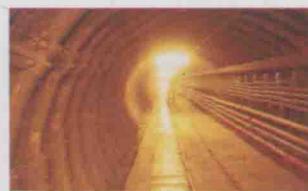


# 激光甲烷传感器相关理论 及其检测方法研究

樊荣 侯媛彬 郭清华 ◎ 著

JI GUANG JIA WAN CHUAN GAN QI XIANG GUAN LI LUN  
JI QI JIAN CE FANG FA YAN JIU



西安电子科技大学出版社  
<http://www.xdph.com>

# 激光甲烷传感器相关理论 及其检测方法研究

樊 荣 侯媛彬 郭洁华



西安电子科技大学出版社

## 内 容 简 介

本书针对煤矿生产环境，主要研究激光检测甲烷相关理论及其方法。全书共分为8章，第1章和第2章为研究背景及甲烷吸收光谱理论基础研究，给出并建立激光气体检测系统；第3、4、5、6章为激光检测甲烷具体方法研究，以及在矿井温度、压力影响下激光精确测量甲烷算法研究。其中，第3章为激光器温度控制算法及谐波信号检测设计，第4章为温度、气压对测量的影响分析及补偿方法，第5章为基于专家系统随机逼近的激光器温度突变控制方法，第6章为甲烷气体的多点检测复用及其贝叶斯融合算法。第7章为激光甲烷传感器实验测试及现场应用。第8章介绍了相关研究工作的结论与展望。在附录中给出中煤科工集团重庆研究院有限公司测控分院与课题研究相关的煤矿检测与监控设备，以及这些设备的相关参数与应用情况。

本书可供自动化、测控、通信、安全及相关专业高校师生和有关工程技术人员参考学习。

## 图书在版编目(CIP)数据

激光甲烷传感器相关理论及其检测方法研究/樊荣,侯媛彬,郭清华著.

—西安:西安电子科技大学出版社, 2017.12

ISBN 978 - 5606 - 4599 - 5

I. ① 激… II. ① 樊… ② 侯… ③ 郭… III. ① 甲烷—气体激光器—研究  
IV. ① TN248.2

## 中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 231816 号

策 划 马乐惠

责任编辑 宁晓蓉

出版发行 西安电子科技大学出版社(西安市太白南路2号)

电 话 (029)88242885 88201467 邮 编 710071

网 址 www.xdph.com 电子邮箱 xdupfxb001@163.com

经 销 新华书店

印刷单位 陕西天意印务有限责任公司

版 次 2017年12月第1版 2017年12月第1次印刷

开 本 787 毫米×960 毫米 1/16 印张 14.5

字 数 293 千字

印 数 1~1000 册

定 价 30.00 元

ISBN 978 - 7 - 5606 - 4599 - 5/TN

**XDUP 4891001 - 1**

\* \* \* 如有印装问题可调换 \* \* \*

本社图书封面为激光防伪覆膜，谨防盗版。

# 前　　言

煤矿安全问题是困扰煤矿生产的重要问题，而瓦斯灾害是煤矿的首要灾害。与其他成熟的气体检测技术，如传统的载体催化、热导、半导体气敏、红外测量技术等相比，激光气体检测技术具有以下明显优势：传感器使用寿命长、不需校准、光信号可远距离传输、具有本质安全和抗电磁干扰的能力、灵敏度高且测量范围大等。国内外研究人员对激光气体传感的原理、激光光源的结构以及检测方法做了大量研究，并取得了丰硕的研究成果。但在煤矿实际应用中，激光甲烷传感器也暴露出温度、压强等环境因素对测量影响较大的问题，制约了激光甲烷传感器的现场应用。因此，本书针对激光器温度控制理论及方法，传感器温度、压强补偿理论及方法两个方向开展研究，在四个方面取得技术突破：进一步提高了激光器温度控制精度；解决了温度突变对激光器温度控制的影响；进一步提高了气体温度、压强补偿精度；解决了多点检测系统中温度、压强补偿问题。

通过对气体光谱特性关系中的甲烷吸收谱线和激光波长的关系进行深入的研究，寻找影响吸光度和甲烷浓度线性度的原因，发现造成激光测量误差的主要诱因为环境温度和压强，并分析比较激光在传输吸收过程中的谐波检测方法，在此基础上，提出并构建基于朗伯-比耳定律的激光气体吸收光谱技术的激光传感器系统结构，并给出该激光气体检测系统各模块测试的方法及仿真；根据仿真平台设计了谐波信号检测硬件、软件。

分析激光气体检测技术谐波检测方法，实现气体浓度精准检测的方案。通过甲烷浓度检测分析，发现 DFB 激光器输出的波长对激光器温度比较敏感，并给出波长漂移引起的吸收变化规律。通过引入参考气室，提出并实现了光强值  $A$ 、光波长  $\lambda$  的间接测量方法。在对 DFB 激光器半导体制冷器(TEC)温度控制研究的基础上，提出基于改进粒子群优化模糊温度控制算法，该算法将光强值  $A$ 、光波长  $\lambda$  与激光器内部控制温度  $T$  之间的非线性关系特性作为控制目标，并进行实验验证。

