

# 温度对 NO<sub>2</sub> 差分吸收光谱特性影响的实验研究

邵理堂, 汤光华, 许传龙, 王式民

(东南大学 洁净煤发电及燃烧技术教育部重点实验室, 江苏 南京 210096)

**摘 要:** 差分吸收光谱法(DOAS)应用于固定污染源烟气排放监测时, 烟气温度对 NO<sub>2</sub> 的紫外可见吸收特性影响较大。在自制的试验台上, 对 NO<sub>2</sub> 气体在温度 30~390 °C 范围内的差分吸收光谱特性进行了实验研究。结果表明: 温度在 30~150 °C 范围内, 差分吸收截面随温度的升高呈现跳跃性变化, 但其谱线形状不变; 温度在 150~270 °C 之间时, 温度升高使得差分光谱峰值减小、谷值增大; 当温度高于 270 °C 后, 差分吸收谱线的精细结构发生明显变化, 峰谷数目增多。

**关 键 词:** 差分吸收光谱法; 二氧化氮; 吸收截面; 温度影响

中图分类号: O433 文献标识码: A

## 引 言

据统计, 我国大气中的氮氧化物等污染物的 80% 以上来自各种燃煤锅炉等固定污染源的燃烧污染物排放。针对大气污染现状及污染物排放控制要求, 国家环保总局近年连续发布了《锅炉大气污染物排放标准》、《火电厂大气污染物排放标准》等文件, 要求各大型燃煤电站锅炉限期安装固定的烟气连续监测系统(CEMS), 以实现 NO<sub>x</sub> 等污染物排放监控和为燃烧过程、脱硝设备提供连续监测数据。传统的 NO<sub>x</sub> 浓度测量均是采用采样式气体分析的方法, 但大量的生产实践表明这种由采样探头、预处理系统和分析仪器组成的系统易堵塞、系统响应时间较长, 难于实现真正的在线测量。20 世纪 80 年代发展起来的差分吸收光谱(DOAS)技术由于其原理及结构简单、响应速度快、精度高和可实现在线监测等优点而广泛应用于大气环境监测<sup>[1]</sup>。近年来, DOAS 技术在固定污染源监测上也得到了应用。但对于固定污染源而言, 由于其排烟温度较高且波动频繁, 将导致污染气体的差分吸收光谱特性发生变化, 从而影响测量精度。因此, 十分必要研究温度对 NO<sub>x</sub> 差分光谱吸收特性的影响, 以实现对测量系统的温度补偿。

在常温下, 由于 NO<sub>2</sub> 存在 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 二聚物以及 NO<sub>2</sub>

在高温下会产生热分解等原因, 导致它的吸收截面难于准确测量, 故对室温以上 NO<sub>2</sub> 吸收特性的系统研究较少。著名的高分子数据库 HITRAN 只包含了 294 K 和低温 210 K 下的 NO<sub>2</sub> 吸收截面数据<sup>[2]</sup>。Mellqvist 对其进行了较为系统的研究, 但也仅限于 300~700 K 之间的几个有限的温度点<sup>[3]</sup>。Gierczak 等人也对 259~385 K 之间几个温度点 NO<sub>2</sub> 的差分吸收特性进行了研究, 但仅限于 413.4 nm 波长点<sup>[4]</sup>。国内也有过一些报道<sup>[5~6]</sup>, 但也仅限于常温条件下。在自制的实验台上, 在 30~390 °C 范围内对 NO<sub>2</sub> 的吸收光谱特性进行了系统的试验研究。

## 1 差分吸收光谱法原理

差分吸收光谱法是基于不同气体在紫外可见光谱段内对光具有选择性吸收的特性实现污染气体浓度测量的, 其理论基础是 Lambert-Beer 定律:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-L \sum_i \sigma_i(\lambda) c_i) \quad (1)$$

式中:  $I_0(\lambda)$ —光源发射的原始光强;  $I(\lambda)$ —探测器的接收光强;  $c_i$ —第  $i$  种气体的浓度;  $L$ —光程;  $\sigma_i(\lambda)$ —第  $i$  种气体在波长  $\lambda$  处的吸收截面。

实际测量中, 由于待测对象往往含有多种背景干扰气体和水蒸气的吸收、粉尘颗粒的散射和吸收、气体分子的 Raileigh 散射以及光学系统的透过率、CCD 响应等因素的影响, 直接利用 Lambert-Beer 定律进行污染物浓度反演将导致较大的测量误差。运用 Lambert-Beer 定律的加和性, 式(1)修改为:

$$I(\lambda, T, P) = I_0(\lambda) \exp \left[ - \int_{l=0}^{l=L} \left( \sum_i \sigma_i(\lambda, T, P) c_i + \epsilon_R(\lambda, l) + \epsilon_M(\lambda, l) \right) dl \right] \quad (2)$$

式中:  $\sigma_i(\lambda, T, P)$ —依赖于温度和压强的第  $i$  种吸收气体在波长  $\lambda$  处的吸收截面;  $\epsilon_R(\lambda, l)$ 、 $\epsilon_M(\lambda, l)$ —在光程  $l$  处的 Raileigh 和 Mie 散射。值得注意的是, 由颗粒米散射  $\epsilon_M(\lambda, l)$  和气体引起的瑞利散射  $\epsilon_R(\lambda,$

