

cuihua chuanganqi de yanjiu yu yingyong jishu

催化传感器的 研究与应用技术

童敏明 著

12
2

中国矿业大学出版社

催化传感器的研究与应用技术

童敏明 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书介绍了作者多年从事催化传感器的研究和应用成果,主要内容包
括:催化传感元件的特性分析,补偿元件对催化传感器特性的改善,催化传
感器零点偏移的识别和自动校正,催化传感器灵敏度衰减的规律和自动补
偿的方法。并介绍了应用研究成果中的一些仪器,如智能恒温甲烷检测仪、
定压低温甲烷检测仪等。

图书在版编目(CIP)数据

催化传感器的研究与应用技术/童敏明著. —徐州:

中国矿业大学出版社, 2002. 11

ISBN 7-81070-602-0

I. 催... II. 童... III. 瓦斯监测—传感器—研究

IV. TD712

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 084720 号

书 名 催化传感器的研究与应用技术

著 者 童敏明

责任编辑 何 戈

责任校对 杜锦芝

出版发行 中国矿业大学出版社

(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮编 221008)

排 版 中国矿业大学出版社排版中心

印 刷 铜山教育印刷厂

经 销 新华书店

开 本 850×1168 1/32 印张 3.875 字数 100 千字

版次印次 2002 年 11 月第 1 版 2002 年 11 月第 1 次印刷

印 数 1~1000 册

定 价 15.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

催化传感器是煤矿瓦斯监测的主要传感器,催化传感器的应用对减少和避免矿井瓦斯爆炸事故、保障煤矿安全生产发挥了重要的作用。但是,催化传感器在实际应用中存在着检测范围小、稳定性差等缺点,影响了矿井瓦斯监测的可靠性,为此,几十年来,国内外有关专家一直没有中断对催化传感器的研究,以改善催化传感器的性能。然而,由于人们通常认为,传感器的性能是由传感器本身所决定的,因此大量对催化传感器的研究都集中在对其工艺配方的研究,研究的路子越来越窄,传感器性能的改善越来越难。作者认为,传感器应看做一个系统,其性能不仅仅取决于传感器本身,还与检测方法、输出信号的处理等因素有关。因此,作者二十余年来一直在其他方面对催化传感器进行研究,取得了十分显著的创新性成果。作者深入研究了催化传感元件及补偿元件的特性,提出了利用帽罩改善其特性的方法;利用聚类分析手段,研究了一种催化传感器动态配对筛选工艺,提高了催化传感器的一致性指标,改善了输出信号的稳定性;研究了催化传感器在恒温检测状态下零点漂移的规律,成功地完成了传感器自动调零的研究;在催化传感器寿命试验数据的基础上,推导了传感器灵敏度衰减的数学回归方程,为其灵敏度的自动调校提供了可靠的依据。作者发明了一种定压低温检测方法,不仅改善了催化传感器输出的稳定性,而且使输出灵敏度比传统电桥检测方法提高了一倍;发明了一种新型双桥恒温检测技术,使检测范围、检测精度、响应速度、零点和灵敏度稳定性、传感器使用寿命等方面远远优于国内外目前采用的传统电桥检测技术指标。利用多年研究的技术成果,作者研制开发了

十余种瓦斯检测仪器,在数十个煤矿得到广泛的应用,对煤矿安全生产发挥了积极的作用,取得了较大的社会效益。

作者的研究不仅大大改善了催化传感器的性能,提高了矿井瓦斯监测的技术水平,而且对传感器的研究具有一定的学术意义:第一,拓展了催化传感器的研究范围,对促进催化传感器的研究发展有积极的意义;第二,本研究向人们证明了传感器研究的辩证思想,传感器的性能并不仅仅由传感元件本身的性能(内因)所决定,通过检测方法和信号处理(外因)也可以改善其技术性能。这对于人们摆脱传统的传感器研究思想,拓展新的研究思路,促进传感器科学研究的发展有一定的启示意义。

