



何岸,陈雅茜,郭敬远,等.基于激光吸收光谱法的煤矿硫化氢检测[J].矿业安全与环保,2022,49(3):113-117.
HE An, CHEN Yaxi, GUO Jingyuan, et al. Detection of hydrogen sulfide in coal mine based on laser absorption spectrometry [J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2022, 49(3): 113-117.
DOI: 10.19835/j.issn.1008-4495.2022.03.019

扫码阅读下载

基于激光吸收光谱法的煤矿硫化氢检测

何岸^{1,2}, 陈雅茜³, 郭敬远⁴, 胡雪蛟^{1,2}, 江海峰^{1,2}

(1. 武汉大学水力机械过渡过程教育部重点实验室, 湖北武汉 430072; 2. 武汉大学动力与机械学院, 湖北武汉 430072; 3. 武汉米字科技有限公司, 湖北武汉 430206; 4. 中煤科工集团重庆研究院有限公司, 重庆 400039)

摘要:为了精确预报煤矿井下硫化氢含量,防止硫化氢含量超标带来的危害,基于可调谐半导体激光吸收光谱技术,设计研制了一种便携式硫化氢检测仪。该仪器采用中心波长为1 590 nm的分布式反馈激光器,结合多次反射的赫里奥特特长光程气体吸收池,可以满足煤矿井下0~200 mg/L硫化氢的实时检测。离线标定和实验室测试得到检测仪测量的相对误差为±2%,最快响应时间为0.5 s;通过实验室测量六盘水大湾煤矿120205采煤工作面上隅角和采空区的气体成分,结果表明,便携式硫化氢检测仪稳定可靠,能够满足煤矿井下硫化氢预警的要求。

关键词:煤矿;硫化氢;激光吸收光谱法;波长调制;实时测量

中图分类号:TD711.42;X936 **文献标志码:**A **文章编号:**1008-4495(2022)03-0113-05

Detection of hydrogen sulfide in coal mine based on laser absorption spectrometry

HE An^{1,2}, CHEN Yaxi³, GUO Jingyuan⁴, HU Xuejiao^{1,2}, JIANG Haifeng^{1,2}

(1. Key Laboratory of Hydraulic Machinery Transients of Ministry of Education, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 2. School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 3. Wuhan Mizi Technology Co., Ltd., Wuhan 430206, China; 4. CCTEG Chongqing Research Institute, Chongqing 400039, China)

Abstract: In order to accurately forecast the hydrogen sulfide content in underground coal mine and prevent the harm caused by the excessive hydrogen sulfide content, a portable hydrogen sulfide detector was designed and developed based on technology of Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS). The instrument adopted the Distributed Feedback Laser (DFB) with the central wavelength of 1 590 nm, combined with the multi-reflection Herriott long optical path gas absorption pool, which can meet the real-time detection of hydrogen sulfide from 0 mg/L to 200 mg/L in the underground coal mine. The relative error of the detector measured by offline calibration and laboratory test was ±2%, and the fastest response time system was 0.5 s; through the laboratory measurement of the gas composition of 120205 upper corner of coal face and goaf in Dawan Coal Mine of Liupanshui. The results show that the portable hydrogen sulfide detector is stable and reliable, and can meet the requirements of hydrogen sulfide early warning in underground coal mine.

Keywords: coal mine; hydrogen sulfide; TDLAS; wave modulation; real-time measurement

硫化氢是煤矿井下的有毒有害气体,其存在虽然不像瓦斯那样普遍,但随着开采深度加深及范围扩

大,地质条件复杂化,由硫化氢引发的煤矿灾害事故也在逐年增加^[1-3]。近年来,我国已发生了50多起硫化氢涌出造成的人员伤亡事故^[4-8]。此外,还有相当一部分矿井由于硫化氢浓度较低,没有引起广泛关注。我国《煤矿安全规程》明确规定:煤矿井下空气中硫化氢的浓度不得超过0.000 66%^[9]。因此,研发能够准确测量硫化氢的装备是一项紧迫且具有重要意义的课题。

