс. человек.

Подавляющее большинство этих объектов было построено и введено в эксплуатацию 40-50 лет назад. При нормативном сроке эксплуатации до 15-20 лет химико-технологическое оборудование к настоящему времени многократно выработало свои ресурсы, морально устарело и физически изношено [1].

На территории Российской Федерации в атмосферный воздух ежегодно продолжает поступать около 20 млн. тонн химических веществ, а накопленные токсичные отходы составили более 84 млн. тонн. По данным международных организаций, 75% всех смертельных случаев, возникающих в результате

аварий, связано с воздействием химических факторов. Тем не менее, число потенциально опасных химических объектов, выработавших свой ресурс, неуклонно растет. Объемы затрат на модернизацию, реконструкцию, вывод их из эксплуатации могут достигать 7% валового внутреннего продукта. Следует учесть, что затраты на ликвидацию последствий аварий и катастроф в 10-15 раз выше затрат, необходимых для осуществления превентивных мер.

Прогнозные оценки на ближайшую перспективу показывают, что тенденция повышения вероятности аварий химической природы в ближайшем будущем будет сохраняться. Без разработки и реализации комплексных превентивных мер количество химически опасных объектов с близкими к предельным или полностью исчерпанными техническими и технологическими ресурсами будет расти на 10% ежегодно [2].

Загрязнение вредными химическими веществами атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны, питьевой воды, почвы, продуктов питания и пищевого сырья свидетельствует о том, что проблема обеспечения химической безопасности является одной из важнейших в области охраны здоровья населения.

Необходимо отметить, что к числу наиболее значимых загрязнителей среды обитания человека (взвешенные вещества, оксиды азота, углерода, серы, полиароматические углеводороды и тяжелые металлы), за которыми ведется наблюдение, следует также отнести устойчивые экотоксиканты, например, полихлорированные бифенилы, бензофураны и диоксины.

Таким образом, вследствие усиливающегося негативного влияния химических факторов на население и окружающую среду, *увеличения риска* возникновения чрезвычайных ситуаций на потенциально опасных химических объектах *возрастают угрозы* для жизнедеятельности человека, национальной безопасности и социально-экономического развития Российской Федерации.

Одним из направлений повышения безопасности химических предприятий является разработка научно-методического аппарата организации и проведения всестороннего, оперативного контроля за производством, хранением, транспортировкой и уничтожением химических веществ.

В этой связи в данной статье рассматривается предложенная авторами методика внедрения в систему контроля безопасности комплекса сенсорных методов для оценки и измерения концентрации вредоносных газов.

МДП-СЕНСОРЫ

Сенсорные методы измерения концентраций газов привлекают все больше внимания ученых и практиков и находят все более широкое распространение благодаря их высокой эффективности и точности измерений, а также относительной миниатюрности приборов, простоте их эксплуатации и низкой стоимости. В перспективе ожидается значительное расширение области их применения: в медицине, экологии, научных исследованиях, промышленности. Особый интерес представляет контроль вредных газов (таких как H_2S , NO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, NH_3 , Cl_2) в атмосфере промышленной зоны химических предприятий. Эти газы могут быть вероятными продуктами разложения

токсичных химических веществ, таких как: фосген, несимметричный диметилгидразин (гептил), тетраоксид азота (амил) и азотсодержащих взрывчатых веществ, что расширяет область применимости сенсоров. Контроль вредных газов требует измерения чрезвычайно малых концентраций, на уровне единиц ppb, что предъявляет высокие требования к чувствительности сенсоров. Проведенный нами анализ показывает, что такими характеристиками обладают сенсоры на основе МДП-структур (МДП - металл-диэлектрик-полупроводник), выделяющиеся уникально высокой чувствительностью среди других типов сенсоров.