随着可调谐半导体激光吸收光谱传感技术的发展，基于该技术的矿用甲烷传感器成为当前煤矿瓦斯监测领域的研究热点。由于煤矿应用环境的复杂性，传感器测量精度受环境温度和压强的影响较大。针对这一问题，提出了一种基于分段插值和重心插值的自适应融合的迭代补偿算法，该方法首先取标定温度下浓度的值，计算传感器测量温度影响率，然

后求出重心拉格朗日插值的不同温度下的插值函数，在此基础上再对被测浓度甲烷值进行分段插值得到新补偿温度影响率，由该新的补偿温度影响率得到补偿后的甲烷值，依此实现自适应的迭代对激光吸收光谱气体测试数据进行补偿；同样，对压强的补偿采用相同的自适应迭代算法对激光吸收光谱气体测试数据进行补偿。对温度、压强补偿算法进行了大量相关实验验证，在高瓦斯情况下，相对测量误差减小到±1%，在低浓度瓦斯情况下，绝对测量误差减小到±0.01%。工程应用结果表明，该补偿技术的应用有效地减小了激光甲烷传感器浓度测量的误差，为激光甲烷传感器在煤矿现场的正常运行提供了可靠保障。

在实验测试及分析矿用激光甲烷传感器特性的基础上，针对激光传感器在高低温箱温度突变状态下，传感器内部的激光器周围温度出现扰动导致显示值无法跟踪气体浓度问题，提出一种基于专家系统的随机逼近的激光传感器温度补偿方法。首先根据分析实验测试数据推导出测量甲烷浓度与温度影响的关系式，然后根据测试的随机温度建立了专家规则，并设计制作出传感器补偿部分电路，最后对温度补偿效果进行了验证。实验结果表明，在温度随机变化下减少了测试数据的波动，使补偿后测试时间和测量精度都有较大的改善。

在讨论、分析利用激光实现多点检测气体浓度性能的基础上，给出根据工况条件选择多点检测气体浓度的方法；针对实验测试甲烷浓度误差的变化规律，进一步提出改进 Bayes 多点测试甲烷浓度数据融合估计的算法，该方法同时考虑环境温度和甲烷浓度变化，给出改进的 Bayes 融合的极大后验概率估计定理及其最优估值算式，不仅对定理进行了证明，还给出实例验证。

最后对采用上述算法研制的激光甲烷传感器进行了实验室性能评估测试，各技术指标数据相较其他原理传感器优势明显。简要介绍了煤矿瓦斯监测系统及实验平台上进行的实验，最后进行了激光甲烷传感器的现场应用实验。研制的 GJG100J 激光甲烷传感器和 GJG100J(B) 管道激光甲烷传感器通过煤矿现场工业试验再次验证了激光气体检测技术的优势，产品已投入煤矿安全监控系统、瓦斯抽采系统中。激光传感器自 2015 年 9 月起在松藻矿务局渝阳矿、安徽淮北矿业集团杨柳矿、山西晋城寺河矿等现场运行，在运行期间，激光甲烷传感器的测试数据曲线与人工测试数据基本一致，传感器工作稳定，其线性和测量精度都保持不变。

本书共分为 8 章，主要研究矿用激光检测甲烷相关理论及其方法。第 1 章和第 2 章为研究背景及甲烷吸收光谱理论基础研究，给出并建立激光气体检测系统；第 3、4、5、6 章为激光检测甲烷检测方法，以及在矿井温度、压力影响下激光精确感知甲烷算法研究；第 7 章为激光甲烷传感器实验测试及现场应用；第 8 章介绍了相关研究工作的总结和展望；在附录中给出中煤科工集团重庆研究院有限公司测控分院与课题研究相关的煤矿检测与监控设备，及其这些设备的相关参数与应用情况。

本书在写作过程中得到了西安交通大学博导兼国家自动化教指委副主任韩九强教授以

及西安科技大学博导、长江学者邓军教授等多位专家的指导；在进行相关实验及测试过程中，西安科技大学研究生高阳东、张轶斌、李东、许文杰、刘改业、何柳及中煤科工集团重庆研究院的孙维、张书林等同志做了大量工作；本书的出版得到了西安科技大学国家重点学科“安全与技术工程”、中煤科工集团重庆研究院有限公司的资助，在此一并表示感谢。

