

# 煤质硫含量紫外差分吸收测量方法研究

宋飞虎 许传龙 王式民

(东南大学能源与环境学院, 江苏 南京 210096)

**摘要** 快速准确地测定煤质硫含量,可为企业、环境监督部门提供重要的技术依据。国内外已有多种煤质硫含量分析仪器,但或多或少存在令操作人员不满意的地方。提出一种基于紫外(UV)差分吸收光谱(DOAS)的煤质硫含量测量方法。针对分子数分数测量范围宽、光程短等问题,在传统算法的基础上,提出基于有限脉冲响应(FIR)滤波和四阶多项式非线性补偿的改进 DOAS 算法。搭建了实验测量系统,对 5 种标准煤样进行了实验研究。结果表明,测量系统的下限为 0.014%,能够去除烟尘和背景气体的影响,降低系统的维护量,单次测量时间在 4 min 左右,测量系统的重复性满足国家标准的要求。

**关键词** 光谱学;煤硫含量;测硫仪;差分吸收光谱术;有限脉冲响应滤波

**中图分类号** TK934 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201232.0130002

## Research on Measurement Method for Sulfur Content in Coal Based on Ultraviolet Differential Optical Absorption

Song Feihu Xu Chuanlong Wang Shimin

(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China)

**Abstract** Determining sulfur content in coal rapidly and accurately can provide technical basis for the enterprises and environmental monitoring departments. A novel method for measuring sulfur content in coal based on ultraviolet (UV) differential optical absorption spectroscopy (DOAS) is put forward. Compared with atmosphere monitoring, the UV DOAS used in the sulfur content measurement in coal encounters with the problems that the concentration range of SO<sub>2</sub> is wider and the optical path length of the gas cell is shorter. In order to solve the problems, an improved DOAS algorithm based on finite impulse response (FIR) filter and nonlinear compensation is proposed on the basis of the traditional algorithm. An experimental system is designed and built, on which five kinds of standard coals are experimentally tested. Results show that the lower detection limit of the system is 0.014% and the influence of the dust and background gas on SO<sub>2</sub> concentration measurement can be reduced. The repeatability of the measurement system meets the national standards of China. The system has the advantages of low maintenance and short measurement duration (4 min).

**Key words** spectroscopy; sulfur content in coal; sulfur detector; differential optical absorption spectroscopy; finite impulse response filtering

**OCIS codes** 200.4560; 230.0040; 300.6540

## 1 引 言

煤炭在我国一次能源消费中占主导地位,2007 年全国煤炭消费量达 25.93 亿吨,占能源消费总量的 68%。大量燃煤导致我国大气环境属于典型的煤烟污染环境型。燃煤产生的 SO<sub>2</sub> 带来的大气污

染问题,已经严重影响到我国的经济发展和人民的生产生活。2006 年全国 SO<sub>2</sub> 排放量达到 2588.8 万吨,其中 90%为燃煤排放。由 SO<sub>2</sub> 所造成的酸雨已影响到我国 24 个省、市、自治区,给生态环境和国民经济带来严重危害。酸雨污染给我国造成的损失每

**收稿日期**: 2011-06-27; **收到修改稿日期**: 2011-08-03

**基金项目**: 东南大学优秀青年教师教学科研资助计划(3203001202)和江苏省青蓝工程项目(1103000126)资助课题。

**作者简介**: 宋飞虎(1986—),男,博士研究生,主要从事多相流测量方面的研究。E-mail: sssongfh@sina.com

**导师简介**: 许传龙(1978—),男,副研究员,博士生导师,主要从事多相流测量和燃烧诊断等方面的研究。

E-mail: chuanlongxu@seu.edu.cn(通信联系人)

年超过 1100 亿元,约占我国国内生产总值(GDP)的 2%~3%<sup>[1,2]</sup>。快速准确地测定煤的硫含量对产煤企业、用煤企业和环保监督部门都提供了重要的技术依据。

目前国内外应用于煤质硫含量测量的方法主要有艾士卡法、库仑滴定法和红外吸收法等。艾士卡法是国内外通用的经典分析方法,分析结果准确、稳定,但操作复杂、自动化程度低和易产生人为误差,单样分析时间长达 24 h 左右<sup>[3]</sup>。库仑滴定法能够稳定、准确、快速地完成煤中全硫的测定,单样分析时间仅需 6 min,不足之处在于电解池、电极和干燥系统等需要定期维护,对于特低硫煤及高硫煤的测量精度较低<sup>[4]</sup>。红外吸收法是一种先进的分析方法,自动化程度高,结果精确,然而由于烟气中背景气体及烟尘会干扰 SO<sub>2</sub> 的吸收光谱,因此须对烟气进行预处理并定期维护预处理系统,此外红外分析系统复杂,价格昂贵<sup>[5]</sup>。差分吸收光谱(DOAS)技术是由德国海德堡大学环境物理研究所的 Platt 等<sup>[6,7]</sup>于 20 世纪 70 年代末提出的。该技术利用被测气体在所选波段内所具有的明显差分吸收结构,可消除测量系统光学透过率、背景气体干扰和粉尘颗粒引起的散射和吸收产生的影响,准确检测出被测气体分子数分数,已广泛应用于大气污染物检测<sup>[8~11]</sup>。

