肼类推进剂远距离多通道监测系统的研制

张光友 曹 晔 * 胡文祥

(总装备部军事医学研究所 北京 100101)

苏泰

(抚顺消防安全仪器厂 抚顺 113006)

E-mail:cyzhjx@sina.com

摘 要 研制的肼类推进剂多通道监测系统以电化学传感器为核心,与主机共同组成监测系统,检测浓度范围为 0~10⁻⁶。系统具有本安防爆、精度高、稳定性好、传输距离远等特点,能够对推进剂作业场所中多个点位肼类浓度进行在线连续监测。

关键词 肼类推进剂;电化学传感器;监测系统中图分类号 0657.15

Development of Remote and Multiple-channel Monitoring System for Propellant of Hydrazine Compounds

Zhang Guangyou , Cao Ye , Hu Wenxiang (Institute of Military Medicine ,Headquarters of General Equipment Beijing 100101 ,P. R. China)

Su Tai

(Factory of Fire Protection Instrumens of Fushun ,Fushun 113006 ,P. R. China)

Abstract A multiple-channel monitoring system for propellant of hydrazine compounds are developed and evaluated, including the electrochemical sensors and the main controller. The system is designed for hydrazine compounds detection of 10⁻⁶ level in real time. The system can monitor hydrazine compounds from 8 channels simultaneously with the electrochemical sensors distributed at different points of the work areas.

Key words Propellant of hydrazine compounds; electrochemical sensor; monitoring system

1 前 言

在我国导弹卫星发射试验任务中,作为主体推进剂的肼类推进剂具有中等毒性,而且易燃易爆,在运输、转注、加注和贮存等过程中,易造成人员中毒、环境污染甚至着火、爆炸事故。随着我国导弹卫星发射试验的深入开展和对外合作的不断增加,特别是举世瞩目的载人航天工程启动,涉及火箭推进剂作业的场所、岗位和人员越来越多,加强对作业场所火箭推进剂的在线监测,对于控制环境污染,防止事故的发生,保障广大参试人员的安全和健康,保证导弹卫星以及飞船发射试验的顺利进行具有极其重要的意义。目前,在我国导弹卫星发射基地主要应用的是进口检测

设备,在实际使用过程中存在选择性较差、检测范围窄、标定和配件更换困难等问题,且价格十分昂贵,远远未能达到预期的目的。因此,为了进一步提高我国火箭推进剂检测水平,解决我国长期以来无专用肼类推进剂连续监测仪器的难题,本研究设计了以电化学智能传感器为核心的肼类推进剂多通道监测系统,可用于肼类推进剂库房、加注间、塔架等肼类推进剂作业环境中肼类推进剂浓度的实时连续监测。

2 传感技术研究

2.1 工作原理

定电位式电化学传感元件也称为控制电位电化学传感元件,它利用被测气体通过半透膜,在控制电

收稿日期:2002 - 07 - 04

作者简介:张光友,1966年出生,男,副研究员,硕士,主要从事火箭推进剂检测及防护研究。

联系人:曹晔

位的电极上产生电化学氧化或还原反应,通过测量电 极上产生的极限扩散电流来确定检测气体的浓度。 依据极谱池构成条件,在碱性条件下,无水肼、甲基 肼、偏二甲肼气体在工作电极上发生如下氧化反应:

无水肼: $N_2H_4 + 4OH^ N_2 + 4H_2O + 4e$

甲基肼: $CH_3NHNH_2 + 2OH^ N_2 + CH_3OH + 3H_2O + 4e$ 偏二甲肼: (CH₃)₂NNH₂ + 2OH⁻ (CH₃)₂N⁺N⁻ + $2H_2O + 2e$

当电极的电势与催化活性足够高时,透过扩散介 质进入电极的肼类气体迅速反应,所产生的电流大小 由气体的扩散过程决定。由菲克斯扩散定律可得出 极限扩散电流与气体浓度的关系为:

$$I = \frac{n. F. A. D}{} \times C$$

其中I:极限扩散电流(A):

n:每 mol 气体产生的电子数;

F:法拉第常数(96500**C3**mol);

A:气体扩散面积 (cm^2) ;

D:扩散系数(cm²3):

:扩散层厚度(cm);

C:电解质溶液中电解气体的浓度(mol/ml)

在一定工作条件下,n,F,A,D及 均为常数,则 可令

$$K = (nFAD)/$$
 ,于是有: $I = KC$

即极限扩散电流与被测气体浓度成正比。测量 流经工作电极同对电极间的电流,即可定量被测肼类 气体浓度。

2.2 电化学传感元件设计

传感元件主要由气体扩散电极、电解液和腔体三 部分构成。

2.2.1 气体扩散电极的研究与试验

对干极谱池来讲,其气体扩散电极的某些物理特 性如催化层厚度、孔径大小、孔径分布、比表面积、透 气率等直接影响着传感元件的灵敏度、线性度、精度、 稳定性、使用寿命等重要指标。而气体电极的性能又 取决于制造电极的材料和工艺,这也是制造性能优良 肼类传感元件的关键。

