

В.И. Голинько, А.В. Белоножко

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАКОПЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ
ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ**

Досліджено вплив режимів роботи датчиків метану та складу газових сумішей на накопичення продуктів термічної деструкції вуглеводнів на поверхні чутливих елементів. Установлені причини, що спричиняють нестабільну роботу газоаналізаторів при аварійних загазуваннях гірничих виробок шахт.

Исследовано влияние режимов работы датчиков метана та состава газовых смесей на накопление продуктов термической деструкции углеводородов на поверхности чувствительных элементов. Установлены причины, обуславливающие нестабильную работу газоанализаторов при аварийных загазованиях горных выработок шахт.

Influencing of the modes of operations sensors of methane is probed that composition of gas mixtures on the accumulation of products thermal destruction hydrocarbons on the surface of sensible elements. The reasons, which suppose unstable work of gas analyzer at emergency exceeding of concentration of gas of the mountain making of mines, are set.

Обеспечение надежного и однозначного контроля взрывоопасности горных выработок шахт является одной из наиболее актуальных для угольной отрасли задач. Разработке методов и средств контроля взрывоопасности посвящены работы многих отечественных и зарубежных ученых [1, 2], однако до настоящего времени наблюдаются случаи нарушения работоспособности существующих термокаталитических газоанализаторов при аварийных загазованиях горных выработок шахт. В ряде случаев, например при пожарах и внезапных выбросах, когда существенно изменяется газовый состав атмосферы и кроме метана в газовых смесях в значительных количествах присутствуют его высшие гомологи, водород и оксид углерода существующие анализаторы оказываются неработоспособными, что затрудняет принятие решений, направленных на спасение людей и ликвидацию аварии. Одной из предполагаемых причин отказов является изменение свойств датчиков в результате накопления продуктов термической деструкции углеводородов на поверхности термоэлементов.

Карбонизация термоэлементов датчиков является нежелательным процессом, так как приводит к изменению их каталитической активности, а, кроме того, к изменению цветовой окраски сравнительного термоэлемента и условий теплообмена между элементами и окружающей средой, что влечет за собой смещение нуля газоанализаторов [3, 4]. Ввиду трудностей количественной оценки продуктов термической деструкции углеводородов на поверхности термоэлементов до настоящего времени не установлено, как влияют тепловые режимы термоэлементов на скорость накопления продуктов деструкции и каким образом можно устранить или замедлить эти процессы.

Цель настоящих исследований заключается в установлении влияния на скорость накопления продуктов термической деструкции углеводородов температурных режимов элементов и состава анализируемой среды, в том числе концентрации метана и его высших гомологов.

Наличие продуктов термической деструкции углеводородов на поверхности термоэлементов обычно оценивается визуально по изменению цветовой окраски термоэлементов. Относительная количественная оценка наличия продуктов деструкции в этом случае может быть получена путем измерения и сопоставления значений коэффициентов отражения поверхностей. Однако ввиду малых размеров элементов, изменчивости формы и структуры поверхности измерение коэффициентов отражения поверхностей является достаточно сложной задачей, а кроме того, для такой оценки необходимо произвести отделение газодиффузионного фильтра от основания датчика, что нарушает его целостность и может привести к изменению характеристик датчика.

При кратковременном разогреве сравнительного термоэлемента до температуры выше 600°C путем пропускания через элемент повышенного значения тока наблюдается яркая кратковременная вспышка, обусловленная сгоранием накопившегося углерода, и поверхность элемента приобретает начальную белизну без видимых следов окраски. Вспышка длится доли секунды и приводит к кратковременному дополнительному разогреву термоэлемента. При отсутствии на поверхности термоэлементов продуктов термической деструкции углеводородов, указанные вспышки не наблюдаются. На рис. 1 приведены осциллограмма тока и напряжения на термоэлементах при наличии и отсутствии на их поверхности продуктов термической деструкции углеводородов. Дополнительный разогрев термоэлемента, вызванный сгоранием продуктов деструкции, приводит к появлению импульса напряжения длительностью до 1 с и достаточно четко идентифицируется по амплитуде или площади этого импульса. Учитывая это, нами предложено осуществлять относительную количественную оценку наличия продуктов термической деструкции по амплитуде импульса, наблюдаемого при прокаливании термоэлемента. Такая оценка не требует применения сложной измерительной аппаратуры и осуществляется без нарушения целостности термогруппы.