由于作者的能力有限，书中难免存在不足之处，敬请读者指正。

编者

2017年6月



<b>第1章 激光气体测试及其研究基础</b>	1
1.1 选题背景及研究意义	1
1.2 甲烷气体检测技术简介及优缺点对比	3
1.3 激光气体检测技术国内外发展与研究现状	12
1.3.1 国外研究现状	12
1.3.2 国内研究现状	14
1.4 激光气体检测技术存在的问题及研究方向	15
1.5 研究内容及技术路线	16
1.5.1 研究内容	17
1.5.2 技术路线	17
<b>第2章 甲烷吸收光谱理论及激光气体检测系统设计</b>	19
2.1 甲烷吸收光谱理论	19
2.1.1 分子吸收光谱构成	19
2.1.2 球形陀螺结构分子	19
2.1.3 分子的吸收谱线线型	21
2.1.4 甲烷分子吸收谱线	23
2.2 光谱吸收定律分析	24
2.3 谐波检测理论推导及检测方法	26
2.3.1 谐波理论推导	26
2.3.2 谐波检测方法及噪声分析	28
2.4 激光气体检测系统设计及仿真	30
2.5 谐波信号检测硬件设计及数据测试	37
2.5.1 激光器驱动电路与信号检测电路设计	38
2.5.2 激光甲烷吸收信号的 FPGA 谐波信号输出	41
2.6 本章小结	43

<b>第3章 激光器温度控制算法及谐波信号检测设计</b>	44
3.1 甲烷浓度检测算法分析及扰动因素参数分析	44
3.2 波长、光强特征参数提取方法	47
3.2.1 光纤法布里-珀罗干涉原理直接测量波长法	47
3.2.2 甲烷参考气室特征参数检测算法	48
3.3 基于粒子群的激光器温度模糊控制算法	50
3.3.1 激光半导体制冷器温度控制思路	50
3.3.2 粒子群模糊控制算法及步骤	52
3.4 本章小结	57
<b>第4章 温度、气压对测量的影响分析及补偿方法</b>	59
4.1 环境因素对甲烷检测的影响	59
4.2 甲烷吸收光谱的温度特性分析	61
4.2.1 温度对甲烷吸收谱线宽度的影响	62
4.2.2 温度对甲烷吸收线强度的影响	63
4.2.3 激光甲烷传感器的温度特性	65
4.3 基于分段和重心插值的自适应迭代温度补偿技术	67
4.3.1 分段线性插值	67
4.3.2 重心拉格朗日插值	68
4.3.3 自适应迭代算法思路	68
4.4 自适应迭代算法描述及其实验验证	69
4.4.1 自适应迭代算法步骤	69
4.4.2 验证实验	71
4.5 激光甲烷传感器气体压强补偿技术	73
4.5.1 气体压强对甲烷吸收谱线的影响	74
4.5.2 激光甲烷传感器的压强特性	77
4.5.3 自适应迭代的压强补偿算法及验证	80
4.6 本章小结	82
<b>第5章 基于专家系统随机逼近的激光器温度突变控制方法</b>	84
5.1 激光器环境影响分析	84
5.2 环境温度变化的测试实验及分析	85
5.2.1 激光器温度控制的实验测试	85
5.2.2 激光器温度跟踪规律	86
5.2.3 激光器温度变化对甲烷浓度检测的影响	87
5.3 激光器温度补偿模型建立	89

5.4 激光器温度补偿硬件 .....	90
5.5 基于专家系统随机逼近的温度补偿算法 .....	91
5.5.1 随机过程的局部线性插补 .....	91
5.5.2 不同初始温度的局部线性插补 .....	92
5.5.3 补偿算法验证实验 .....	93
5.6 本章小结 .....	95
<b>第 6 章 甲烷气体的多点检测复用及其贝叶斯融合算法 .....</b>	<b>96</b>
6.1 问题提出 .....	96
6.1.1 多点检测复用技术 .....	96
6.1.2 多点检测补偿问题 .....	98
6.2 基于参数估计的多传感器数据算法描述 .....	99
6.2.1 Bayes 算法描述 .....	99
6.2.2 关联测点的选择 .....	100
6.2.3 多数据融合算法 .....	101
6.3 基于 Bayes 理论的多点测试甲烷浓度补偿方法步骤 .....	103
6.4 基于 Bayes 理论的多点测试甲烷浓度融合算法验证 .....	103
6.5 本章小结 .....	106
<b>第 7 章 激光甲烷传感器实验测试及现场应用 .....</b>	<b>107</b>
7.1 激光甲烷传感器的性能测试 .....	107
7.2 煤矿瓦斯监测系统简介 .....	112
7.2.1 KJ90NB 煤矿监控系统试验平台 .....	113
7.2.2 煤矿监控系统的试验研究及测试 .....	114
7.3 激光甲烷传感器现场应用及测试 .....	116
7.3.1 GJJG100J 型激光甲烷传感器推广及试验 .....	116
7.3.2 GJJG100J(B)型煤矿管道用高浓度激光甲烷传感器 .....	118
7.4 本章小结 .....	120
<b>第 8 章 结论与展望 .....</b>	<b>121</b>
8.1 主要结论 .....	121
8.2 主要创新点 .....	122
8.3 研究工作展望 .....	123
<b>附录：相关的煤矿检测与监控设备及其参数 .....</b>	<b>125</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>212</b>