本书总结了作者二十余年来对催化传感器的主要研究成果,由于作者水平有限,不妥之处在所难免,希望读者批评指正。

童毅明

2002年9月

目 录

1 概 论	1
1.1 催化传感器概述	1
1.2 催化传感器在煤矿瓦斯监测中的应用	3
1.3 催化传感器存在的问题及研究现状	4
2 催化传感器特性分析	7
2.1 载体催化元件非线性产生的原因及改善方法	7
2.2 补偿元件对催化元件输出特性的影响	10
2.3 提高线性补偿效果的方法	13
3 催化传感器动态配对方法的研究	16
3.1 催化传感器动态配对工艺对检测稳定性 的重要性	16
3.2 催化传感元件动态参数采样电路的设计	20
3.3 催化传感器动态配对参数的预处理	22
3.4 催化传感元件配对方法的研究	25
3.5 结 论	36
4 催化传感器新型恒温检测方法的研究	37
4.1 催化传感器恒温检测方法的研究背景	37
4.2 恒温瓦斯检测方法原理和检测信号的温度漂移	41
4.3 恒温甲烷检测温度漂移的其他影响因素	45

4.4	双桥恒温甲烷检测方法的环境温度补偿原理·····	50
4.5	双桥温度补偿与传统电桥温度补偿的比较·····	51
4.6	恒温瓦斯检测的非线性校正·····	53
4.7	恒温瓦斯检测的动态特性分析及校正·····	58
4.8	恒温瓦斯检测方法的性能测试及分析·····	67
5	催化传感器零点漂移的智能调校·····	70
5.1	催化传感器零点漂移的分析·····	70
5.2	催化传感器零点自动调校的可行性·····	71
5.3	催化传感器零点自动调校的实施方案·····	80
5.4	催化传感器零点自动调校的试验验证·····	85
5.5	结论·····	86
6	催化传感器灵敏度自动调校的研究·····	89
6.1	催化传感器灵敏度变化规律的研究·····	89
6.2	催化传感器灵敏度自动调校的可行性·····	92
6.3	催化传感器灵敏度衰减特性的研究·····	94
6.4	催化传感器灵敏度自动调校方法的研究·····	99
7	催化传感器的应用 ·····	101
7.1	新型智能甲烷检测仪 ·····	101
7.2	定压低温式甲烷检测仪 ·····	105
	参考文献·····	112

1 概 论

1.1 催化传感器概述

热燃烧式催化传感器(简称“催化传感器”)是一种化学原理的气敏传感器,广泛应用于矿井瓦斯的检测,对保障煤矿安全生产、防止瓦斯爆炸事故的发生,发挥了重要的作用。

催化传感器的发展历史较长,早在 1923 年,美国就采用裸铂丝催化传感器检测煤矿瓦斯,并推广到法国和波兰等国,我国也引进了该项技术。裸铂丝催化传感元件结构简单,制造容易,它的最大优点是抗毒能力强,在 0.1% 的硫化氢和 1% 的甲烷混合气体中连续工作 4 h,或者每次工作 30 s,断续工作 400 次,传感器的输出活性均不发生明显的衰减。但在应用中也发现,这种原始的裸铂丝催化传感器工作温度较高,为 900~10000℃,铂丝在高温下工作升华比较严重,线径逐渐变小,元件阻值增大,造成传感器输出零点漂移的增大,使用寿命也大大缩短。此外,裸铂丝催化传感器的元件结构易变形,影响了检测的可靠性。为了提高催化传感器的性能,1957 年,英国发明了铂丝圈上涂加载体和催化剂的催化传感器。尽管许多国家也相继进行了进一步的研究,但该催化传感器的主体结构和工作原理并没有明显的变化,一直应用到今天。

目前广泛应用的催化传感器(又称“催化元件”)主要由铂丝、载体和催化剂组成,其结构如图 1.1 所示。铂丝螺旋线圈是元件的骨架,它用纯度为 99.999% 的铂丝绕成,线圈直径为 0.007~0.25 mm,20℃ 时的阻值约为 5~8 Ω 。铂丝螺旋线圈的作用是:通以工