本文将 DOAS 技术引入煤质含硫量测量之中,可在无需进行烟气预处理的前提下,快速地反演煤样燃烧过程中 SO<sub>2</sub> 的瞬时分子数分数,进而实现煤样硫含量的测量。该方法的系统简单、维护量小。但是紫外(UV)吸收法主要存在的问题是煤燃烧过程中析出的 SO<sub>2</sub> 分子数分数范围宽,DOAS 技术在短光程、低分子数分数下信噪比较低,在高分子数分数下偏离 Lambert-Beer 定理线性区,影响测量精度,进而使煤中硫含量测量值偏离真实值。针对上述问题,提出一种基于有限脉冲响应(FIR)滤波和四阶多项式非线性补偿的改进 DOAS 算法,并搭建了实验测量系统,对多个标准煤样进行了相应的实验研究,最后对煤样燃烧过程中硫的析出特性及测量方法进行了评价。

## 2 DOAS 理论基础

### 2.1 光的吸收定律

图 1 为吸收光谱用于定量分析即 Lambert-Beer 定律的示意图,其数学模型可表示为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-L\sigma(\lambda, T, P) \cdot C], \quad (1)$$

式中  $I_0(\lambda)$  为光源发射的原始光强,  $I(\lambda)$  为穿过气体后的透射光强,  $C$  为待测气体分子数分数,  $L$  为光程,  $\sigma(\lambda, T, P)$  为待测气体的吸收截面,与波长、温度和压力有关。

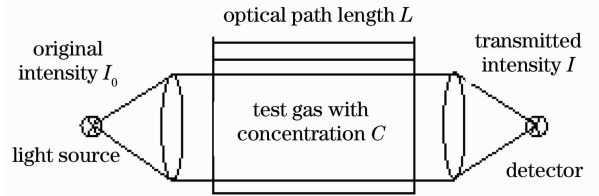


图 1 Lambert-Beer 定律示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the Lambert-Beer law

对煤燃烧烟气中的 SO<sub>2</sub> 进行测量时,粉尘颗粒和其他气体组分的干扰同样会使入射光强减弱,从而影响测量结果,DOAS 技术可以有效解决这一问题。

### 2.2 DOAS 技术

不同分子在 UV-可见波段具有特定的分子光谱结构。图 2 为 SO<sub>2</sub> 气体在 UV 波段的吸收截面。可以看出 SO<sub>2</sub> 分子的吸收截面具有明显的高频结构(即差分吸收结构),其中在 210~230 nm 范围内,煤燃烧烟气中常见的 NO 和 NO<sub>2</sub> 等气体的吸收光谱结构会对 SO<sub>2</sub> 分子数分数的测量结果产生较大影响,所以一般选取 290~310 nm 作为 SO<sub>2</sub> 分子数分数的反演波段<sup>[12]</sup>。DOAS 技术利用被测气体分子在特征波段具有的差分吸收结构,将烟气的吸收分为两部分:窄带分量和宽带分量。仪器和光源对波长的依赖特性、背景气体、粉尘散射、吸收以及气体分子吸收本身的宽带特性归结为宽带分量,而吸收截面的窄带分量仅源于 SO<sub>2</sub> 分子的吸收<sup>[13]</sup>。差分吸光度与差分吸收截面的数学关系可以表示为<sup>[14]</sup>

$$D'(\lambda) = \frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda)} = L\sigma'(\lambda)C, \quad (2)$$

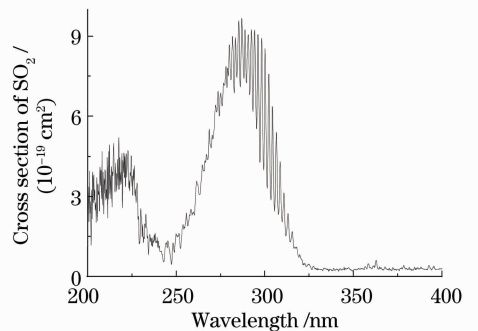


图 2 常温常压下 SO<sub>2</sub> 在 UV 区域的吸收截面  
Fig. 2 Absorption cross section of SO<sub>2</sub> in the UV range at normal pressure and temperature

式中  $D'(\lambda)$  为吸光度  $I_0(\lambda)/I(\lambda)$  经滤波预处理后的量,  $\sigma'(\lambda)$  为先验数据  $\sigma(\lambda)$  经滤波预处理后的量, 两者预处理算法的参数须一致。选取特征波段上的若干离散波长点, 根据  $D'(\lambda), \sigma'(\lambda)$  联立超定方程组求解被测气体分子数分数  $C$ , 因此, 该技术可以在背景气体、烟尘干扰下定量测量  $\text{SO}_2$  气体分子数分数。

### 2.3 改进 DOAS 算法

DOAS 技术已广泛应用于大气痕量气体分子数分数监测, 其光程可达几千米。照射光穿过数千米的痕量气体, 吸光度的绝对值较大, 因此在测量低分子数分数气体时具有较大的信噪比<sup>[15,16]</sup>。而煤质硫含量测量系统限于烟气中  $\text{SO}_2$  在低温、氧化气氛下向  $\text{SO}_3$  的转化及仪器尺寸的影响, 光程较短, 低分子数分数  $\text{SO}_2$  的差分吸光度的信噪比较低。因此需根据系统的实际要求, 改进 DOAS 算法。