Впервые чувствительность МДП-структур типа Pd-SiO₂-Si к водороду была описана в 1975 г. [3]. Для объяснения чувствительности систем такого типа к H₂ была предложена следующая модель. На поверхности металлического затвора (Pd) происходит каталитическая реакция диссоциации молекул водорода на атомы, которые затем диффундируют вглубь до границы раздела фаз металл-диэлектрик и изменяют емкость МДП-структуры. Вскоре была открыта чувствительность сенсоров к H₂S [4] и NH₃ [5]. Поскольку молекулы H₂S и NH₃ содержат атомы водорода, то предполагалось, что с этим и связан механизм чувствительности изучаемых систем к этим газам, который мог быть аналогичным механизму чувствительности к H₂. Однако позже выяснилось, что МДП-структуры обладают также чувствительностью и к другим газам: NO₂ [6] и CO [7]. Очевидно, что поскольку молекулы этих газов не содержат атомов водорода, то механизм чувствительности в этом случае должен иметь иной, более общий характер. В работе [8] была предложена такая модель. По всей вероятности, изменение емкости МДП-сенсора обусловлено перераспределением электрических зарядов в области границы металл – диэлектрик, в которой ловушки захватывают молекулы газа и ориентируют их электрические дипольные моменты. За счет этого возникает зарядовый слой, порождающий изменение электрического поля в полупроводнике. Предполагается, что ловушки представляют собой нанокластеры, состоящие из атомов металла электрода и диэлектрика. Характеристики МДП-сенсоров (чувствительность, быстродействие, селективность и другие) зависят от параметров ловушек, а именно, от сечения области захвата молекул и энергии активации. В свою очередь, эти параметры определяются типом молекул в составе ловушек (нанокластеров) и их взаимным расположением. Таким образом, характеристики МДП-сенсоров напрямую связаны с составом переходного слоя металл-диэлектрик.

Ввиду неопределенности микроскопической структуры центров захвата, а также влияния большого числа факторов при их образовании на их характеристики, исследования чувствительности к тем или иным газам были проведены экспериментальными методами при комбинировании материалов и времени напыления (толщины) диэлектрика, металлического затвора и слоя пассивации. Изменяя типы и характеристики центров захвата, можно менять микроскопическую структуру напыляемых пленок и величину чувствительности МДП-структуры к газу.

Одним из способов повышения чувствительности МДП-сенсора является увеличение размера металлического затвора. Поскольку емкость МДП-конденсатора пропорциональна площади затвора, то при ее изменении в сторону увеличения, емкость МДП-конденсатора увеличивается, при этом увеличивается наклон кривой вольт - фарадной характеристики, что влечет за собой повышение чувствительности к измеряемому газу. Однако при этом подходе может возрасти величина разброса нулевых показаний, которая определяется технологией изготовления МДП-сенсоров. В ходе проводимых исследований были экспериментально определены характеристики наиболее чувствительных МДП-сенсоров.

Основой МДП-сенсора является структура (рис. 1), представляющая собой конденсатор, состоящий из пластины кремния (4), диэлектрических слоев SiO_2 и Ta_2O_5 (2, 3) и палладиевого металлического электрода (затвора) (1). Температура конденсатора поддерживается в диапазоне 100-150°C с помощью миниатюрного пленочного резистивного нагревателя (7) и стабилизируется электронным блоком с помощью терморезистора (10).

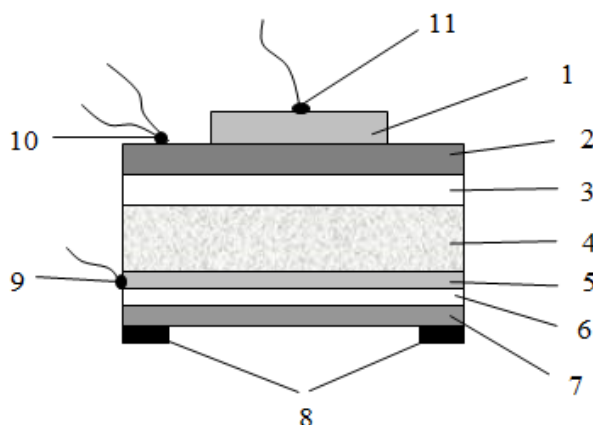


Рис. 1. Схема МДП-сенсора: 1 – пленка Pd или Pt, 2 – пленка Ta_2O_5 , 3 – слой SiO_2 , 4 – пластина кремния, 5 – металлический электрод, 6 – изолирующая пластина, 7 – пленочный нагреватель, 8 – электрические контакты нагревателя, 9, 11 – электрические контакты МДП-конденсатора, 10 – терморезистор.

На рис. 2 приведена стандартная вольт-фарадная (C-U) характеристика МДП-сенсора. Принцип действия сенсора состоит в следующем. При осаждении молекул исследуемого газа на поверхности затвора (Pd) C-U-характеристика смещается по оси U. При поддержании на конденсаторе постоянного напряжения, $U_{\text{см}}$, наблюдается изменение емкости ΔC , которое преобразуется электронным блоком в аналоговый (или цифровой) сигнал.

Для изготовления МДП-структур применяется лазерная технология напыления тонких пленок металлов и диэлектриков, суть которой состоит в испарении вещества мишени сфокусированным лазерным лучом с последующей конденсацией испаряемого вещества на подложку.