作电流,将传感器的工作温度加热到瓦斯氧化的起始温度(450℃左右),对温度敏感的铂丝,当瓦斯氧化反应放热使温度升高时,其阻值增大,

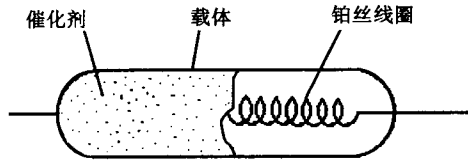


图 1.1 催化元件结构图

以此检测瓦斯的浓度;载体常用氧化铝烧结而成,是掩盖铂丝线圈、承载催化剂的多孔晶状体,载体本身没有活性,对检测输出信号没有影响,其作用是:保护铂丝线圈,消除铂丝的升华,保证铂丝线圈的热稳定性和机械稳定性。承载催化剂,使催化剂形成高度分散的表面,提高催化剂的效用;催化剂多采用铂、钯或其他过渡金属氧化物,其作用是促使接触元件表面的瓦斯气体发生氧化反应。在催化剂的作用下,瓦斯中的主要成分沼气与氧气在较低的温度下发生强烈的氧化反应(无焰燃烧),反应化学式为:



在实际应用中,往往将催化传感元件和物理结构完全相同的补偿元件放入隔爆罩内,如图 1.2 所示。隔爆罩由铜粉烧结而成,其作用是隔爆,限制扩散气流,以削弱气体对流热效应。催化传感器工作时,在隔爆罩内的燃烧室

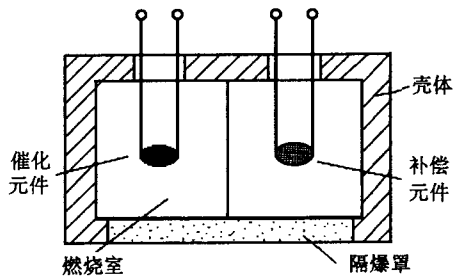


图 1.2 催化传感器结构图

与外界大气中的 CH_4 、 CO_2 、 O_2 、 H_2O (水蒸气)等四种气体存在浓度差,因而产生扩散运动。外界大气中的沼气分子(CH_4)和氧气分子(O_2)一起经隔爆冶金罩扩散进入燃烧室,氧化反应的生成物二氧

化碳(CO_2)和水蒸气(H_2O)经隔爆冶金罩扩散溢出燃烧室。热反应生成的高温气体 CO_2 和 H_2O 通过铜粉末冶金隔爆罩传递出较多的热量,使得扩散到大气中的气体温度低于引燃瓦斯的最低温度,确保传感器的安全检测。

1.2 催化传感器在煤矿瓦斯监测中的应用

瓦斯是煤矿生产的重大灾害之一。自 1675 年公开报道在英国北威尔士欣煤矿发生瓦斯爆炸事故后,第一次伤亡超过百人的瓦斯爆炸事故发生于 1825 年的英国奈尔生多煤矿,死亡 102 人。第一次伤亡超过千人的瓦斯爆炸事故发生于 1906 年的法国傅立叶煤矿,死亡 1099 人。瓦斯爆炸事故直到今天也还在不断发生,因此,防止煤矿瓦斯爆炸事故的发生一直是煤矿安全生产的头等大事。

瓦斯检测是防止煤矿瓦斯爆炸事故的有效措施之一。瓦斯检测技术从 1815 年发明的利用火焰高度的安全灯,到 1923 年初期催化传感器检测技术的应用以来,目前催化传感检测技术已成为瓦斯检测的主要手段。美国、英国、波兰、法国、日本使用的瓦斯检测仪器,80%以上是利用催化原理制成的,还有少量的是采用热导传感原理和光干涉原理。我国第一台催化原理的瓦斯报警器是 1958 年研制的,采用纯铂丝元件作为传感器;1964 年研制出采用载体催化传感器的 AQR-1 型瓦斯测量仪。在这之后,重庆煤矿安全仪器厂、重庆煤科院、上海煤科院、抚顺煤矿安全仪器厂等单位或企业陆续研制了各种型号的瓦斯检测报警仪,到 20 世纪 90 年代,我国生产各种瓦斯监测仪器及装备的企业达 30 余家,生产的瓦斯检测装备达 40 余种。随着煤矿工业的发展,综合机械化采煤工艺不断完善,工作面产煤量不断提高,对环境参数(包括瓦斯)的监测要求越来越高,为了满足这种需求,出现了矿井环境监测系