目前,硫化氢的测量可以采用多种方法,主要有化学检测法和物理检测法两类^[10-11]。常见的硫化氢化学检测方法包括碘量法、汞量法、亚甲蓝分光光

收稿日期:2021-08-02;2021-09-25 修订

作者简介:何岸(1991—),男,河北石家庄人,博士研究生,主要从事激光光谱法测量研究。E-mail: whuhean@whu.edu.cn。

通信作者:胡雪蛟(1975—),湖南郴州人,教授,博士生导师,主要从事清洁能源开发和能源环境监测研究工作。E-mail: xjhu@whu.edu.cn。江海峰(1983—),博士,副研究员,主要从事太阳能海水淡化研究。E-mail: hfjiang@whu.edu.cn。

度法、气相色谱法、醋酸铅反应速率法、检测管比长法、电化学方法;物理检测方法包括激光吸收光谱法和激光拉曼光谱法等^[12-13]。不同测量方法测定的浓度范围和适用领域有所不同,有着各自的优缺点。例如,碘量法测定范围广(0%~100%),仪器成本低,方法准确可靠,但是气体吸收时间长,并且对周围环境有较高要求^[14-15];亚甲基蓝法适用的气体浓度范围为0~25 mg/m³,对检测气体的纯度要求比较高;检测管比长法设备简单、成本低,但是前期采样的时间长,预处理过程繁琐,且容易产生误差,测量结果准确度和重复性差^[16];气相色谱法是一种较为常用且成熟的方法,准确度高,但是每次分析前需重新制作校准曲线,多点校准需要多瓶标准气体,成本较高^[17];电化学法检测是目前矿井上常用的一种检测方法,但是电化学传感器寿命较短,与其他气体的交叉灵敏度较大,易受到其他气体的干扰,响应时间较长,对实时精确测量硫化氢有一定的影响。

相对于现有硫化氢气体检测方法,激光吸收光谱技术具有实时在线、操作简单、反应迅速和精准稳定的特点,通过激光吸收光谱法对煤矿井下硫化氢含量进行检测,可以克服传统测量方式中的响应时间慢、预处理过程繁琐、取样周期长、取气测量等不足,为煤矿井下的硫化氢检测提供一种新的方法。

1 TDLAS 测量原理

1.1 比尔—朗伯定律

可调谐二极管激光吸收光谱(Tunable diode laser absorption spectrum, TDLAS)技术^[18-20]是一种重要的光谱分析技术,其依据 Beer-Lambert 定律,利用二极管激光器波长的调谐特性,对气体进行定性和定量分析。由于气体自身独特的微观组成决定了其独特的物理特性(如振动转动频率),能够与特定波长频率的激光实现共振,因而能够形成在特定波长范围内的吸收光谱来对气体成分进行准确判断。同时,空间范围内的气体浓度决定了光在经过一定路径的过程中与之作用的粒子多少,粒子浓度越高光损失就越大,因而能够通过对比吸收前后光强的衰减来对气体的浓度进行准确判断,如图 1 所示($I_0(\nu)$ 为入射光强度, $I(\nu)$ 为经过气体吸收后的透射光强度, L 为光程传播距离)。

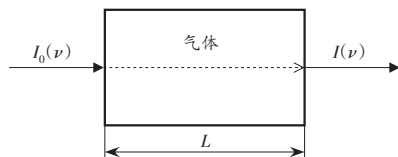


图 1 激光吸收光谱测量示意图

根据爱因斯坦的辐射理论,光的能量衰减和光程的微分 dI 可以表示为如下形式:

$$-dI = I\alpha(\nu) dL \quad (1)$$

式中 $\alpha(\nu)$ 为吸收系数。

如果测量介质温度和浓度分布均匀,则 $\alpha(\nu) = pS(T)\varphi_\nu X$, 此时的吸收系数与光通过的路程无关,式(1)可以写成:

$$-dI = IpS(T)\varphi_\nu X dL \quad (2)$$

式中: p 为环境压强; $S(T)$ 为谱线的线强度,表征了谱线的吸收能力,与温度相关; φ_ν 为线性函数,是吸收曲线面积归一化后的形状函数, $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_\nu d\nu = 1$, 表征了谱线受到影响而展宽的程度。

当入射光强为 $I_0(\nu)$, 总光程为 L 时对两边进行积分,透射光强满足下式:

$$\tau_\nu = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = \exp[-pS(T)\varphi_\nu X L] \quad (3)$$