# 第1章

# 激光气体测试及其研究基础

## 1.1 选题背景及研究意义

改革开放以来，中国经济长期处于高速发展阶段，在2011年已经超越日本，成为全球第二大经济体。伴随着国内经济的发展，资源与能源的供应安全日益成为中国长期可持续发展中亟须解决的问题。

截至目前，国内已探明的石化能源储量中，石油和天然气仅占储量中的6%，余下的94%均为煤炭资源。由于中国缺油、少气、富煤，因此我国资源赋存的特点，决定了解决中国的能源问题必须以煤炭为主。煤炭是中国的主体能源，目前已探明的煤炭储量占世界煤炭储量的33.8%。截至2015年，中国的煤炭产量位居世界第一，可采量位居世界第二位，而且在国内一次能源结构中，煤炭占比大约在70%。煤炭在中国作为主体能源的地位在以后相当长时期内不会改变，它是关系我国经济命脉和能源安全的重要基础产业。长期以来，煤炭这种不可再生能源已成为中国经济发展的主要依靠，煤炭资源的稳定供给和安全开采已成为我国能源战略的重要组成部分<sup>[1-3]</sup>。

《煤炭工业发展“十二五”规划》中提出，“十二五”期间煤炭产能在2015年实现41亿吨/年，形成多个亿吨级、千万吨级的煤炭企业。规划提出，有序建设大型煤炭基地，保障煤炭供应稳定。

我国的瓦斯矿井分布覆盖区域大，瓦斯含量普遍偏高，煤矿地质条件复杂，开采难度大。在我国工业企业中，煤矿安全生产形势极为严峻；在世界主要产煤国中我国煤矿事故的死亡人数最高，占比达到世界煤矿事故死亡人数的80%。随着煤矿安全生产相关法律法规体系的基本形成，煤矿安全管理工作得到了进一步加强，安全生产形势获得了持续的好转。在“十一五”期间，2005年产能21亿吨，煤矿事故死亡人数为近6000人，百万吨死亡率为2.811；到2010年产能增至32亿吨，煤矿事故死亡2433人，同比2005年下降59%，百万吨死亡率由2.811下降到0.749。其中，煤矿瓦斯事故死亡623人，比2005年下降71%，如图1-1所示。由于在百万吨死亡率指标上与国际水平存在不少差距，因此我国部分煤矿亟须进行生产安全技术改造。此外，重特大事故尚未得到有效遏制，煤矿安全生产问题突出，仍然是实现安全、科学采矿需要解决的难题。

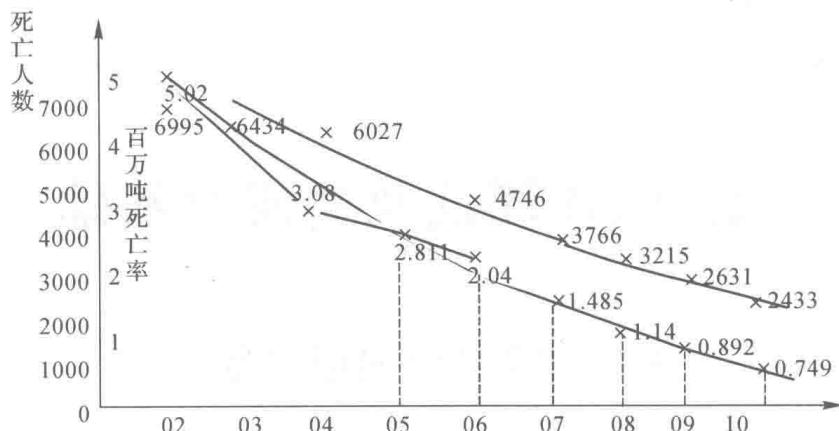


图 1-1 2002 年以来煤矿百万吨死亡率

通过对 2003 年至 2007 年期间煤矿死亡人数分类对比统计发现，煤矿安全事故类型包括了瓦斯、水害、火灾、顶板、运输、机电以及放炮等灾害。灾害事故的主要类型是瓦斯事故和顶板事故，瓦斯事故死亡人数多，顶板事故发生频率最高，如图 1-2 所示。根据 2001 年至 2006 年事故统计，瓦斯事故在一次性死亡 10 人以上的特大(重大)事故中占 80%，一次死亡 30 人以上的特别重大事故中，瓦斯事故占 83%。瓦斯事故危害性最高，即平均每起事故造成 3.30 人死亡，与发生频率最高的顶板事故相比，瓦斯事故危害性更大，在众多灾害事故类型中，瓦斯事故被誉为“第一杀手”<sup>[4-5]</sup>。