数字滤波技术是数字信号处理的一个重要组成部分, FIR 滤波在满足技术要求的同时, 很容易实现严格的线性相位和常值的群延时, 因而广泛应用于实际工程中。FIR 滤波器的冲激响应  $h(n)$  是有限长的, 数学上  $M$  阶 FIR 滤波器可以表示为

$$y(n) = \sum_{i=0}^{M-1} h(i)x(n-i), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (3)$$

式中  $y$  为输出序列, 可由吸光度实时值  $x$ , 预先设计的冲击响应序列  $h$  做卷积运算求得。

图 3 为  $40\text{ }^\circ\text{C}, 0.1\text{ MPa}$  时,  $290\sim 310\text{ nm}$  波段  $\text{SO}_2$  吸收截面空间域上的频谱分析。图中低于  $0.3\text{ nm}^{-1}$  的低频部分包含背景气体、烟尘、测量系统硬件等的影响, 应滤除; 大于  $1.2\text{ nm}^{-1}$  的频率范围内幅值都近似相等, 可以确定在这一区域测量系统的白噪声占主导地位, 为了提高信噪比、减小反演误差(尤

其对于低分子数分数气体), 也应将这一频率带滤除。故文中滤波算法为基于汉明窗的 67 阶带通滤波器, 通带为  $0.3\sim 1.2\text{ nm}^{-1}$ 。图 4 为  $\text{SO}_2$  的吸光度及其滤波结果, 气体选用分子数分数为  $334\times 10^{-6}$  的  $\text{SO}_2$  标准气。

图 5 为  $40\text{ }^\circ\text{C}, 0.1\text{ MPa}$  时分子数分数  $334\times 10^{-6}$

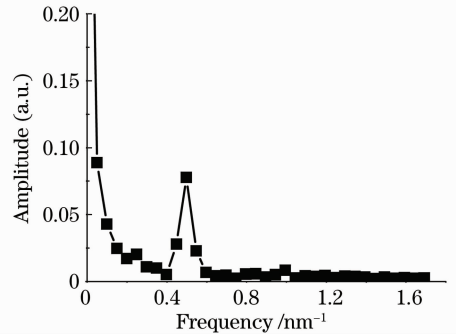


图 3  $40\text{ }^\circ\text{C}, 0.1\text{ MPa}$  时  $\text{SO}_2$  吸收截面的频谱  
Fig. 3 Frequency spectrum of absorption cross section of  $\text{SO}_2$  at  $40\text{ }^\circ\text{C}, 0.1\text{ MPa}$

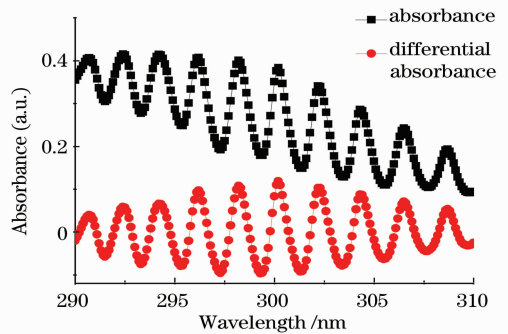


图 4  $40\text{ }^\circ\text{C}, 0.1\text{ MPa}$  时  $334\times 10^{-6}\text{ SO}_2$  吸光度的滤波结果  
Fig. 4 Filtering result of absorbance of  $334\times 10^{-6}\text{ SO}_2$  at  $40\text{ }^\circ\text{C}, 0.1\text{ MPa}$

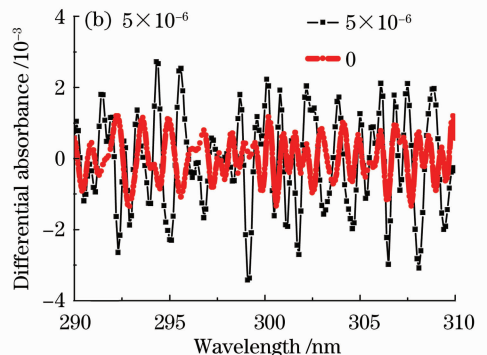
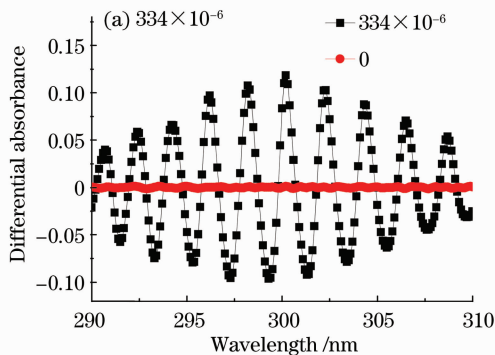


图 5  $40\text{ }^\circ\text{C}, 0.1\text{ MPa}$  时  $334\times 10^{-6}, 5\times 10^{-6}\text{ SO}_2$  和零点测量的差分吸光度比较

Fig. 5 Differential absorbance of  $334\times 10^{-6}, 5\times 10^{-6}\text{ SO}_2$  under  $40\text{ }^\circ\text{C}, 0.1\text{ MPa}$  compared with measurement for blank value

和  $5 \times 10^{-6}$  SO<sub>2</sub> 气体的差分吸光度,其中零点测量是指测量室中不含 SO<sub>2</sub> 仅有高纯氮流动时的差分吸光度。从图中可以看出,  $334 \times 10^{-6}$  SO<sub>2</sub> 气体测量时,噪声可被忽略,而白噪声对低分子数分数气体测量的干扰明显,峰值几乎淹没在白噪声中,改变了特征波段上的吸收光谱结构。若仍采用传统 DOAS 算法,仅用若干峰值对应波长的信息,可能引起较大的反演误差。由于白噪声是高斯分布的,其数学期望为零,目前抑制白噪声的最简单有效的方法是多次测量取平均值,故选择所有离散波长处的信息联立方程组,使数据中的白噪声尽可能地相互抵消,从而提高反演精度<sup>[17]</sup>。