统。1980年以后,我国先后引进了波兰的CMM安全监测系统、英国的MINOS系统、美国的DAN系统和德国的TF-200系统,之后,我国也自行研制了KJ系列监测系统,对实现矿井瓦斯的自动监测和数据管理,对保障煤矿安全生产都发挥了积极的作用。

1.3 催化传感器存在的问题及研究现状

近年来,煤矿瓦斯监测技术发展很快,各种各样采用热催化原理的传感器的瓦斯监测系统和检测仪器在煤矿得到广泛的应用。传感器的性能直接影响瓦斯监测的可靠性,目前,各种瓦斯监测装置的主要问题是使用寿命短、稳定性差,这主要是由于催化传感器活性衰减和零点漂移引起的,反映为瓦斯检测值的变化、检测误差增大,影响瓦斯的检测精度。因此,各种瓦斯监测装置均需要频繁定期调校,才能保证瓦斯检测的准确性。这样不仅给监测仪器的现场维护带来了不便,而且也存在着许多不可靠的因素。比如,在正常情况下,催化传感器的活性衰减速度是稳定的,通过定期调校可以满足检测要求,但在矿井瓦斯浓度升高时,催化传感器的活性衰减速度加快,在较高浓度的瓦斯($>5\%$)的冲击下,催化传感器甚至会发生激活现象,其活性发生较大的变化,使检测值的误差严重超出允许范围。因此,提高催化传感器的稳定性,一直是国内外研究的主要课题,我国也组织多次攻关研究,研究的主要内容均集中在催化传感元件工艺配方的改进和完善等方面,其目的是提高催化传感器的灵敏度和零点的稳定性,延长矿井瓦斯监测装备的调校周期,从而保证煤矿瓦斯监测的可靠性。

从国外的情况看,虽然催化传感元件的配方与国内催化传感元件的配方大同小异,但由于其传感元件的制作材料纯度高,生产工艺性较好,因而其稳定性较高,瓦斯监测装备的调校周期指标稍高于我国同类产品的指标。如美国的MSA公司、CONSPEC公司、

J-TEC 公司、TRANSMITION 公司,英国的 SIEGER 公司、HAWKER 公司,日本的六棱产业株式会社及法国的 AUDEM 公司生产的各种瓦斯传感器和监测装置,其人工定期调校的周期可达到一个月。

近十几年来,国内外虽然对催化传感器的稳定性进行了大量的研究,但研究的范围大多局限于对催化传感元件工艺配方的研究,由于催化传感元件是化学性质较活泼的元件,欲通过改进其工艺配方来提高稳定性是非常困难的,难以取得重大突破。目前,许多专家开始转向催化传感器的抗毒性研究,使催化传感器在检测硫化氢等有害气体时不会迅速失效,这方面的研究取得了成功,使催化传感器可以在含有有毒气体的石油化工等行业得到大范围的应用。然而,催化传感器的稳定性仍是一个难以解决的问题,它直接影响可燃气体检测装置和监测系统的可靠性,也是目前工矿环境监测系统实现自动化的主要障碍。

作者自 1983 年以来,对瓦斯传感器的研究另辟蹊径,从催化元件配方工艺以外的方面对催化传感器进行研究,包括催化传感器外特性的研究、催化元件的配对方法研究和新型检测方法的研究。按现代传感器的观念,传感器已不仅仅局限于传感元件本身,而是一个传感系统,该系统包括传感元件、转换单元、信号处理单元等。检测方法是传感系统中一个很重要的技术,先进的检测方法能使传感器处于良好的工作状态,使其稳定性能得到改进。经过十余年不懈的努力,我们对催化传感器检测方法的研究取得了可喜的成绩,研究的定压低温式检测方法已突破了传统的电桥检测方法,使催化传感器的稳定性、使用寿命、抗激活能力和响应速度等性能得到不同程度的改善,该成果已用于五项瓦斯监测新产品的开发,在六个矿务局的数十个矿井中得到应用,经原煤炭工业部鉴定,该检测方法达到国际先进水平。在定压低温式检测方法的基础上,我们又成功地研究了另一种更先进的检测方法——恒温检测