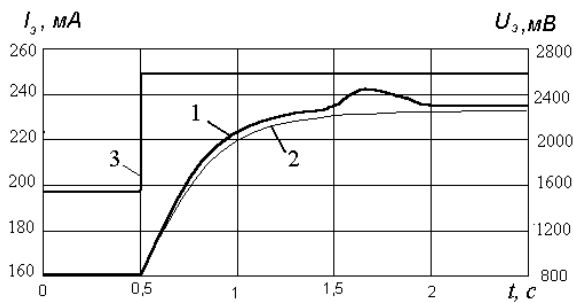


Рис. 1. Изменение напряжения на компенсационном элементе при наличии (1) и отсутствии продуктов термической деструкции углеводородов (2) и скачкообразном изменении тока I_{m2} (3)

Относительная количественная оценка наличия продуктов термической деструкции углеводородов может быть осуществлена в следующей последовательности:

- снимается кривая изменения напряжения на испытуемом термоэлементе при скачкообразном изменении тока;
- повторно снимается аналогичная кривая после удаления продуктов деструкции или на участке, где наблюдается всплеск напряжения, реальная кривая заменяется плавной линией без перегибов, аналогично кривой 2, приведенной на рис. 1;
- определяется максимальная величина разности напряжения кривых в месте всплеска, а затем рассчитывается нормированное значение всплеска напряжения

$$\Delta = \Delta U_{\max} / U_0,$$

где ΔU_{\max} – максимальная величина разности напряжения кривых в месте всплеска, мВ;
 U_0 – установившееся значение напряжения на элементе после прокаливания, мВ.

Полученное нормированное значение всплеска напряжения является в данном случае показателем карбонизации элементов, который характеризует количество продуктов термической деструкции углеводородов, накопленных на элементе.

Особенность исследуемых процессов заключается в том, что накопление продуктов термической деструкции углеводородов протекает весьма медленно. Для получения достоверных результатов необходимо чтобы датчик анализатора непрерывно проработал в загазированной среде в течение 1-3 месяцев и более. Для проведения таких длительных исследований использовалась установка с синтезатором газовых смесей, описанная в [2], в которую дополнительно была введена эластичная газонепроницаемая камера большого объема для хранения смеси и приспособление для дозированной подачи смеси в газовую камеру с расходом около 30 л/сутки. Камера для хранения смеси периодически пополнялась газовой смесью (по мере ее использования), получаемой при помощи синтезатора газовых смесей. Диапазон синтезируемых концентраций от 0 до 100 %об. с погрешностью $\pm 0,2$ %об.

Для проведения исследований использовались выносные датчики и преобразователи параметров измерительные (ППИ) от серийно выпускаемых ОАО “Красный металлист” анализаторов метана АТЗ-1. Для измерения величины тока, протекающего через термоэлементы, последовательно в питающую датчик линию включался миллиамперметр.

Исследования термогрупп проводились при температуре воздуха в помещении 22 ± 2 °С в следующей последовательности:

- газовая камера установки продувалась чистым воздухом, в камеру устанавливались три выносных датчика метана от аппаратуры АТЗ-1 и подключались к ППИ, при этом в линию питания ППИ включались миллиамперметры;

- ППИ подключались к аппарату сигнализации (АС) аппаратуры через переменные резисторы, имитирующие сопротивление линии связи;

- изменяя сопротивление переменных резисторов, устанавливались значения токов через термоэлементы: первого датчика – 210 мА, второго – 195 мА, третьего – 180 мА, что обеспечивало работу первого датчика с перегревом чувствительных элементов (470-480°С), второго – в нормальном режиме разогрева (400-410°С) и третьего – с недостаточным разогревом элементов (350-360°С);

- через 15 минут (после полного прогрева датчиков и установления показаний) производилась балансировка мостовой измерительной схемы (устанавливалось $U_{\text{вых}}=0$);