通过各种电极材料构成的传感元件对比实验,电 极材料选择用金电极,通过喷涂法使金的催化膜沉积 在聚四氟乙烯构成的载体膜上,通过选择一定温度、 压力和烧结时间,制成一体化扩散电极。

2.2.2 电解液的选择

电解液是参与整个电极反应不可缺少的条件之 一,它所具备的条件首先是不能直接与肼类气体发生 化学反应,其次是参与电极反应时不能产生不可溶物 现代科学仪器 2002 6

或改变电解液的理化特性,第三不影响电极的性能, 尽量是可逆反应。根据上述要求和肼的电离特性,选 用 KOH 碱性缓冲溶液,以维持电极反应的不断进行。 2.2.3 腔体结构设计

传感元件研制过程中,分别设计了扩散式和泵吸 式两种结构方式。扩散式是气体测量中最常用的方 式,该方式最大优点是简化,不需要任何辅助设备就 可以测得被测气体浓度。缺点是反应速度相对慢一 快,但增加了吸气设备和相应电路,同时也增加了传 感器的功耗,不利于防爆。经过两种元件的性能测 试,选用扩散式的结构形式,这种方式对于减少传感 器功耗、延长使用寿命会有很大帮助。

在腔体结构设计中采用高压聚乙烯塑料为母料, 具有耐腐蚀、密封性能好、温度系数小、强度较高、易 焊接等优点。此外、传感元件整体装配质量不良会产 生漏液,不仅减少元件寿命,同时强腐蚀的电解液也 会破坏电子电路,造成整机报废。研究中采用先进的 进口塑料焊接机,将壳体的主体和后盖作成一体,前 盖焊接成一体,保证了整体密封。

3 智能传感器电路与程序设计

3.1 智能传感器电路原理

如图1为智能传感器的原理框图。智能传感器 的电化学传感元件通过其前置电路将被测气体浓度 转换成电信号(µA 电流信号),微弱信号进行放大成 标准信号后,通过 A/D 转换变成数字信号后送入单 片机,单片机对其进行灵敏度计算、调零、电池电压检 测和线性补偿等,单片机驱动显示电路,将传感器调 整过程中的工作状态及肼类气体浓度值由 LED 数码 管进行数显。同时单片机通过软件实现肼类气体浓

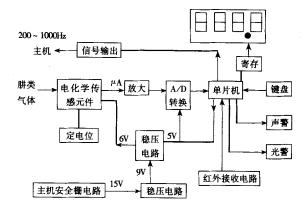


图 1 智能传感器的电路原理框图 度超限时的声光报警。报警门限设定为二级。低限

31

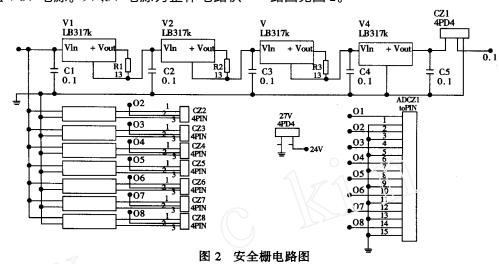
时为预报警,高限时为危险报警。测量信号以频率形式实现远距离传输,频率值为200~1000肚(对应1~100ppm),供主机监测。传感器灵敏度、零点、报警门限等均可由红外遥控器或内置键盘调整。

本系统使用的智能传感器是设在易燃易爆的危险环境中(库房和加注间等),它应该是经过国家认定的"爆炸性环境用防爆电气设备"检验部门检验合格的产品。所以智能传感器设计成"本质安全型电路和电气设备"。智能传感器由主机提供适合爆炸环境使用的专用15V直流电源,供电电源设计成本安电源。稳压电路把主机提供的15V电源转换为一组+9V,一组+5V,一组+6V电源。9V,5V电源为整体电路供

电,6V 电源为传感元件供电。另外智能传感器还设有一组9V 电池用以停电时供传感元件使用。

3.2 本安电源电路设计

传感器供电电源设在主机内,采用自制安全栅,形成本安电源,给传感器供电。该传感器绝不允许未经审定的其它电源供电。本安电源基于国家防爆标准 (B3836.1~ (B3836.2《爆炸性环境用防爆电气设备,本质安全型电路和电气设备》的要求设计的。主机安全栅电路防爆标志为 Exib CT6。安全栅采用三级恒流保护,15V 稳压输出,在前三级故障短接状态下,输出均为本质安全,输出电流为 60mA。安全栅电路图见图 2。