法,该检测方法不仅使催化传感器的检测范围从 $0\sim 5\%CH_4$ 扩大至 $0\sim 10\%CH_4$,响应速度和使用寿命等性能也大大提高。研究成果(中国科学仪器发展基金资助)于 2000 年通过了江苏省科委的鉴定,研究水平达到国际先进水平。新型恒温检测方法不仅改善了瓦斯检测的技术指标,更重要的是,它能使催化传感器在 $0\sim 10\%CH_4$ 检测范围内,灵敏度衰减速度平稳,无激活现象,这为我们掌握传感器灵敏度变化的规律,实现催化传感器的智能自动调校创造了条件。因此,在恒温检测技术的基础上,我们对催化传感器灵敏度及零点的变化规律进行了深入的研究,建立了相关的数学模型,从检测信号的处理方面较好地解决了催化传感器稳定性差,需要经常调校的问题。

随着人们对催化传感器的研究的不断深入,会发现和解决越来越多的问题,使催化传感器的各方面性能进一步完善,使煤矿环境监测的可靠性大大提高,在减少和避免矿井瓦斯爆炸事故方面发挥更大的作用。

2 催化传感器特性分析

2.1 载体催化元件非线性产生的原因及改善方法

载体催化元件作为煤矿检测瓦斯的主要传感器,在国内外得到广泛的应用。为了提高检测水平,人们对催化元件的工作性能,如稳定性、抗毒性、使用寿命、功耗等进行了大量的研究工作,取得了一定的成效。但是,载体催化元件的非线性却没有引起足够的重视。在研制开发一些便携式瓦斯检测仪器时,为了使其体积小、重量轻,一般都不进行非线性处理,使检测值存在着较大的误差。因此,研究载体催化元件的非线性特点,在此基础上改善其特性,是很有意义的。

载体催化元件的工作原理是在催化剂的作用下,瓦斯气体在催化元件表面发生氧化反应,产生大量的热,使元件温度升高,催化元件(铂丝热敏材料)阻值随之增大。因此催化元件阻值的变化直接反映被测瓦斯的含量。国产 CG—3 型催化元件阻值变化量 Δr 与瓦斯浓度的关系如图 2.1 所示。随着被测瓦斯浓度的升高,载体催化元件阻值的增加率下降,呈较严重的非线性特性。

根据分析,引起催化元件非线性的主要因素有两个,一是元件辐射交换热的影响,二是元件帽罩的影响。

载体催化元件的静态热平衡方程为:

$$I_2 r + \mu C = \alpha S(T - T_0) + \sigma S(T^4 - T_0^4) \quad (2.1)$$

式中: I 为工作电流; r 为催化元件阻值; C 为瓦斯浓度; S 为元件

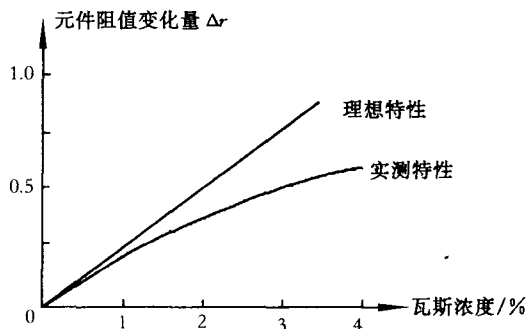


图 2.1 催化元件阻抗特性

表面积； T 为元件温度； T_0 为环境温度； μ 、 α 、 σ 为元件其他参数。

由式(2.1)可知，瓦斯在元件表面燃烧产生的热量和工作电流供给的热量之和，等于元件与周围介质及本身的传导热和辐射热损失之和。当瓦斯浓度升高时，元件表面燃烧加剧，燃烧热解 μC 增大，元件温度 T 随之升高，使元件阻值 r 、导热热 $\alpha S(T^4 - T_0^4)$ 相应增大。

对式(2.1)微分得：

$$I^2 dr + \mu dC = (\alpha S + 4\sigma S T^3) dT \quad (2.2)$$

设元件铂丝的电阻—温度特性呈线性关系，则有：

$$r = r_0 [1 + \alpha_t (T - 273)]$$

$$dr = r_0 \alpha_t dT$$

式中： α_t 为铂丝温度系数； r_0 为元件温度为 0 时的阻值。

将上式代入式(2.2)，得：

$$\frac{dr}{dC} = \frac{\mu r_0 \alpha_t}{\alpha S + I^2 r_0 \alpha_t + 4\sigma S T^3} \quad (2.3)$$