### 3 实验系统

图 6 为实验系统,主要包括煤样燃烧装置、SO<sub>2</sub> UV 吸收光谱检测装置、温控装置、废气净化装置、干燥管、空气净化装置、电磁泵、箱体和计算机等。煤样燃烧装置、SO<sub>2</sub> UV 吸收光谱检测装置、温控装置、废气净化装置、干燥管和电磁泵均置于箱体中。由燃烧炉、热电偶、进样机构和温控系统构成煤样燃烧装置,其中煤样进样装置放置在燃烧炉入口;由测量室(光程 0.2 m)、光源(Avantes 公司生产的脉冲短弧氙灯 Xe-2000)、光纤、光谱仪(Avaspec-2048)、温控装置构成 SO<sub>2</sub> UV 吸收光谱检测系统;燃烧炉出口通过管路与测量室相连,燃烧炉入口处与进气电磁泵及空气净化装置连接,其中空气净化装置由两根分别装有氢氧化钠和变色硅胶的玻璃管串连组成。计算机与光学检测系统中的光谱仪和温控装置、燃烧系统中的温控装置和进样机构及流量计连接,实现透射光谱、SO<sub>2</sub> 分子数分数和烟气流量等数据的采集、处理及系统的整体协调控制。测量室内烟气流量恒定在 1 L/min。测量室出口通过管路依次与废气处理装置、流量计和抽气电磁泵相连接。

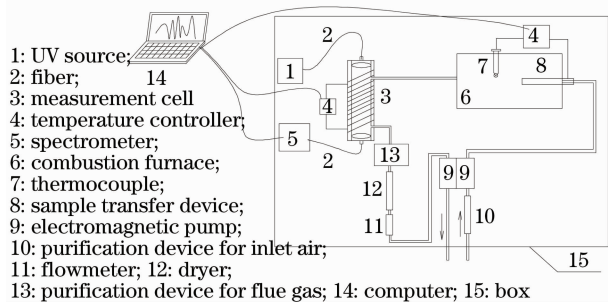


图 6 实验系统示意图

Fig. 6 Schematic diagram of experimental setup

燃烧炉炉膛温度为 1150 °C,煤样中的硫在 WO<sub>3</sub> 催化下能完全析出。

系统的工作过程为:通过计算机程序启动温控系统,使燃烧炉和测量室达到设定的燃烧和测量条件;开启电磁泵,调节测量室出口气体流量;煤样(约 50 mg)在计算机控制下由进样机构携带进入燃烧炉,经燃烧产生烟气;烟气经连接导管连续流经测量室,根据透射光谱由 DOAS 算法反演 SO<sub>2</sub> 实时分子数分数;由 SO<sub>2</sub> 分子数分数和烟气流量积分计算硫析出量;待硫析出量趋于稳定时,停止采集,除以煤样量即可获得煤质硫含量。其中积分采用复化 Simpson 数值积分公式实现:

$$S_n(f) = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{h_k}{6} [f(x_k) + 4f(x_{k+1/2}) + f(x_{k+1})], \quad (4)$$

式中  $f(x)$  为当前时刻之前保存的 SO<sub>2</sub> 分子数分数序列; $h_k$  为相邻两次输出分子数分数测量值的时间间隔; $f(x_k)$  为第  $k$  个数据点的值, $f(x_{k+1/2}) = f\left(\frac{x_k + x_{k+1}}{2}\right)$ 。

### 4 实验结果与讨论

图 7 所示为 40 °C, 0.1 MPa 时,传统 DOAS 算法和改进 DOAS 算法测量结果的相对误差对比。可以看出当 SO<sub>2</sub> 分子数分数真实值小于  $60 \times 10^{-6}$  时,传统算法测量相对误差大于 100%,而改进算法的相对误差在 8% 以内,可降低 DOAS 方法的测量下限,从而提高煤燃烧初始及结束阶段的 SO<sub>2</sub> 分子数分数的测量精度。这主要是由于传统 DOAS 算法中多项式滤波只能实现低通滤波,而在高频部分几乎没有吸收光谱信息,由此带入了过多的白噪声,使信噪比降低。此外,多项式滤波的阶数为整数,截止频率不能实现连续可调,且拟合多项式阶数与截止频率无明确的对应关系。当 SO<sub>2</sub> 分子数分数真实值在  $65 \times 10^{-6} \sim 2500 \times 10^{-6}$  范围内时,改进算法与传统算法测量结果的相对误差均在 8% 以内。当 SO<sub>2</sub> 分子数分数真实值大于  $2500 \times 10^{-6}$  时,由于分子间的相互作用造成非线性吸收,使分子数分数测量值偏离真实值的程度逐渐增大<sup>[18]</sup>。在燃烧过程中,某些煤样析出 SO<sub>2</sub> 的瞬时分子数分数高达  $4000 \times 10^{-6}$ ,为了提高非线性区域的测量精度,文中通过四阶补偿多项式来修正非线性区域的测量结果。非线性补偿是指在掌握大量实验数据的基础上,建立测量值与修正系数(真实值与测量值之比)之间的拟合函