- при помощи синтезатора газовых смесей создавалась концентрация метана 3 %об. и подавалась непосредственно в газовую камеру (минуя эластичную камеру) с расходом $0,2 \text{ м}^3/\text{ч}$;

- после установления показаний анализаторов производилась корректировка их чувствительности (на табло ППИ устанавливались показания 3 %об. CH_4);

- синтезатор газовых смесей подключался к эластичной камере и производилось ее заполнение газовой смесью с концентрация метана 3 %об.;

- эластичная камера подключалась через приспособление для дозированной подачи к газовой и с расходом около 30 л/сут в нее поступала газовая смесь, при этом расход газа оценивался по изменению объема эластичной камеры;

- периодически (два раза в неделю) эластичная камера пополнялась газовой смесью, и считывались показания с ППИ;

- по истечении трех месяцев подача газовой смеси прекращалась, газовая камера установки продувалась чистым атмосферным воздухом, а затем смесью с концентрацией метана 3 %об., и после окончания переходных процессов определялся уход нуля измерительного моста и изменение чувствительности;

– выносные датчики отсоединялись от ППИ и, путем прокаливания термоэлементов, осуществлялась их очистка от продуктов термической деструкции углеводородов и количественная оценка этих продуктов по описанной ранее методике.

После окончания первого цикла исследований датчиков метана они снова подключались к ППИ, устанавливались значения токов через термоэлементы, проверялся нуль и подстраивалась чувствительность по смеси с 3 %об. метана, а затем синтезатором газовых смесей создавалась концентрация метана 40 %об., и эти же термогруппы при тех же параметрах питания термоэлементов исследовались в области высоких концентраций метана.

Для исследования влияния на процессы накопления продуктов термической деструкции высших гомологов метана синтезатором газовых смесей создавалась смесь: этан 2 %об. – воздух 98 %об. Учитывая то, что этан имеет температуру воспламенения почти на 200°C ниже, чем метан, и при предварительном нагреве термоэлементов до температуры 470 – 480°C устойчиво горит не только на рабочем, но и на сравнительном элементе, при испытаниях по этану значения токов через термоэлементы устанавливались ниже, чем при испытаниях по метану. Их значения составляли: первого датчика – 195 мА, второго – 180 мА, третьего – 165 мА, что соответствовало работе первого датчика в анализаторах метана в нормальном режиме (400 – 410°C), второго – с недостаточным разогревом элементов (350 – 360°C), а третьего – в режиме, когда метан практически не окисляется на рабочем элементе (300 – 310°C). Исследования выполнялись аналогично исследованиям при 3 %об. метана, при этом продувка, регулировка чувствительности и определение чувствительности после испытаний осуществлялись на смеси с содержанием 2 %об. этана.

В результате проведенных исследований было установлено, что при концентрации метана 3 %об. все анализаторы сохранили работоспособность и относительную стабильность показаний в течение всего времени испытаний. Значения параметров анализаторов при испытаниях на смеси с содержанием метана 3 %об. приведена в табл. 1.

Таблица 1

Результаты испытания датчиков при концентрации метана 3 %об.

№ датчика	Ток через термоэлементы, мА	Начальные показания, %об.	Конечные показания, %об.	Смещение нуля, %об.	Изменение чувствительности, %об.	Показатель карбонизации, Δ	
						чувствительного элемента	сравнительного элемента
1	210	2,6	3,2	+0,6	0,0	0,00	0,05
2	195	2,6	2,9	+0,4	-0,1	0,01	0,02
3	180	2,5	2,3	0,0	-0,2	0,06	0,00

Из табл. 1 видно, что при принятой подаче смеси в газовую камеру с расходом около 30 л/сутки за счет выгорания метана на чувствительных элементах датчиков его концентрация в камере составила 2,6 %об. Несколько более низкие показания третьего датчика объясняются тем, что при температуре начального разогрева термоэлементов ниже нормального режима каталитическая реакция окисления еще не полностью перешла с кинетической области в диффузионную. В то же время в кинетической области скорость реакции определяется произведением объемно-молярных концентраций метана и кислорода, то есть зависит не только от концентрации метана, а и концентрации кислорода в смеси [1]. Поскольку при выгорании метана в газовой камере одновременно снижается и концентрация кислорода, то это ведет к уменьшению скорости реакции на активном элементе третьего датчика и, по-видимому, является причиной его более низких показаний в сопоставлении с остальными.