式中 τ_ν 为近红外光的透射率。

式(3)就是常见的 Beer-Lambert 定律表达形式。当被测气体组分分布不均时,测量结果 X 为测量光程内待测气体含量的平均值。

1.2 波长调制光谱技术

比尔—朗伯定律验证了气体浓度和光强之间的关系,但当气体浓度较低、信噪比很小的时候,测量的准确性会下降,误差增大。因此,为了满足低信噪比、低浓度下的气体含量测量要求,可采用波长调制光谱技术进行检测。其原理是在原有的激光驱动信号中加载一个周期性的高频正弦信号,激光信号经过待测气体介质吸收后,通过锁相放大器进行解调制,得到其二次谐波信号,如图 2 所示。

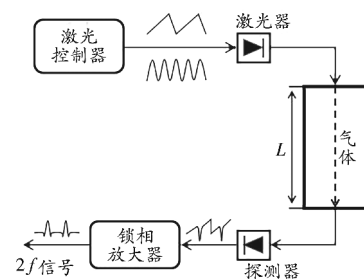


图 2 波长调制技术测量示意图

在驱动信号中加载一个周期性的高频正弦信号后,激光的瞬时频率可以表示如下:

$$\nu(t) = \bar{\nu} + a \cos \omega t \quad (4)$$

式中: $\bar{\nu}$ 为扫描信号的平均频率, cm^{-1} ; a 为频率调制

幅度, cm^{-1} ; $\omega = 2\pi f$ 为调制频率, cm^{-1} 。

此时, 激光的透射信号 $I(t)$ 可以表示为:

$$I(t) = I_0(t) \cdot \tau(\bar{\nu} + a \cos \omega t) \quad (5)$$

在吸光度较小的情况下 ($\alpha_\nu < 1$), 透射率可以简化为:

$$\tau(\bar{\nu} + a \cos \omega t) \approx 1 - \alpha(\bar{\nu} + a \cos \omega t) \quad (6)$$

将吸光度进行傅里叶余弦级数展开得:

$$\alpha(\bar{\nu} + a \cos \omega t) = -\sum_{k=0}^{\infty} H_k(\bar{\nu}, a) \cdot \cos k\omega t \quad (7)$$

式中 H_k 为傅里叶系数。

利用锁相放大器, 通过调解透射信号, 可以从中提取二次谐波信号 $2f$, 其中二次谐波信号跟 2 倍频傅里叶系数在中心频率 ν_0 处的关系为:

$$P_{2f}(\nu_0) \approx \frac{Gi}{2} H_2(\nu_0) \quad (8)$$

式中: $P_{2f}(\nu_0)$ 为二次谐波信号; G 为探测系统中的光电增益; i 为透射光信号的强度; H_2 为 2 倍频傅里叶系数。

上式联立变换可以得到浓度跟二次谐波信号高度 P_{2f} 的关系:

$$X \propto \frac{P_{2f} \Delta \nu}{I_0 S p L} \left[\frac{2}{m^2} \left(\frac{2+m^2}{(1+m^2)^{1/2}} \right) \right]^{-1} \quad (9)$$

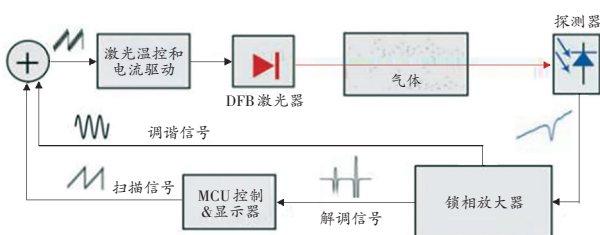
式中 m 为调制系数, $m = 2a/\Delta \nu$ 。

在波长调制技术中, 只有目标信号被调制, 一些低频噪声在通过锁相放大器后被滤掉, 才能够大大提高测量信噪比。通过式(9)可知, 当其他条件固定不变时, 二次谐波信号的高度跟待测气体浓度成正比, 对系统进行标定后, 就可对微量的硫化氢气体进行检测。