Стабилизация мелкодисперсной пленочной структуры осуществлялась методом длительного отжига в атмосферном воздухе при $T \geq 150^\circ\text{C}$ в течение

100 часов. Эта температура специально задается выше того значения, при котором данные структуры будут потом работать в газоанализаторе.

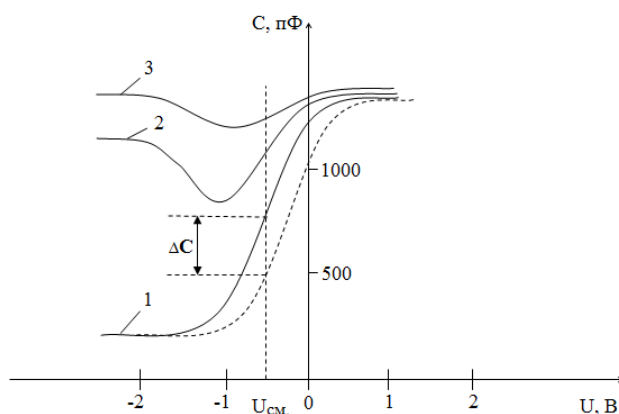


Рис. 2. Вольт-фарадная характеристика МДП-сенсора при различных температурах нагрева: 1 – 100°C; 2 – 150°C; 3 – 200°C; $U_{см}$ – напряжение смещения. Пунктирная кривая соответствует виду C-U-характеристики при воздействии исследуемого газа.

Измерение чувствительности МДП-сенсоров к исследуемым газам – аммиаку (NH_3), сероводороду (H_2S), диоксиду азота (NO_2), водороду (H_2) и этилмеркаптану (C_2H_5SH) проводилось на экспериментальной установке, блок-схема которой представлена на рис. 3.



Рис. 3. Блок-схема экспериментальной установки для исследования чувствительности МДП-сенсоров к аммиаку, сероводороду, этилмеркаптану, диоксиду азота.

Для определения вредных примесей в газовой среде были выбраны МДП-сенсоры со структурами Pd-SiO₂-Si, Pd-Ta₂O₅-SiO₂-Si, Pt-Pd-SiO₂-Si. Такие типы МДП-структур, исходя из литературных данных [7-9], наиболее чувствительны к исследуемым газам.

Типы структур сенсоров приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики МДП-сенсоров, отобранных для исследований

№ образца	Тип МДП-структуры	Испытания по газам
1	Pd-SiO ₂ -Si	NH ₃ , H ₂ S, C ₂ H ₅ SH, NO ₂ , Cl ₂ , H ₂
2	Pd-Ta ₂ O ₅ -SiO ₂ -Si	NH ₃ , H ₂ S, C ₂ H ₅ SH, NO ₂ , Cl ₂ , H ₂
3	Pd-Ta ₂ O ₅ -SiO ₂ -Si	NH ₃ , H ₂ S, NO ₂ , Cl ₂ , H ₂
4	Pt-Pd-SiO ₂ -Si	NH ₃ , C ₂ H ₅ SH, NO ₂ , Cl ₂
5	Pd-Ta ₂ O ₅ -SiO ₂ -Si	H ₂

Зависимости чувствительности сенсоров к исследуемым газам были проверены в диапазоне температур от 100 до 200°C. Из представленных на

рисунке 4 зависимости видно, что в диапазоне температур от 150 до 200°C чувствительность МДП-сенсоров к газам начинает резко падать и при температурах, близких к 200°C, становится равной нулю.

Для достижения долговременной стабильности свойств МДП-структуры наиболее предпочтительной является работа сенсора при рабочей температуре 150°C.

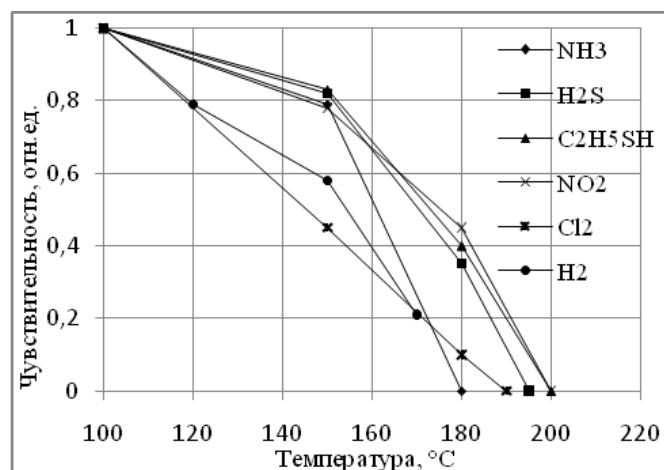


Рис. 4. Зависимости чувствительности МДП-сенсоров от температуры.