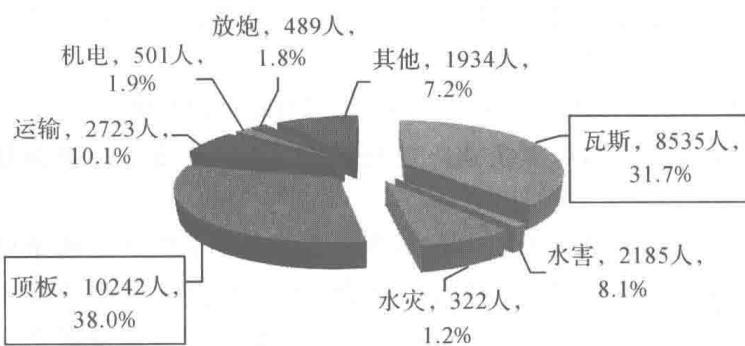


图 1-2 2003—2007 年煤矿事故分类死亡人数和比例

当前我国煤炭工业在瓦斯灾害治理方面存在的困难和问题也较为复杂。首先国内的煤矿瓦斯涌出现象比较普遍，据统计每年的涌出量达到 150 亿方。高瓦斯突出矿井在国有重点煤矿中占据 49.5% 左右；国内高瓦斯矿井 4462 处，其中的突出矿井有 911 处。根据上述统计数据可知，世界上煤与瓦斯突出最严重的国家中我国占据一席。

尽管我国的煤矿安全生产条件得到了长足的进步和改善，但在“十二五”期间的初始

年，据不完全统计，2011年发生的死亡12人及以上的重大瓦斯爆炸、瓦斯突出事故就有5起以上，如表1-1所示。“十二五”期间的2013年，据不完全统计发生的死亡20人及以上的重大瓦斯爆炸、瓦斯突出事故就有3起。2013年3月12日，贵州省水城县贵州格目底矿业有限公司下属的马场煤矿瓦斯抽放巷道发生煤与瓦斯突出事故，事故造成24人死亡，1人下落不明。2013年3月29日，通化矿业集团公司的八宝煤矿发生瓦斯爆炸事故，事故造成36人遇难。2013年5月11日，四川省泸县桃子沟煤矿发生严重的瓦斯爆炸事故，造成28人死亡，8人重伤。

表1-1 2011年部分瓦斯事故统计表

事故日期	死亡人数	事故情况简介
2011-3-24	13	3月24日，白山市通沟煤矿发生瓦斯爆炸事故，造成13人死亡
2011-4-15	12	4月15日，宣城市海岱镇杨梅山煤矿发生煤与瓦斯突出事故，造成12人死亡
2011-10-17	13	10月17日，重庆市奉节县大树镇富发煤矿风井非法开采造成一起瓦斯爆炸事故，造成13人死亡
2011-10-29	29	10月29日，衡县长江镇霞流冲煤矿发生瓦斯爆炸事故，造成29人死亡
2011-11-10	34	11月10日，云南省曲靖市师宗县私庄煤矿发生煤与瓦斯突出事故，造成34人死亡

就目前煤矿灾害事故来看，安全问题是困扰煤矿生产的重要问题，而瓦斯灾害是煤矿的首要灾害。随着煤矿安全技术的发展，在瓦斯防治技术方面将进一步实现“先抽后采”的生产流程，低浓度瓦斯需要更先进的安全保障技术，对风流流向及风流中瓦斯的分流问题，需要先进的支撑设备和仪器进行研究；在煤与瓦斯突出防治技术方面，需要根据作业场所瓦斯涌出变化情况、作业工艺情况等进行连续、实时的自动监测，从而实现对煤与瓦斯突出的提前预警和消除突出危险；另外对煤层瓦斯含量、压力等参数的测定仪器及方法需要进一步深入研究。瓦斯监测领域的新方法、新技术的研究和应用，能够为煤矿安全技术遇到的上述具体问题提供更为有效、测量精度更高和稳定性更好的监测装置和设备。

## 1.2 甲烷气体检测技术简介及优缺点对比

目前应用于煤矿井下工作面、瓦斯抽放管道甲烷气体浓度检测的技术主要有载体催化

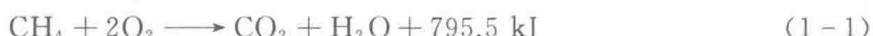
燃烧式、热导式、半导体气敏式、光干涉式、红外光谱吸收式以及激光光谱吸收式等。

### 1. 载体催化燃烧式甲烷检测技术

载体催化燃烧式是 20 世纪 80 年代发展起来的甲烷气体浓度检测方法。该类甲烷传感器在低浓度段具有较高的灵敏度和较好的响应曲线，且技术实现简单、成本低廉。载体催化燃烧技术结束了在此之前对煤矿井下瓦斯气体只能采用人工采样检测的方式，首次实现了对甲烷浓度的连续在线检测，因此，该技术一经出现便迅速得到了大力推广和广泛应用，至今仍然是我国煤矿井下瓦斯浓度监测的主要技术手段<sup>[6-7]</sup>。