分析结果表明，由于辐射交换热的影响，催化元件的阻值变化不随瓦斯浓度上升而线性增大。当被测瓦斯浓度升高时，元件温度

T 随着增大, dr/dC 相应减小, 使输出特性偏低, 呈现出图 2.1 所示的非线性。

根据式(2.3)可知, 欲减小非线性, 可增加影响催化元件的热导系数 α :

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 S' / S$$

式中: α_1 是元件与周围介质的热传导系数; α_2 是铂丝的热传导系数; S' 是铂丝的截面积; S 为元件的表面积。

增大 S' 和 S 的比值能提高 α , 使催化元件的特性得到改善。

式(2.1)是假设催化元件和周围气室全部为辐射黑体时导出的, 实际上, 载体催化元件的材料(金属氧化物)可以看成辐射黑体, 但周围气室则一般是金属材料, 它不可能全部吸收催化元件的辐射热, 而要反射一部分, 只能看做是辐射灰体。根据辐射理论, 载体催化元件与周围气室的辐射交换热为:

$$\theta = \epsilon_s S \sigma (T^4 - T_0^4)$$

其中系统黑度为:

$$\epsilon_s = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{S}{S_0} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - 1 \right)}$$

式中: ϵ_1 、 ϵ_2 分别是催化元件和气室的黑度; S_0 是气室的内侧表面积; S 是催化元件的表面积。

催化元件是辐射黑体, 黑度 $\epsilon_1 = 1$, 气室是辐射灰体, 黑度 ϵ_2 与气室内壁光洁度有关, 光洁度越高, ϵ_2 越小。由此可知, 增加气室内侧的光洁度, 可以减小系统黑度 ϵ_2 , 降低辐射交换热 Q , 改善催化元件的输出特性。

催化元件都有金属帽罩加以保护。催化元件加罩以后, 燃烧反应空间减小, 外部瓦斯气体只有通过帽罩顶部的进气孔向元件进行扩散, 进入罩内的瓦斯和氧气接近元件表面后, 在催化剂的作用下发生剧烈氧化反应, 生成二氧化碳和水蒸气, 这些反应生成物又

通过进气孔向外扩散。因此,帽罩内的瓦斯浓度要低于罩外被测瓦斯的浓度,这在一定程度上增加了催化元件的稳定性,但却使元件的非线性更为严重。

根据气体扩散基本定律,某种气体从浓度较大的一侧通过指定平面向浓度较小的一侧扩散的量与该面积的大小成正比。故进气孔的面积越大,扩散速度越快,罩内瓦斯增量越接近罩外瓦斯的变化,输出线性度相应提高。

综上所述,影响载体催化元件非线性的主要因素为元件与气室的辐射交换热和元件帽罩。增大催化元件铂丝截面积与元件表面积的比值,增加催化元件气室内侧的光洁度和增大帽罩进气孔径,均能在不同程度上提高催化元件的线性度,减小瓦斯检测的非线性误差。

2.2 补偿元件对催化元件输出特性的影响

在实际应用中,催化元件通常与补偿元件构成惠斯顿电桥,补偿元件的作用主要是抵消环境因素对输出的影响。在正常大气条件下,当环境温度、湿度变化时,载体催化元件的阻值要发生变化,由于补偿元件的物理特性与载体催化元件相同,其阻值变化量相等,保持电桥的平衡状态,使输出不变,这就是补偿元件对催化元件环境影响的补偿原理。

然而,补偿元件不仅能补偿环境因素对载体催化元件的影响,而且还直接影响载体催化传感器的输出特性。载体催化元件的补偿元件通常有两种:一种不加催化剂,俗称“白元件”;另一种加催化剂,俗称“黑元件”。这两种补偿元件在检测瓦斯气体时呈不同的阻抗特性,如图 2.2 所示。

白补偿元件由于表面没有催化剂,不会直接与瓦斯气体反应而发生变化,但是,在恒定电桥电压作用下,流经白补偿元件的电