3.3 智能传感器的程序设计

传感器采用结构化模块程序设计,编制多种具有单一或多种功能的子程序模块,完成一种或多种任务。传感器程序由主程序、数据采集子程序、显示子程序、信号输出子程序、键盘处理子程序、警报处理子程序等组成。程序开发语言采用 C 语言 (Keil Franklin C51 4.0 版),开发工具使用 Wave 2000 T 仿真器及WH 800 编程器。通过软硬件电路的配合,使传感器具有自动调零、故障检测、灵敏度与温度补偿以及非线性补偿等智能功能。

4 主机电路与程序设计

4.1 主机电路原理

多通道的监测主机的样机暂设八个通道,由单片机电路系统连续不断地采集传感器的实际测量值,使分散在爆炸环境中的八路传感器测值,集中在主机循环显示。图 3 为主机电路原理框图。

由传感器送来的频率信号经光电隔离和信号转换电路进行处理整形后送给单片机,单片机将信号处

理后一路送给显示数码管显示,一路输送给微型打印机。显示分为路标显示(1~8路)和单路固定显示。通过键盘调数按钮可设置主机在单路、巡检工作状

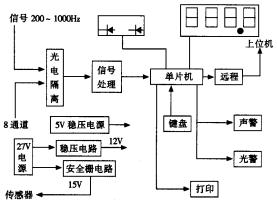


图 3 主机电路原理框图

态。当传感器信号超限或出现故障时发出声光报警信号,打印机同时打印报警传感器通道号、报警值和报警时间或故障信息。供电电路的 5V 稳压电源供给单片机、信号处理、输出及显示电路工作;27V 直流电源经稳压后输出 12V 稳压电源供给蜂鸣器工作,同时供给安全栅电路输出 15V 本质安全电压,供智能传感器使用。

4.2 主机程序设计

主机程序开发语言采用 Keil Franklin C51 4.0 版, 开发工具使用 Wave 2000 T 仿真器及 WI+800 编程器。 系统软件设计成一个多功能的实时系统,由主程序、 数据采集子程序、显示子程序、打印子程序、超限浓度 报警子程序、键盘处理子程序以及数据远程通讯子程 序构成。

主机系统软件完成多通道的数据采集、数据处理、监测结果的显示、结果贮存、打印以及超限自动报警功能。

5 结论

本研究紧密结合导弹卫星以及飞船发射试验现场的实际状况和需求,研制的肼类推进剂多通道监测系统能对不同推进剂作业环境中多个工作点位肼类推进剂浓度进行在线实时监测,经实验室和现场性能评价,各项性能指标达到了设计要求。

- (1) 研究设计的定电位式电化学传感元件,具有选择性强、精度高、检测范围宽、稳定性好等特点;
- (2)传感器电路采用了以单片机为核心的智能化设计,具有自动调零、灵敏度和温度补偿、故障自检、非线性补偿、数字传输等智能功能;传感器可由遥控器控制,两者均为本安电路设计,满足推进刑作业现场电器设备的防爆要求,防爆标志为 Exia CT6。传感器经实验室性能评价,各项性能指标基本达到设计要求。传感器对三肼的测量范围为 0~100ppm,示值分辨率为 0.1ppm;测量误差 ±10%;响应时间为120s(T90);适应环境条件:温度 0~40 ,湿度 30~80%RH;具有超限二级声光报警、浓度显示功能。传

(3) 与传感器配套使用的主机采用巡检电路设计,可实现 1~16 通道测量信号的远距离监测。传感器输送的各路信号经采集变换后,由单片机驱动数显电路进行巡回显示,显示值最大为 199. 9ppm。主机可实现二级超限报警和故障报警,并可自动打印报警时的传感器通道号、报警值、报警时间或故障信息。远传电路可将测量数据以串行方式供给上位计算机。

在我国航天技术快速发展的今天,对推进剂造成的环境污染的有效监测与控制正得到日益广泛的关注,如果籍以资金的支持和高新技术的引入,大力发展具有自主知识产权的肼类及其他推进剂(如氮氧化物)气体传感器,我国的肼类推进剂传感监测技术将会摆脱依赖国外进口的特点,逐步形成完善的液体推进剂监测体系,为我国从事航天发射及试验人员的健康和安全以及发射成功提供有力保障。

参考文献

- [1] 曹晔,张光友. 肼类推进剂气体传感技术研究进展. 中国宇航学会年会论文集.福建:2001年,163~169
- [2] Steller J.R. Study For Hypergolic Vapor Sensor Development. Sci. Tech. Aerosp. Reps. ,NASA-CR-153048 (N77-23429) ,1977:14 ~ 17
- [3] Jun L , Weihong Z , Tianyan Y , et~al. Detection of Hydrazine , Methylhydrazine ,and Isoniazid by Capillary Electrophoresis with a Palladirm-modified Microdisk Array Electrode. Anal. Chem. , 1996 , 68(19): 3350 \sim 3353
- [4] 王祁,于航. 传感器技术的新发展—智能传感器和多功能传感器. 传感器技术,1998,(1):20~22
- [5] Gllibrand MI , Gray J . Fourth International Battery Symposium , Brighton , $1964:68 \sim 70$