载体催化燃烧技术的工作原理是加热催化元件，以实现对有机物的氧化。催化检测元件由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多孔陶瓷体中的铂丝线圈构成，并在陶瓷载体中掺加了活性金属催化剂 Pt 或 Pd，如图 1-3 所示。当被测气体在催化元件表面发生氧化反应后，元件表面温升将改变铂丝电阻的阻值，然后根据变化的电阻值来测量气体浓度。

载体催化燃烧式检测元件中的黑元件由一段极细的铂电阻丝表面涂覆以氧化铝为载体的催化剂(Pt、Pd 金属)构成，催化剂为多孔结构。白元件表面未涂催化剂，物理特性与黑元件一样，实现补偿环境温度变化的作用。检测元件正常工作时被加热至 300 °C 左右，当环境中存在甲烷气体时，甲烷分子( $\text{CH}_4$ )与氧气分子( $\text{O}_2$ )会在催化剂表面发生无焰燃烧氧化反应：



载体催化燃烧式甲烷气体检测电路原理如图 1-4 所示。

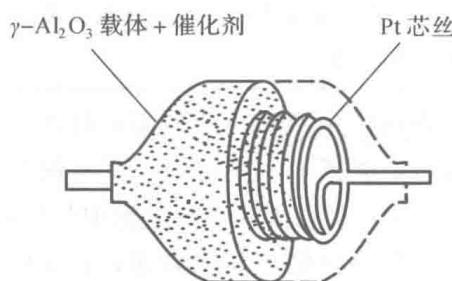


图 1-3 载体催化元件(黑元件)

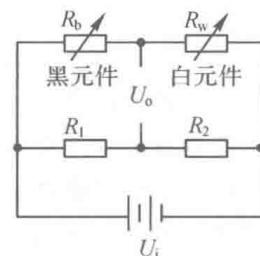


图 1-4 载体催化元件电气检测电路

催化反应的无焰燃烧释放的热量改变了铂丝的温度值，导致黑元件铂丝的电阻值变大。通过惠更斯电桥，根据电阻值的变化获得一个与甲烷浓度成线性比例的电信号。

$$U_o = \left( \frac{R_b + \Delta R}{R_w + \Delta R_t + R_b + \Delta R} - \frac{R_1}{R_1 + R_2} \right) \times U_i \quad (1-2)$$

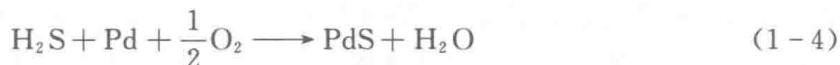
令式(1-2)中  $R_1 = R_2$ ，黑白元件无甲烷吸收的电阻  $R_b = R_w = R$ ， $R$  取值较大；黑元件燃烧甲烷的电阻变量为  $\Delta R$ ；白元件由温度引起的电阻变量为  $\Delta R_t$ ，则式(1-2)可以简化

为式(1-3)：

$$U_o \approx \frac{\Delta R - \Delta R_i}{2R} \times U_i \quad (1-3)$$

基于该原理检测的甲烷传感器也有诸多局限。例如，甲烷爆炸浓度范围为5%~16%，当瓦斯浓度高于4%时，如果不及时切断元件电源，甲烷催化反应自身产生的热量便能够自然维持反应，甚至达到燃烧温度，不但会使催化剂由于受热而导致失效，而且元件自身极易成为周围环境的爆炸源。因此载体催化燃烧式传感器要求元件具有高浓度甲烷保护功能，即甲烷浓度超过4%时须停止元件工作，由此决定了传感器的测量范围。所以基于该原理的甲烷传感器仅适用于0~4%浓度范围的甲烷气体检测<sup>[8]</sup>。

由于元件催化剂为多孔结构，长期处在高温催化反应状态，随着工作时间的累积，灵敏度会产生衰减，因此传感器需定期标校。另外，环境中某些特征物质气体会与催化剂中的成分反应，生成具有强烈吸附作用的化合物，从而使催化元件失效，即所谓的催化元件中毒，如硫化物(H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>)、磷化物(H<sub>3</sub>P)和砷化物等。例如硫化氢(H<sub>2</sub>S)会与催化剂中的钯(Pd)反应生产硫化钯(PdS)：



棕黑色固体物质硫化钯(PdS)附着在催化元件上使其灵敏度降低。这几种有毒气体在我国大部分煤矿都存在，因此对正常甲烷浓度监测造成极大的安全隐患。

## 2. 热导式甲烷检测技术

热导原理检测与热催化燃烧原理极为类似，只是热导原理是利用所测气体与空气的热导率之差来实现气体浓度检测的。

热导式检测元件结构及采样电路如图1-5所示。热导式检测元件通常由一对铂丝或钨丝绕制而成的热敏元件组成，其中一只与外界环境相通用于检测气体浓度，称之为反应元件；另一只用金属罩封闭，起补偿环境温度的作用，即补偿元件。正常工作时，通常将热敏元件加热至200℃左右，在空气环境下电桥会维持一定平衡，当环境中存在甲烷气体时，由于甲烷导热率比空气大，是空气的1.296倍左右，此时热量在反应元件上散热效率更高，从而使其元件的电阻值减小，最后通过惠更斯电桥测量电阻值的变化量，解析出被测气体浓度值。