2 实验研究

2.1 实验系统

查阅 HITRAN 数据库可知, 在常温 ($t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)、常压 ($p = 101.325 \text{ kPa}$) 条件下, 硫化氢 (H_2S) 在 1590 nm 波段有较强的吸收峰, 同时也不会受到 CH_4 和 CO_2 、 NH_3 等气体的干扰。实验系统的结构示意图和检测仪实物图如图 3 所示。该实验系统主要由 DFB 半导体激光器、光电探测器、激光控制器、数据采集卡和计算机组成。



(a) 系统结构示意图



(b) 硫化氢检测仪实物

图 3 实验系统图

激光器控制模块控制 DFB 激光器的电流输出和温度, 使激光器的波长稳定在 1590 nm , 并通过添加周期性的锯齿波扫描电流驱动激光器工作。激光经过待测气体后被探测器接收, 探测器将光信号转换成电信号, 再经过数据采集卡处理和运算后传输到控制器上进行处理和计算。

为了获得更强的吸收光强, 检测仪气室选用赫里特 (Herriott) 气室 (见图 4), 便于在有限的几何长度的前提下最大限度地增加气室的光程。气室两端采用精细的镜面设计, 使激光光束在吸收池内形成多次无干涉的反射, 在有限的空间内使有效光程达到数十米甚至更长, 而且反射镜多采用凹面镜, 具有聚焦的功能, 可实现在小容积气体样品中对光线的高效吸收, 显著增强吸收信号。

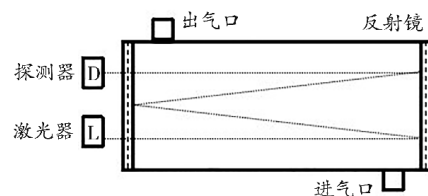


图 4 Herriott 气室结构

2.2 仪器标定及系统长期测试结果

2.2.1 仪器的标定和瞬态响应特性

由式(5)可知, 检测仪的测量值与 TDLAS 二次谐波的高度成正比, 为此在测量之前需要对检测仪进行离线标定。在煤矿巷道中 CH_4 和 CO_2 含量较低, 对 H_2S 的测量的影响可忽略不计, 标定过程使用 N_2 背景下的 H_2S 气体进行标定。利用质量流量混气平台配制出质量浓度分别为 $0, 2, 4, 6, 10, 20 \text{ mg/L}$ 的 H_2S 进行标定, 硫化氢气体检测仪和实际 H_2S 的线性拟合结果为: $y = 0.9933x + 0.0751$; 线性度为 $R^2 = 0.9998$ 。之后通入质量浓度为 $3, 8, 16 \text{ mg/L}$ 的 H_2S 进行验证, 最大测量误差在 $\pm 2\%$ 以内。实验结果如图 5 所示。

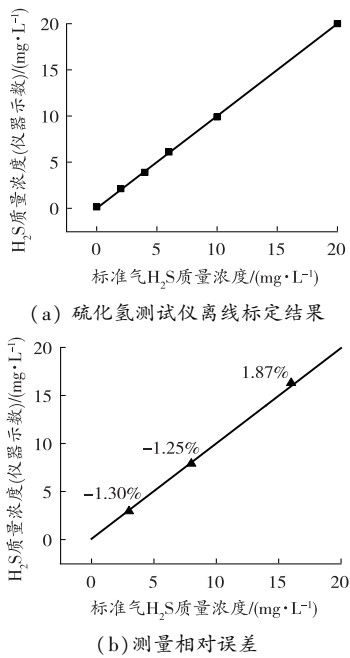


图 5 硫化氢测试仪离线标定结果及误差分析

为了验证硫化氢检测仪的瞬态响应特性,利用质量流量混气平台依次通入质量浓度为 3、8、15、20 mg/L 的 4 种标准气体,并进行连续采样测量,每种组分气体通入 10 min,每种组分气体对应的采样

点如图 6 中的 A、B、C、D 所示,检测仪达到稳定的时间小于 15 s,这是由于气体的置换过程特点决定的,同时时间段内测量的相对误差也在 ±2% 以内,实验结果如图 6 所示。