К концу периода наблюдения показания первых двух датчиков возросли, а третьего датчика несколько снизились, что в первую очередь связано со смещением нуля и частично со снижением чувствительности. Характерно то, что у датчика, работающего с перегревом, чувствительность практически не изменилась, зато произошло наибольшее смещение нуля, а у датчика с низкой температурой предварительного нагрева элементов – наоборот, смещение нуля отсутствует, но наблюдается снижение чувствительности. Характер зависимости смещения нуля и изменения чувствительности от режимов работы термоэлементов представлен на рис. 2.

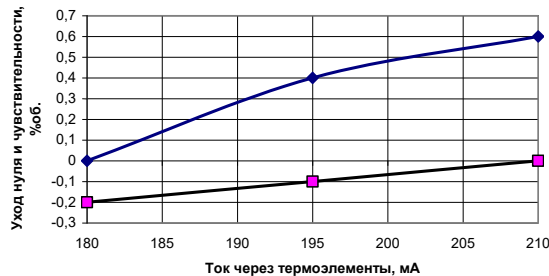


Рис. 2. Зависимость смещения нуля и изменения чувствительности от режимов работы термоэлементов после испытаний в смеси с 3 %об. метана: ■ – изменение чувствительности; ◆ – смещения нуля анализатора

Показатель карбонизации рабочего и сравнительного термоэлементов неоднозначно зависят от их температурных режимов. По мере повышения температуры предварительного разогрева показатель карбонизации рабочего элемента уменьшается, а сравнительного – возрастает. Характер зависимости показателя карбонизации термоэлементов после испытаний от их режимов работы приведен на рис. 3.

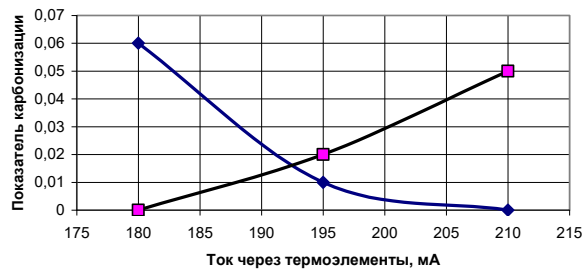


Рис. 3. Зависимость показателя карбонизации термоэлементов от их режимов работы после испытаний в смеси с 3 %об. метана: ■ – сравнительного элемента; ◆ – чувствительного элемента

Из рис. 3 видно, что при работе термокаталитических датчиков в нормальных условиях (в области концентраций метана ниже недопустимых по правилам безопасности) карбонизация чувствительного элемента практически исключается при токах через термоэлементы 200 мА и более, что соответствует температуре предварительного их разогрева более 410° С. При таком режиме работы практически неизменной сохраняется чувствительность (рис. 2). При меньших токах через термоэлементы накопление продуктов термической деструкции углеводородов на рабочем элементе протекает более интенсивно, а это в свою очередь приводит к снижению его каталитической активности. Это позволяет сделать вывод, что процессы карбонизации чувствительного термоэлемента и снижения чувствительности термогруппы взаимосвязаны и для предотвращения этого явления следует выбирать температуру предварительного нагрева рабочего элемента более 410° С.

В то же время при указанной температуре рабочего элемента наблюдается весьма существенное смещение нуля мостовой измерительной схемы (рис. 2), что, по-видимому,

обусловлено высокой степенью карбонизации сравнительного элемента, поскольку она приводит к изменению коэффициента черноты поверхности, увеличению доли радиационного теплообмена в тепловом балансе сравнительного элемента и снижению его температуры. В отличие от чувствительного элемента, при малых токах накопление продуктов термической деструкции углеводородов на сравнительном элементе протекает менее интенсивно, а это в свою очередь приводит к меньшему смещению нуля измерительного моста. Таким образом, процессы карбонизации сравнительного термоэлемента и смещения нуля моста взаимосвязаны и для предотвращения этого явления следует выбирать температуру предварительного нагрева сравнительного элемента менее 350° С.