数表达式,从而使测量值乘以拟合的校正系数后的修正结果接近真实值。对一系列分子数分数已知的  $\text{SO}_2$  气体进行分子数分数测量,根据测量结果及真实值,可以建立在  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0.1\text{ MPa}$  时的补偿多项式:

$$F_{\text{line}}(C) = 3.86377 \times 10^{-13} C^4 - 4.75892 \times 10^{-9} C^3 + 2.19042 \times 10^{-5} C^2 + 0.04452C + 34.71582, \quad (5)$$

式中  $C$  为分子数分数测量值;  $F_{\text{line}}(C)$  为修正系数,

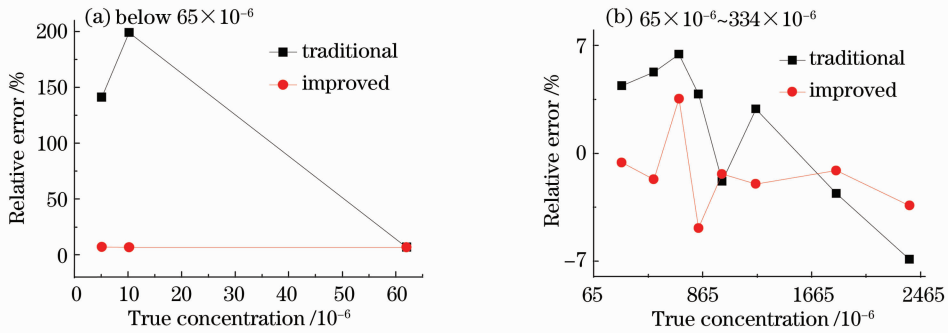


图7 改进算法与传统 DOAS 算法的反演误差

Fig. 7 Inversion relative error of improved and traditional DOAS algorithm respectively

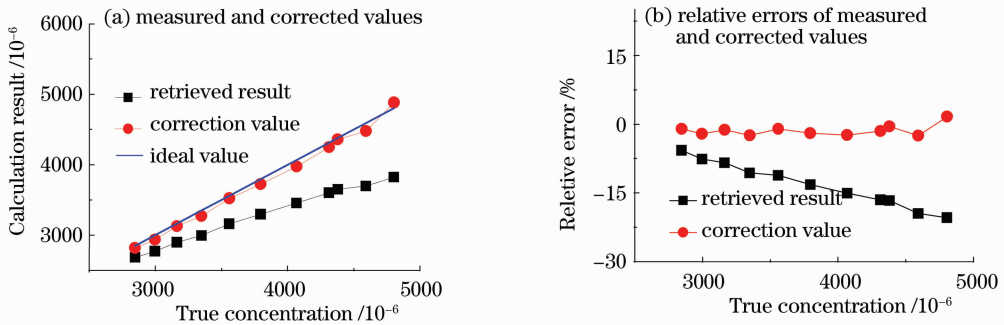


图8  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0.1\text{ MPa}$  时非线性范围内  $\text{SO}_2$  分子数分数测量结果及线性补偿修正值

Fig. 8 Measured and corrected values of high concentration  $\text{SO}_2$  at  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0.1\text{ MPa}$  in the nonlinear range

实验煤样选用 GBW11103f, GBW11101k, GBW11102i, GBW11112c 和 GBW11113c 5 种国家一级标煤,煤样的全硫含量如表 1 所示。煤样及催化剂  $\text{WO}_3$  均磨成粉状,粒径小于 80 目。图 9 为各煤样燃烧过程中析出  $\text{SO}_2$  的实时分子数分数曲线。由于煤中不同形态硫的热稳定性差异,它们的分解和燃烧是伴随着挥发成分的析出、着火以及焦炭燃烧阶段进行的。煤中的硫根据其存在形态,通常分为无机硫和有机硫两类。无机硫包括硫化物硫 ( $\text{FeS}$  等)、硫酸盐硫 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 等以及单质硫。硫化物硫以黄铁矿、白铁矿和黄铜矿等形式出现,分散在煤中或是煤的裂隙表面,温度超过  $700\text{ }^\circ\text{C}$  就会快速分解。硫酸盐硫以水合物的形式存在,包括石膏、重晶石和绿矾等,  $\text{WO}_3$  常被用作催化剂,可在  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  左右促使硫酸盐中的硫析出。

$C \times F_{\text{line}}$  即为修正结果。  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0.1\text{ MPa}$  下,非线性区域的  $\text{SO}_2$  分子数分数测量值和修正值如图 8 所示,随着分子数分数真实值的增大,DOAS 算法反演结果的相对误差逐渐增大,当真实值为  $4000 \times 10^{-6}$  时反演结果的相对误差高达 15%。经过非线性补偿,修正结果的相对误差在 3% 以内,对  $\text{SO}_2$  瞬时分子数分数的测量上限提高到  $5000 \times 10^{-6}$ ,有效地减小了煤中硫瞬间大量释放产生的测量误差。