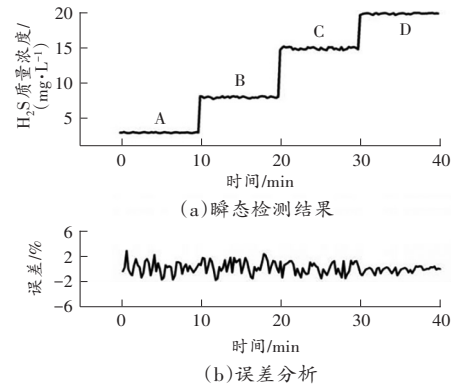


图 6 检测仪瞬态响应结果和误差分析

2.2.2 检测仪稳定性测试

硫化氢检测仪的整体稳定性是一个非常重要的指标。在实验室采用硫化氢检测仪,对六盘水大湾煤矿 JS8(A)束管监测系统采集的井下 120205 采煤工作面上隅角及采空区的气体浓度(体积分数)进行测试,检验硫化氢检测仪的稳定性,测试结果见表 1。

表 1 大湾煤矿井下各种气体浓度测量结果

单位: %

| 采样点 | $\varphi(\text{O}_2)$ | $\varphi(\text{N}_2)$ | $\varphi(\text{CH}_4)$ | $\varphi(\text{CO})$ | $\varphi(\text{CO}_2)$ | $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4)$ | $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6)$ | $\varphi(\text{C}_2\text{H}_2)$ | $\varphi(\text{H}_2\text{S})$ |
|-----|-----------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 上隅角 | 20.043 52 | 79.795 40 | 0.139 82 | 0 | 0.137 60 | 0 | 0.006 93 | 0 | 0.000 57 |
| 采空区 | 14.818 90 | 69.116 98 | 15.416 30 | 0 | 0.054 96 | 0 | 0.985 80 | 0 | 0.000 22 |

对硫化氢检测仪的稳定性进行了连续 3 d 的测试。稳定性测试在气密性良好的气室内进行,利用质量流量平台将标气 1(上隅角)和标气 2(采空区)分别通入测试仪中,气室的温度设定为 25 ℃,压强设定为 101.325 kPa,通入待测气体后关闭进出口阀门,观察测量数据的波动程度,根据实验数据进行数学统计分析,3 d 测量的平均值分别为 2.183 6 mg/L (0.000 218%)、5.655 8 mg/L (0.000 565%),误差范围小于 0.2 mg/L,满足稳定性需求。实验结果如图 7 所示。

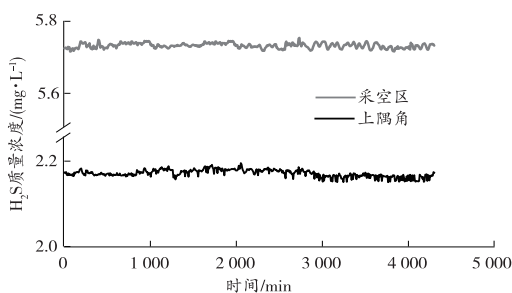


图 7 硫化氢检测仪稳定性实验结果

3 结论

1) 研究设计了一种基于可调谐半导体激光器吸收光谱法的便携式煤矿井下硫化氢检测仪。利用 TDLAS 实时在线、反应迅速和精准稳定的特点,为煤矿井下的硫化氢检测提供了一种新方法。

2) 研究结果表明:硫化氢检测仪的测量值和实际值的线性拟合度为 0.999 8,测量相对误差为 ±2%,响应速度满足大部分实时在线测量要求(0.5 s)。

3) 实验室测量了六盘水大湾煤矿 120205 采煤工作面上隅角及采空区的气体成分,结果表明:便携式硫化氢检测仪在线分析测量结果稳定准确,连续 3 d 的测量结果误差小于 0.2 mg/L,满足稳定性需求。

参考文献:

[1] LIU M J, DENG Q G, ZHAO F J, et al. Origin of hydrogen sulfide in coal seams in China[J]. Safety Science, 2012, 50 (4): 668-673.