Во второй серии экспериментов при концентрации метана 40 %об. все анализаторы сохранили работоспособность, однако только третий анализатор с низкой температурой предварительного разогрева элементов сохранил относительную стабильность показаний в течение всего времени испытаний. Показания первого анализатора на 32-й день испытаний начали резко снижаться, вплоть до нулевых показаний, а затем стабилизировались на уровне 0,7 %об. Измерение величины напряжений на термоэлементах показало, что напряжение и на сравнительном элементе установилось выше чем на рабочем, то есть произошла инверсия выходного сигнала измерительного моста. Аналогичное снижение показаний произошло на 86-й день и у второго анализатора. Учитывая то, что все анализаторы сохранили после исследований в смеси с 40 %об. метана практически начальную чувствительность, резкое снижение показаний первого и второго анализаторов может быть связано только с возникновением устойчивого горения метана на сравнительном элементе со скоростью аналогичной скорости горения на рабочем элементе.

Результаты испытаний датчиков в смеси с содержанием метана 40 %об. приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты испытания датчиков при концентрации метана 40 %об.

№ датчика	Ток через термоэлементы, мА	Начальные показания, %об.	Конечные показания, %об.	Смещение нуля, %об.	Изменение чувствительности, %об.	Показатель карбонизации, Δ	
						чувствительного элемента	сравнительного элемента
1	210	4,7	-0,7	+0,8	0,0	0,00	0,13
2	195	4,8	-0,4	+0,7	-0,1	0,02	0,12
3	180	4,6	4,1	+0,1	-0,2	0,09	0,02

К концу периода наблюдения у датчика, работающего с перегревом, чувствительность практически не изменилась, зато произошло наибольшее смещение нуля, а у датчика с низкой температурой предварительного нагрева элементов – наоборот, смещение нуля было минимальное, но наблюдается снижение чувствительности. Характер зависимости смещения нуля и изменения чувствительности от режимов работы термоэлементов представлен на рис. 4.

Показатель карбонизации рабочего и сравнительного термоэлементов в данном случае существенно больше, чем при работе датчиков в области дозрывных концентраций. Эти показатели также неоднозначно зависят от их температурных режимов. По мере повышения температуры предварительного разогрева показатель карбонизации рабочего элемента уменьшается, а сравнительного – возрастает. Характер зависимости показателя карбонизации термоэлементов от их режимов работы приведен на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что аналогично предыдущему случаю и при работе термокаталитических датчиков в смеси с 40 %об. метана карбонизация чувствительного элемента практически исключается при токах через элементы 200 мА и более. В этом же режиме работы практически неизменной сохраняется чувствительность (рис. 4). При меньших токах через термоэлементы накопление продуктов термической деструкции углеводородов на рабочем элементе протекает более интенсивно, чем при работе в области низких концентраций метана, что приводит к

снижению его каталитической активности. Процессы карбонизации чувствительного термоэлемента и снижения чувствительности термогруппы взаимосвязаны и аналогично предыдущему случаю для предотвращения карбонизации этого элемента следует выбирать температуру его предварительного нагрева более 410°C .

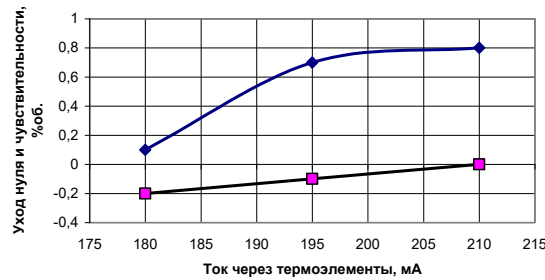


Рис. 4. Зависимость смещения нуля и изменения чувствительности от режимов работы термоэлементов после испытаний в смеси с 40 %об. метана: ■ – изменение чувствительности; ◆ – смещения нуля анализатора