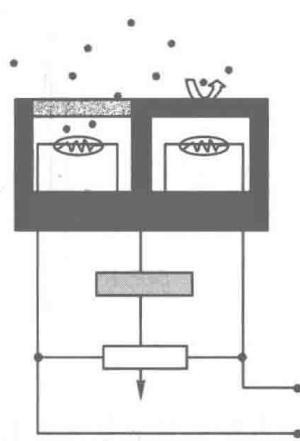


图1-5 热导式检测元件结构及采样电路

这种检测原理的优点是元件测量范围宽,为半永久性元件,且使用寿命长,但由于其输出信号弱,存在检测灵敏度低、检测误差大、零点极不稳定、温度漂移大、环境温度补偿比较困难、有交叉敏感现象等诸多问题,无法满足低浓度瓦斯的测量精度要求。由于该技术在甲烷浓度较高时稳定性比较好,再加上其设计电路简单、成本低廉,且能工作在热催化燃烧原理不能检测的高浓度区域,解决了早期煤矿高浓度瓦斯监测领域的技术难题,所以热导式检测在高浓度检测领域得到了广泛的应用,但此类传感器一般仅适用于4%以上瓦斯浓度的检测,测量误差偏大。

### 3. 半导体气敏式甲烷检测技术

半导体气敏元件是利用特征气体在元件表面的氧化、还原反应致使检测元件的电阻值变化而制成的。将元件加热到稳定状态,特征气体接触传感元件的表面而被吸附,被吸附的分子首先在物体表面自由扩散,导致其失去运动能量;其中一部分分子被蒸发掉,而另一部分残留分子产生热分解而化学吸附在元件表面。

半导体的功函数大于吸附分子的离解能,吸附分子将释放出电子,而形成正离子吸附。碳氢化合物被称为还原型气体或电子供给性气体,因为该类气体会产生正离子吸附现象。当碳氢类气体吸附到N型半导体表面,氧化型气体吸附到P型半导体表面时,则敏感元件的载流子增多,电阻值下降。具体的气体接触N型半导体时所产生的器件阻值变化情况如图1-6所示。

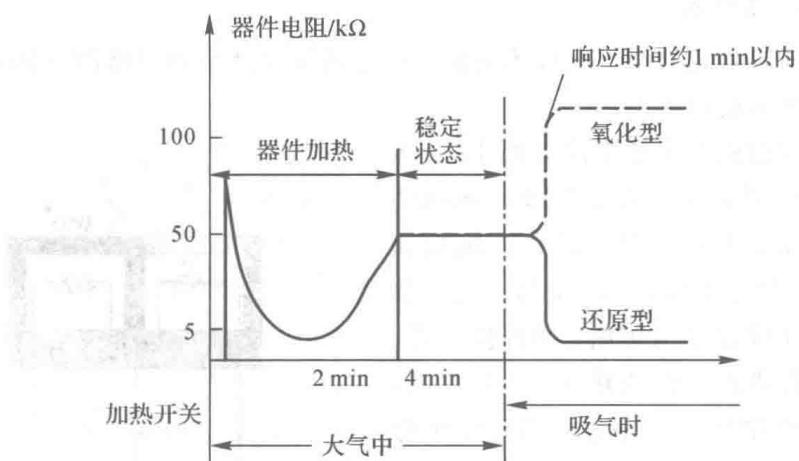


图1-6 N型半导体器件吸附气体的阻值变化曲线

由于空气中的含氧量大体上是恒定的,因此半导体敏感元件自身的电阻值也保持恒定不变。当气体浓度发生变化后,敏感元件的阻值同时发生改变。利用这一检测原理,根据被测元件阻值的变化值可以解析出被测气体的浓度。半导体气敏响应时间一般在1 min以

内，相较其他检测元件，响应时间偏长。 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$  等都属于 N 型半导体气敏材料。

目前在甲烷检测中最常用的氧化物半导体气敏材料是  $\text{SnO}_2$ ，它是一种表面控制型、宽隙的 N 型半导体材料。由于纯  $\text{SnO}_2$  气敏传感元件性能不佳，因此一般不单独使用，而需要掺杂一部分贵金属钯 Pd 或铂 Pt 等作为催化剂，提高  $\text{SnO}_2$  的检测灵敏度和对气体的选择性<sup>[9]</sup>。 $\text{SnO}_2$  气敏元件对气体的灵敏度特性如图 1-7 所示。