煤中单质硫的比例很低,一般质量分数小于 0.2%。有机硫直接结合于有机分子中,以各种官能团形式存在,主要有噻吩、芳香基硫化物、环硫化物和脂肪族硫化物等,分为次生有机硫和原生有机硫两类。次生有机硫是在成煤时期,在形成黄铁矿的同时分离出来的,这种有机硫并未与煤中其他有机质构成真正的分子,而是以一种松懈的键与煤中有机物分子构成有机联系,热稳定性较差。原生有机硫来源于成煤植物蛋白质的原生质,以各种不同形式的含硫杂环分布在煤的有机质中,具有较好的热稳定性<sup>[19,20]</sup>。温度上升到  $700\text{ }^\circ\text{C}$  附近时,次生硫和硫化物硫迅速析出,形成图 9 所示分子数分数曲线中的第一个峰。随着温度进一步升高,原生硫开始析出,对应分子数分数曲线上第一峰的下降部分及第二个峰。温度到  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  以上,硫酸盐硫开始析出形成分子数分数曲线的最后部分。

刘建忠等<sup>[21]</sup>将两个峰分别定义为低温硫和高温硫的燃烧阶段。煤阶与煤中硫的存在形态有一定的关系。低煤阶煤中的硫元素主要以次生硫及硫化物硫的形式存在,因此硫元素热稳定性较差、析出时间较早、第一峰的峰宽较窄、硫主要在第一个峰析出,当煤阶很低时第二峰甚至会逐渐消失,如图 9(d)和(e)所示。随着成煤时间的增加,煤中高温硫的比例逐渐增大,煤阶相应提高。与低煤阶煤相比,高煤阶煤燃烧时第二个析出峰的宽度和高度有所增加,两个析出峰释放

的硫近似相等,如图 9(a)~(c)所示。

表 1 煤样全硫含量

Table 1 Total sulfur contents of each coal sample

Coal	Sulfur mass fraction /%
GBW11103f	0.28±0.04
GBW11101k	0.49±0.04
GBW11102i	1.69±0.06
GBW11112c	2.20±0.09
GBW11113c	3.11±0.07