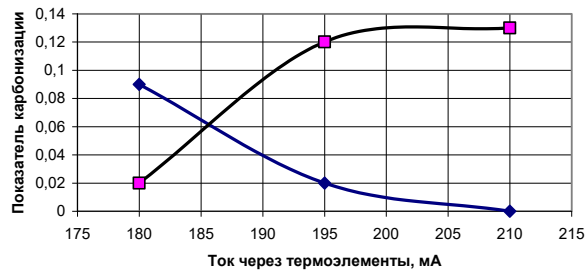


Рис. 5. Зависимость показателя карбонизации термоэлементов от их режимов работы после испытаний в смеси с 40 %об. метана: ■ – сравнительного элемента; ◆ – чувствительного элемент

В отличие от предыдущего случая карбонизация сравнительного элемента в смеси с 40 %об. метана наблюдается уже при токе через элементы 180 мА, а при номинальном режиме работы термогруппы фактически достигает своего максимального значения и при дальнейшем росте тока меняется незначительно. Такой характер зависимости объясняется, по-видимому, тем, что в результате активации сравнительного элемента возникает устойчивое горение на нем метана. После чего процессы накопления продуктов термической деструкции углеводородов на этом элементе существенно замедляются и протекают как на чувствительном элементе. Учитывая тот факт, что интенсивное горение метана на сравнительном элементе первого анализатора ($I_{m2} = 210$ мА) началось на 32 день испытаний, а показания второго анализатора ($I_{m2} = 195$ мА) начали резко снижаться на 86 день, можно предположить, что скорость накопления продуктов термической деструкции углеводородов на сравнительном элементе перегретой термогруппы была в 2,7 раза выше, чем у термогруппы работающей в номинальном режиме.

Смещение нуля измерительного моста, наблюдаемое при указанных режимах питания термогруппы в смеси с 40 %об. метана (рис. 4), существенно больше, чем при работе датчиков в смеси с 3 %об. метана (рис. 2), что, обусловлено более высокой степенью карбонизации сравнительного элемента (рис. 5). В отличие от предыдущего случая накопление продуктов термической деструкции углеводородов на сравнительном элементе протекает и при низких температурах разогрева, хотя и не так активно, как при нормальной и повышенной температуре разогрева. Следовательно, и при высокой концентрации метана процессы карбонизации сравнительного термоэлемента и смещения нуля моста взаимосвязаны. Однако в данном случае выбор температуры предварительного нагрева сравнительного элемента менее 350°C не полностью исключает процесс карбонизации.

В третьей серии экспериментов при концентрации этана 2 %об. все анализаторы сохранили работоспособность, однако показания первого анализатора, который работал с наивысшей температурой предварительного нагрева элементов постепенно снижались, что очевидно было связано с активизацией сравнительного элемента и возникновением устойчивого горения этана на нем при высокой температуре предварительного нагрева. Справедливость этого предположения подтверждается тем, что чувствительность этого датчика к смеси с 2 %об. этана полностью восстановилась после прокаливания сравнительного элемента и удаления с его поверхности продуктов термической деструкции углеводородов.

Результаты испытаний датчиков в смеси с содержанием этана 2 %об. приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты испытания датчиков при концентрации этана 2 %об.

№ датчика	Ток через термоэлементы, мА	Начальные показания, %об.	Конечные показания, %об.	Смещение нуля, %об.	Изменение чувствительности, %об.	Показатель карбонизации, Δ	
						чувствительного элемента	сравнительного элемента
1	195	1,7	1,5	+0,6	-0,8	0,00	0,11
2	180	1,7	1,9	+0,4	-0,1	0,01	0,05
3	165	1,6	1,4	+0,1	-0,2	0,03	0,01

Наибольшее смещение нуля произошло у датчика с наибольшей температурой предварительного разогрева элементов. У датчика с низкой температурой смещение нуля было минимальное, но наблюдается заметное снижение чувствительности. Характер зависимости смещения нуля и изменения чувствительности от режимов работы термоэлементов представлен на рис. 6.