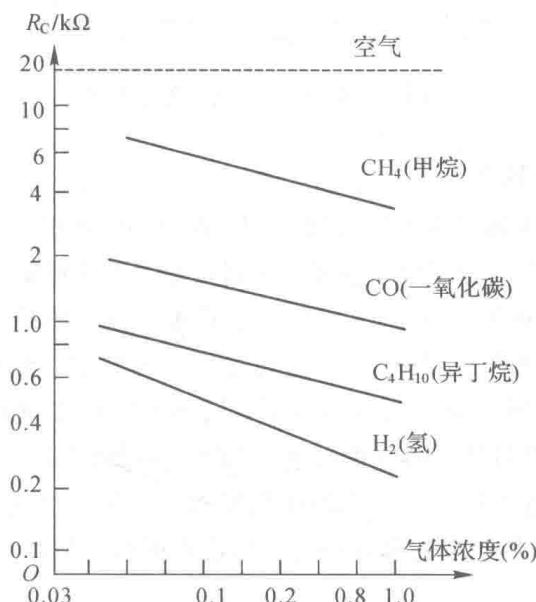


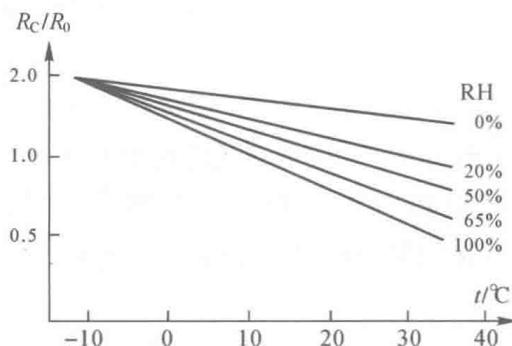
图 1-7  $\text{SnO}_2$  气敏元件灵敏度特性

从图 1-7 中可以看出，气敏元件的电阻值  $R_c$  与特征气体浓度  $C$  呈对数变化关系：

$$\log R_c = m \log C + n \quad (1-5)$$

式中， $n$  与气体检测灵敏度有关，除了随气体种类和材料不同而变化外，还会由于测量温度和添加材料的不同而发生大幅度变化； $m$  为气体的分离度，随气体浓度变化而变化， $1/3 \leq m \leq 1/2$ 。

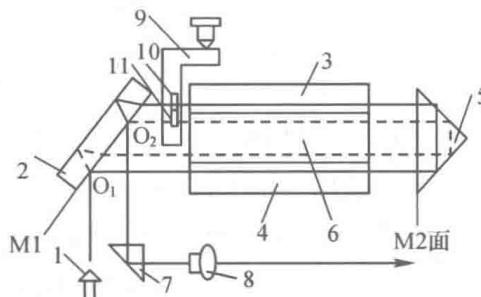
以  $\text{SnO}_2$  作为气敏材料的氧化物半导体气敏检测元件在检测甲烷气体浓度方面取得了一定突破。但是， $\text{SnO}_2$  气敏元件易受环境湿度和温度的影响，图 1-8 为  $\text{SnO}_2$  气敏元件受环境湿度、温度影响的综合特性曲线。显然，气敏元件的检测灵敏度随环境温度和湿度的增加迅速降低，因此基于该检测技术的传感器在高温、高湿度环境中测量误差会比较大，甚至超出规定的技术指标。另外，其工作温度高、稳定性和器件的一致性较差，进一步阻碍了此类检测元件在实际应用领域的大面积推广。

图 1-8  $\text{SnO}_2$  气敏电阻温湿特性

#### 4. 光干涉式甲烷检测技术

光干涉式甲烷检测技术通过光学原理来实现，20世纪80年代以前煤矿井下普遍采用的便携式甲烷浓度检测仪中多应用了此项技术，它利用光的干涉现象来测量甲烷浓度。

光干涉式甲烷检测仪原理如图1-9所示。由光源1发出的散射光经聚光镜聚焦后汇聚成平行光，再射入图中平面镜2。其中一路光通过平面镜反射，经空气气室4到达折光棱镜5；折光棱镜5将其折射回另一侧空气气室3后，回到平面镜2并折射到其后表面的反射膜上，通过反射膜反射到反射棱镜7后经偏折进入望远镜系统。另一路光束折射入平面镜2后，经其后表面反射膜反射，进入测量气室6的甲烷经折光棱镜5反射后，又回经测量气室6到平面镜2，经平面镜的反射后与上述部分光束一同进入反射棱镜，经偏折进入望远镜系统。



1—光源；2—平面镜；3、4—空气气室；5—折光棱镜；6—测量气室；  
7—仅射棱镜；8—观察窗；9—调零结构；10、11—光学玻璃窗

图 1-9 光干涉系统图

由于两束光的光程差，导致在物镜的焦平面形成光学干涉条纹，最终通过目镜来观察干涉条纹的位移。由于测量气室6内的甲烷气体浓度不同造成的折射率的变化使两束光线光程差改变，从而最终在出射端即人眼处形成干涉条纹，根据干涉条纹偏移的距离便可确定甲烷浓度的大小。当甲烷气室6与空气气室3、4都充满纯净空气时，对应的干涉条纹位置固定不