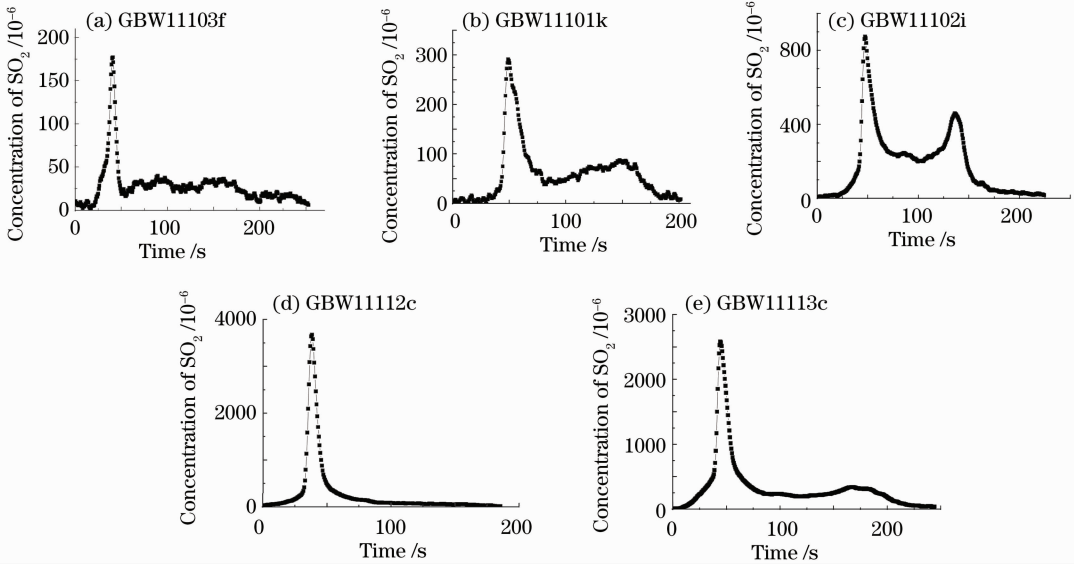


图 9 SO<sub>2</sub> 实时分子数分数曲线

Fig. 9 Instantaneous SO<sub>2</sub> concentration

图 10 为硫析出量与时间的关系,可以看出单次测量耗时在 4 min 左右,与其他方法相比较,UV

DOAS 法略快于库仑法(5 min)、远快于艾士法(24 h),这是由于光学测量方法的实时性好,传感器

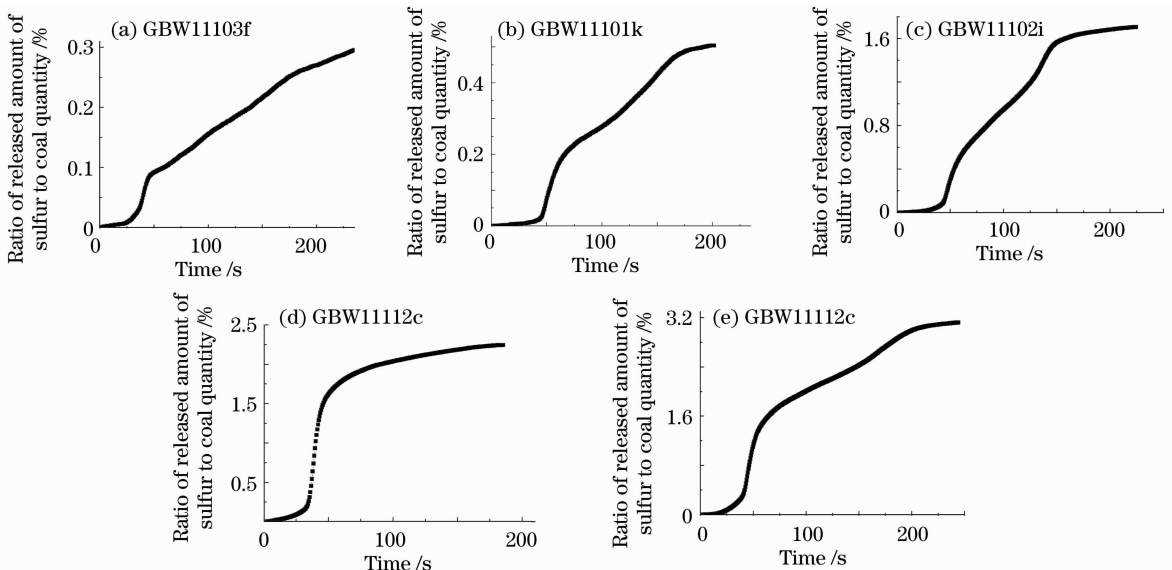


图 10 硫析出量与时间的关系

Fig. 10 Trend curves of ratio of released sulfur amount to coal quantity versus time

的响应速度快。该方法略慢于红外法(2 min)的主要原因在于燃烧条件的差异,如果改进燃烧条件(1350 ℃、纯氧燃烧)以加快燃烧速度,分析时间可进一步缩短。

空白值测量的定义为测量室中无 SO<sub>2</sub> 存在时系统的测量结果,如表 2 所示。系统的测量下限定义为在表 2 中标准差的 3 倍,为 0.014%。表 3 所示为各煤样的多次测量结果,其中重复性指标定义为相同的实验环境与操作人员的前提下,标准、正确操作获得的各次测量值中最大值与最小值之差,其

表 3 测量结果

Table 3 Measurement results

	GBW11103f	GBW11101k	GBW11102i	GBW11112c	GBW11113c
1st /%	1.68	0.52	0.28	2.20	3.16
2nd /%	1.69	0.50	0.31	2.27	3.13
3rd /%	1.67	0.51	0.31	2.19	3.13
4th /%	1.72	0.50	0.29	2.26	3.10
5th /%	1.72	0.51	0.32	2.18	3.19
Mean /%	1.70	0.51	0.30	2.22	3.14
Standard deviation /%	0.023	0.008	0.016	0.040	0.034
Repeatability /%	0.05	0.02	0.04	0.08	0.09

表 4 全硫测定重复性要求(GB/T 214-1996)

Table 4 Repetitive standard of sulfur content determination in China (GB\_T 214-1996)

Total sulfur mass fraction /%	Repeatability /%
<1	0.05
1~4	0.10
>4	0.20

## 5 结 论

将 DOAS 的思想引入煤质硫含量测量,提出一种 UV DOAS 法,搭建了实验系统,并改进了 DOAS 算法。对标准 SO<sub>2</sub> 气体和 5 种标准煤样进行了实验研究。结果表明,改进 DOAS 算法对  $5000 \times 10^{-6}$  以内的 SO<sub>2</sub> 气体有较高的测量精度,相对误差小于 8%,测量下限在  $5 \times 10^{-6}$  以下;5 种煤样的硫含量多次测量结果有较好的重复性,满足国家标准的要求,单次测量时间在 4 min 左右。该方法可以避免烟尘及背景气体的影响,响应速度快,系统结构简单、维护方便和操作简便,有望在此基础上开发出一种新型的煤质硫含量测量系统。

## 参 考 文 献

1 Cen Kefa, Yao Qiang, Luo Zhongyang *et al.*. Theory of Combustion and Pollution Control[M]. Beijing: China Machine

国家标准(GB/T 214-1996) 要求如表 4 所示。可以看出,系统重复性满足国家标准要求。

表 2 空白值测量结果

Table 2 Measured result of blank values

	Blank value /%	Standard deviation /%
1	0.0052	
2	0.0037	
3	-0.0048	0.00472
4	0.0029	
5	-0.0043	

Press, 2004. 261~276

岑可法,姚强,骆仲央等. 燃烧理论与污染控制[M]. 北京:机械工业出版社,2004. 261~276

2 Zhang Huiqin, Zhao Xiaodong, Wang Qiuling. Energy structure in China and atmospheric environmental pollution[J]. *Research of Environmental Sciences*, 1991, **4**(6): 51~55

张慧勤,赵晓东,王秋玲. 我国能源结构与大气环境污染[J]. 环境科学研究,1991, **4**(6): 51~55

3 Yang Yitao. The Research and Design of Measure and Control System for Intelligence Sulfur Meter[D]. Changsha: Hunan University, 2007

杨仪韬. 全自动测硫仪的检测与控制系统研究与设计[D]. 长沙:湖南大学,2007

4 Zhang Quanjun. The remarkable problems of determination of total sulfur in coal by coulometry[J]. *Coal Quality Technology*, 2007, **11**(6): 24~25

张全军. 库仑法测定煤中全硫的注意事项探讨[J]. 煤质技术,2007, **11**(6): 24~25

5 Qu Jun, Zhao Fabao, Pan Yali *et al.*. Rapid determination of total sulfur in coal by high temperature combustion and IR-absorption spectrometric method[J]. *Coal Conversion*, 2001, **24**(4): 64~67