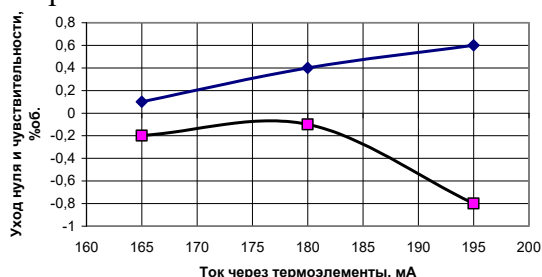


Рис. 6. Зависимость смещения нуля и изменения чувствительности от режимов работы термоэлементов после испытаний в смеси с 2 %об. этана: ■ – изменение чувствительности; ◆ – смещения нуля анализатора

Показатель карбонизации рабочего термоэлемента в данном случае существенно меньше, чем при работе датчиков в смеси с высокой концентрацией метана, а сравнительного элемента – сопоставимый с предыдущим случаем. По мере повышения температуры предварительного разогрева показатель карбонизации рабочего элемента уменьшается, а сравнительного – возрастает. Характер зависимости показателя карбонизации термоэлементов после испытаний от их режимов работы приведен на рис. 7.

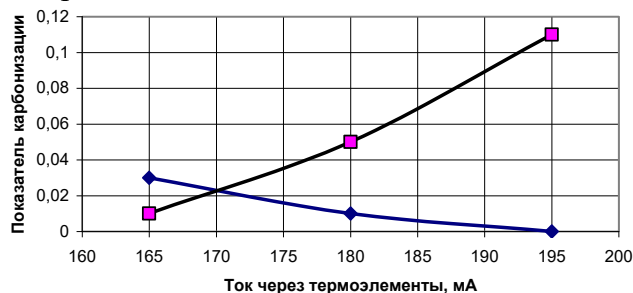


Рис. 7. Зависимость показателя карбонизации термоэлементов от их режимов работы после испытаний в смеси с 2 %об. этана: ■ – сравнительного элемента; ◆ – чувствительного элемента

Последний цикл исследований показал, что в смеси 2 %об. этана при работе термокаталитических датчиков метана с номинальным режимом нагрева чувствительных элементов карбонизация чувствительного элемента не наблюдается. Карбонизация же сравнительного элемента в этом случае протекает весьма интенсивно. Более того, она не прекращается даже при токе через термоэлементы 165 мА, что соответствует температуре предварительного разогрева элемента около 300°С. Процессы карбонизации сравнительного термоэлемента и смещения нуля измерительного моста аналогично предыдущим случаям взаимосвязаны.

Выводы. Карбонизация рабочего элемента в основном обуславливается неполным сгоранием метана и усиливается при низкой температуре разогрева элемента, а карбонизация сравнительного элемента возникает из-за неполного сгорания на его поверхности высших гомологов метана и частично окисления метана. Повышение температуры нагрева сравнительного элемента приводит к ускорению процессов его карбонизации.

В нормальных условиях эксплуатации анализаторов метана накопление продуктов термической деструкции углеводородов на поверхности чувствительного элемента практически исключается и сохраняется практически неизменной чувствительность термогруппы при температуре предварительного разогрева чувствительного элемента более 410° С.

В отличие от чувствительного элемента, при повышении температуры предварительного разогрева элементов до 410° С, карбонизация сравнительного элемента протекает весьма интенсивно, что приводит к существенному смещению нуля мостовой измерительной схемы, а для предотвращения этого явления следует выбирать температуру предварительного нагрева сравнительного элемента менее 350° С.

Присутствие в рудничном газе высших гомологов метана не оказывает влияния на процессы карбонизации чувствительных элементов, карбонизация же сравнительных элементов в этом случае протекает более интенсивно и не прекращается даже при снижении температуры их предварительного разогрева до 300° С.

Список литературы

1. Карпов Е.Ф., Биренберг И.Э., Басовский Б.И. Автоматическая газовая защита и контроль рудничной атмосферы. – М.: Недра, 1984. – 285 с.
2. Голинько Н.И., Котляров А.К., Белоножко В.В. Контроль взрывоопасности горных выработок шахт. – Д.: Наука и образование, 2004. – 207 с.
3. Голинько В.И., Белоножко А.В. Исследование работоспособности термокаталитических датчиков метана после их длительной эксплуатации // Науковий вісник НГУ. – 2006. – № 10. – С. 72-75.
4. Белоножко В.В. Исследование временной стабильности термокаталитических датчиков метана // Науковий вісник НГУ. – 2003. – № 11. – С. 76-79.