ВЫВОДЫ

Исходя из изложенных выше результатов исследований, можно сделать следующие выводы:

- МДП-сенсоры показали высокую чувствительность к исследуемым газам на уровне сотых долей (ppm), что позволило разработать на их основе газоанализаторы для измерения сверхмалых концентраций газов H₂S, NO₂, C₂H₅SH, H₂, Cl₂ и NH₃;

- разработанные на основе МДП-сенсоров газоанализаторы имеют оптимальную рабочую температуру до 150°C и необслуживаемый ресурс работы до 10 лет, что позволяет их использовать в качестве высокочувствительных датчиков определения вредных газов на предприятиях химико-технологического комплекса.

Значения минимальной концентрации для каждого типа исследованных веществ, обнаруживаемой газоанализаторами на основе МДП-сенсоров, следующие:

- Аммиак (NH₃) – 0,01 ppm;
- Сероводород (H₂S) – 0,01 ppm;
- Этилмеркаптан (C₂H₅SH) – 0,02 ppm;
- диоксид азота (NO₂) – 0,03 ppm;
- хлор (Cl₂) – 0,05 ppm.

Это позволяет создавать приборы, имеющие рабочие характеристики уровня аналитических приборов газового анализа, на основе различных высокочувствительных методов измерения концентрации веществ. При этом данные приборы обладают меньшими массогабаритными характеристиками при тех же значениях чувствительности к определяемым веществам.

Список литературы:

1. Новосельцев В.И., Тарасов Б.В., Сырцов В.А. Теоретические основы построения автоматизированной системы управления техническим перевооружением и развитием химически опасных производств. Воронеж: ИПЦ «Научная книга», 2011. 160с.
2. Тарасов Б.В., Сырцов В.А. Подготовка специалистов по анализу, прогнозированию и снижению рисков на предприятиях. Учебное пособие, рекомендовано Минобрнауки для студентов Вузов. Воронеж: ИПЦ «Научная книга», 2013. 145с.
3. Lundstrom I., Shivaraman M.S., Svensson C.M., Lundkvist L. // Applied Physics Letters. 1975. V. 26. P. 55.
4. Shivaraman M.S. // J. Applied Physics. 1976. V. 28. No 8. P. 3592.
5. Winqvist F., Spetz A., Armgarth M., Nylander C., Lundstrom I. // Applied Physics Letters. 1983. V. 43. № 9. P. 839.
6. Николаев И.Н., Уточкин Ю.А. // Приборы и системы управления. 1999. № 5. С. 46.
7. Jordan Muclay G. // Sensors and Actuators B. 1999. V. 14. P. 331.
8. Николаев И.Н., Литвинов А.В., Емелин Е.В. // Датчики и системы. 2006. № 7. С. 66.
9. Николаев И.Н., Емелин Е.В. Чувствительность МДП-сенсоров к концентрациям различных газов. Научная сессия МИФИ 2005. Сборник научных трудов. Т. 4. С. 197.
10. Николаев И.Н., Емелин Е.В., Ноздря Д.А., Соколов А.В. // Сенсор. 2005. № 4. С. 7.
11. Николаев И.Н., Емелин Е.В., Соколов А.В. // Датчики и системы. 2005. № 10. С. 37.

APPROACH TO CREATING METHOD OF APPLICATION OF MIS-SENSORS FOR MONITORING HARMFUL EMISSIONS AT CHEMICALLY HAZARDOUS ENTERPRISES

*A. A. Mikhailov**, *V. A. Gulevsky¹*, *B. V. Tarasov²*, and *V. A. Syrtsov²*

ООО НПФ «INKRAM», Moscow, Russia, *e-mail: mikhailov@inkram.ru

¹27th Scientific Center of the Ministry of Defense of the Russian Federation, Moscow, Russia

²ZAO NPC «Modul», Moscow, Russia

Received April 10, 2017

Abstract – An approach is proposed to creating a methodological apparatus for monitoring harmful gas emissions at chemically hazardous enterprises using MIS sensors (MIS: metal-insulator-semiconductor). Highly sensitive MIS sensors have been developed which contain Pd-SiO₂-Si and Pd-Ta₂O₅-SiO₂-Si structures capable of determining content of the following gases in air: H₂, H₂S, NO₂, C₂H₅SH, NH₃, Cl₂. The sensors can be used as effective sensing devices for monitoring gas content at chemical plant facilities.

Keywords: MIS sensor, dynamic and static characteristics, concentrations of test gases, chemically hazardous enterprises, anthropogenic activities, chemical safety, safety risks.