屈钧,赵发宝,潘亚利等. 高温燃烧红外吸收光谱法快速测定煤中全硫[J]. 煤炭转化,2001, **24**(4): 64~67

6 U. Platt, D. Perner, H. W. Patz *et al.*. Simultaneous measurement of atmospheric CH<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> by differential optical absorption[J]. *Geophys. Res. Lett.*, 1979, **84**(10): 6329~6335

7 U. Platt. Spectroscopic measurement of free radicals (OH, NO<sub>3</sub>) in the atmosphere[J]. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1991, **340**: 633~637

8 Wang Shanshan, Zhou Bin, Ye Qing *et al.*. Application of vehicle borne passive differential optical absorption spectroscopy for urban traffic air pollution monitoring[J]. *Acta Optica Sinica*,

- 2009, **29**(10): 2645~2649  
王珊珊, 周 斌, 叶 庆等. 车载被动差分吸收光谱在城市道路空气污染监测中的应用[J]. 光学学报, 2009, **29**(10): 2645~2649
- 9 Lin Yihui, Xie Pinhua, Li Ang *et al.*. Measurement of CS<sub>2</sub> in emission plume of power plant by passive differential optical absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(6): 1449~1453  
林艺辉, 谢品华, 李 昂等. 被动差分吸收光谱技术测量电厂烟羽中 CS<sub>2</sub> 的研究[J]. 光学学报, 2009, **29**(6): 1449~1453
- 10 Shi Peng, Xie Pinhua, Li Ang *et al.*. Measurement of nitrate radical in the atmosphere by direct moonlight passive differential absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3643~3648  
石 鹏, 谢品华, 李 昂等. 基于直射月光的差分吸收光谱技术测量大气 NO<sub>3</sub> 自由基[J]. 光学学报, 2010, **30**(12): 3643~3648
- 11 Shao Litang, Wang Shimin, Tang Guanghua *et al.*. Influence of particle Mie scattering on differential optical absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(3): 594~601  
邵理堂, 王式民, 汤光华等. 颗粒物 Mie 散射对差分吸收光谱技术的影响[J]. 光学学报, 2009, **29**(3): 594~601
- 12 Hakan Axelsson, Hans Edner, Bo Galle *et al.*. Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) measurements of ozone in the 280~290 nm wavelength region[J]. *Appl. Spectros.*, 1990, **44**(10): 1654~1658
- 13 Hans Edner, Anders Sunesson, Sune Svanberg *et al.*. Differential optical absorption spectroscopy system used for atmospheric mercury monitoring[J]. *Appl. Opt.*, 1986, **25**(3): 403~409
- 14 Tang Guanghua, Xu Chuanlong, Kong Ming *et al.*. Inversion algorithm study on concentration measurement of flue gas from coal-fired boiler based on differential optical absorption spectroscopy[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, **27**(11): 6~10  
汤光华, 许传龙, 孔 明等. 基于差分吸收光谱法的燃煤锅炉烟气浓度反演算法[J]. 中国电机工程学报, 2007, **27**(11): 6~10
- 15 Li Ang, Xie Pinhua, Liu Wenqing *et al.*. Studies on the determination of the flux of gaseous pollutant from an area by passive differential optical absorption spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(1): 28~32  
李 昂, 谢品华, 刘文清等. 被动差分吸收光谱法测量区域内污染气体排放通量的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, **29**(1): 28~32
- 16 Zhou Bin, Liu Wenqing, Qi Feng *et al.*. Study of concentration retrieving method in differential optical absorption spectroscopy for measuring air pollutants[J]. *Acta Physica Sinica*, 2001, **50**(9): 1818~1823  
周 斌, 刘文清, 齐 峰等. 差分吸收光谱法测量大气污染物的浓度反演方法研究[J]. 物理学报, 2001, **50**(9): 1818~1823
- 17 Song Feihu, Tang Guanghua, Xu Chuanlong *et al.*. Research on inversion algorithm of differential optical absorption spectroscopy [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2010, **30**(11): 98~101  
宋飞虎, 汤光华, 许传龙等. 低光学厚度下差分吸收光谱技术反演算法研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, **30**(11): 98~101
- 18 J. Mellqvist, H. Axelsson, A. Rosen. The differential optical absorption spectroscopy technique in emission monitoring: temperature and nonlinearity effects[C]. *SPIE*, 1992, **1717**: 65~75
- 19 Feng Zhaoxing, An Liansuo, Li Yonghua *et al.*. Experimental study on pollutant emission characteristics during combustion of pulverized coal[J]. *J. Power Engineering*, 2007, **3**: 427~431  
冯兆兴, 安连锁, 李永华等. 煤粉燃烧污染物排放特性的实验研究[J]. 动力工程, 2007, **3**: 427~431
- 20 Xu Minghou, Zheng Chuguang, Feng Rong *et al.*. Overview of trace elements research in coal combustion process [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2001, **21**(10): 33~38  
徐明厚, 郑楚光, 冯 荣等. 煤燃烧过程中痕量元素排放的研究现状[J]. 中国电机工程学报, 2001, **21**(10): 33~38
- 21 Liu Jianzhong, Zhou Junhu, Cheng Jun *et al.*. Study on dynamic characteristic of sulfur release during Changguang coal combustion[J]. *J. Fuel Chemistry and Technology*, 2001, **29**(4): 368~370  
刘建忠, 周俊虎, 程 军等. 长广煤燃烧硫析出动态特性研究度反演算法[J]. 燃料化学学报, 2001, **29**(4): 368~370

栏目编辑:李文洁