- [2] 魏俊杰,邓奇根,刘明举. 煤矿硫化氢的危害与防治[J]. 煤炭技术, 2014, 33(10): 269-272.
- [3] 杨宏伟,高宏. 煤矿回采面硫化氢综合治理方法及效果[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(9): 170-175.
- [4] 王可新,傅雪海. 煤矿瓦斯中H₂S异常的治理方法分析[J]. 煤炭科学技术, 2007, 35(1): 94-96.
- [5] 金永飞,闫浩,许亚奇,等. 矿井硫化氢危险性分源分级评估方法研究及应用[J]. 矿业安全与环保, 2021, 48(1): 97-100.
- [6] 刘奎. 综放工作面硫化氢分布规律及治理技术研究[J]. 矿业安全与环保, 2016, 43(2): 13-18.
- [7] 林海,韦威,王亚楠,等. 煤矿井下硫化氢气体的快速控制实验研究[J]. 煤炭学报, 2012, 37(12): 2065-2069.
- [8] LIU Y K, ZHOU F B, WANG J L, et al. Approach to increasing the quality of pressure-relieved gas drained from protected coal seam using surface borehole and its industrial application [J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2015, 2(1): 46-51.
- [9] 国家安全生产监督管理总局. 煤矿安全规程[M]. 北京:煤炭工业出版社, 2016.
- [10] 张子龙,白冰,宋华. 国内硫化氢含量的检测方法浅析[J]. 化学工程师, 2012(4): 35-37.
- [11] PANDEK S K, KIM K H, TANG K T. A review of sensor-based methods for monitoring hydrogen sulfide[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2012, 32(12): 87-99.
- [12] GIBERT F, EDOUARD D, CENAC C, et al. 2-μm Hoemitter-based coherent DIAL for CO₂ profiling in the atmosphere [J]. Optics Letters, 2015, 40(13): 3093-3096.
- [13] SHYLA B, NAGEDRAPPA G. New spectrophotometric methods for the determinations of hydrogen sulfide present in the samples of lake water, industrial effluents, tender coco-nut, sugarcane juice and egg [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012, 96(12): 776-783.
- [14] BADIEE H, ZANJANCHI M A, ZAMANI A, et al. Hollow fiber liquid-phase microextraction based on the use of a rotating extraction cell: A green approach for trace determination of rhodamine 6G and methylene blue dyes [J]. Environmental Pollution, 2019, 255 (Pt2): 122-125.
- [15] 徐天凤,孙海礁,刘强,等. 碘量法分析原油中可逸出H₂S气体含量的研究[J]. 油田化学, 2011, 28(4): 463-466.
- [16] TODA K, DASGUPTA P K, LI J, et al. Fluorometric field instrument for continuous measurement of atmosphere hydrogen sulfide [J]. Analytical Chemistry, 2001, 73(3): 5716-5724.
- [17] 刘玉奇,辛德旺,常素萍. 气相色谱法测定高硫化氢含量气体中微量有机硫化物[J]. 理化检验(化学分册), 2021, 57(1): 84-87.
- [18] SKROTZKI J. High-accuracy multiphase humidity measurements using TDLAS: application to the investigation of ice growth in simulated cirrus clouds [D]. Heidelberg: Ruperto-Carola University, 2012.
- [19] ROTHMAN L S, GORDON I E, BABIKOV Y, et al. The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013, 130: 4-50.
- [20] 胡雪蛟,莫小宝,青绍学,等. 天然气中硫化氢的激光吸收光谱法在线分析[J]. 天然气工业, 2015, 35(6): 99-103.
- (责任编辑:陈玉涛)

=====
(上接第112页)

- [17] 古志文,贾建超,罗成果. 综合物探方法在有害地质体勘查方面的应用[J]. 四川地质学报, 2017, 37(3): 490-493.
- [18] 梁庆华. 矿井瞬变电磁法在煤矿中的探测方法及异常特征分析[J]. 矿业安全与环保, 2015, 42(2): 72-75.
- [19] 尹金柱,吴有信. 煤矿水害防治中的综合物探技术应用[J]. 矿业安全与环保, 2011, 38(5): 55-57.
- [20] 牟义. 典型地质异常体电磁法响应特征研究[J]. 煤矿开采, 2017, 22(4): 4-9.
- [21] 姜志海,岳建华,刘树才. 含水陷落柱全空间瞬变电磁场响应特征数值模拟[C]//第九届中国国际地球电磁学术讨论会论文集, 2009: 185-188.
- [22] 姜志海. 巷道掘进工作面瞬变电磁超前探测机理与技术研究[D]. 徐州:中国矿业大学, 2008.
- [23] 岳拥军,白云来,贾安立,等. 复杂水害威胁矿井充水因素分析及防治[J]. 矿业安全与环保, 2011, 38(2): 63-65.
- (责任编辑:李琴)