1)虽然不属于吸收过程,但由于它们引起的散射光不会到达探测器,因此,米散射和瑞利散射可等价地作为吸收过程。

DOAS方法的特点在于根据被测气体对UV-VIS范围的光具有差分吸收的特性,将吸收截面分成了两部分<sup>[1-2]</sup>:随波长快速变化的窄带吸收截面 $\sigma'_i$ 和随波长缓慢变化的宽带吸收截面 $\sigma_{ib}$ ,即:

$$\sigma_i = \sigma'_i + \sigma_{ib} \quad (3)$$

将式(3)代入式(2),可得:

$$I(\lambda, T, P) = I_0(\lambda) \exp \left[ - \int_{l=0}^{l=L} \left( \sum_i \sigma_{ib}(\lambda, T, P) c_i + \varepsilon_R(\lambda, l) + \varepsilon_M(\lambda, l) \right) dl \right] \cdot \exp \left[ - \int_{l=0}^{l=L} \left( \sum_i \sigma'_i(\lambda, T, P) c_i \right) dl \right] \quad (4)$$

$$\text{令 } I_b(\lambda, T, P) = I_0(\lambda) \exp \left[ - \int_{l=0}^{l=L} \left( \sum_i \sigma_{ib}(\lambda, T, P) c_i + \varepsilon_R(\lambda, l) + \varepsilon_M(\lambda, l) \right) dl \right],$$

则差分吸收度为:

$$D' = \ln [ I_b(\lambda, T, P) / I(\lambda, T, P) ] = L \sum_i \sigma'_i(\lambda, T, P) c_i \quad (5)$$

对吸收截面作同样的数据处理即可得到差分吸收截面。由获得的差分吸收截面 $\sigma'_i$ 和差分吸收度 $D'$ ,即可根据式(5)反演出污染气体组分浓度 $c_i$ 。

## 2 实验装置

实验装置如图1所示,主要由配气系统和测量系统两部分组成。配气系统可实现各种不同浓度气体的配置。测量的工作过程是:光源发出的光由经透镜准直后,进入长度为0.5 m气体测量单元,出射光经透镜聚焦后由光纤光谱仪接收,将光信号转换

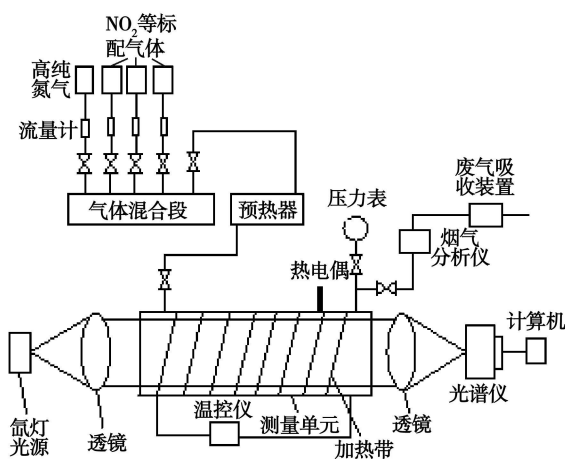


图1 基于DOAS的气体浓度测量系统

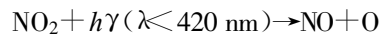
成电信号采集到计算机进行数据处理。其中,光源为脉冲短弧氙灯,可提供200~1100 nm波段的连续光谱,光谱仪分辨率为0.4 nm。

在紫外可见波段,NO<sub>2</sub>在210~230 nm、340~380 nm以及420~500 nm 3个波段具有明显的差分吸收结构,由于NO<sub>2</sub>的光致解离能在400 nm附近,在研究NO<sub>2</sub>的差分吸收温度特性时,为减小误差,试验中采用截止波长为430 nm的光学滤光片将430 nm以下的光滤去。

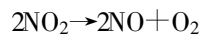
## 3 实验结果与分析

### 3.1 NO<sub>2</sub>的光解与热解

NO<sub>2</sub>在常温下能聚合生成N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,故常温下体系应为NO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的平衡成分混合物,当温度高于140 °C后,混合物中的N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>几乎全部转化为NO<sub>2</sub>。NO<sub>2</sub>的另一个特性是光解离,其解离条件是入射光波长小于420 nm,方程式为:



由于生成的氧原子非常活泼,体系中还会发生次级反应,诸如NO+O→NO<sub>2</sub>等,因此NO<sub>2</sub>的光解离实际上很复杂。当温度超过140 °C后,将发生NO<sub>2</sub>转化为NO的多相与均相分解反应<sup>[4]</sup>,其方程式为:



试验中,首先未使用滤光片,在不同的温度下将NO<sub>2</sub>封闭在测量单元中加热,以观察NO<sub>2</sub>的聚合、光解与热解现象。图2表示30 °C时,NO<sub>2</sub>吸收度随时间的变化关系。可以看出,随着时间增加,NO<sub>2</sub>的吸收度逐渐减少,这应是由于NO<sub>2</sub>聚合为N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>以及NO<sub>2</sub>光解离的结果,此时,测量单元内的气体的主要成份应为NO<sub>2</sub>、NO和N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的混合物,由于NO和N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>对光谱的吸收分别集中在230 nm以下和400 nm以下<sup>[3]</sup>,故图中应是NO<sub>2</sub>的吸收度曲线。在前15 min,NO<sub>2</sub>的吸收度下降较快,而后这种变化趋势减缓,说明测量段内气体混合物已逐步趋于动态平衡,这一点在图3上也可以得到验证。随着温度升高,聚合物N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>逐步转化为NO<sub>2</sub>,温度高于140 °C后,N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>几乎全部转化为NO<sub>2</sub>。因此,130 °C时,浓度反演误差主要应由NO<sub>2</sub>的光解而引起,故误差相对较小,温度超过140 °C后,将产生NO<sub>2</sub>转化为NO的均相与多相分解,进而导致测量误差增大。另外,试验中发现温度超过290 °C时,浓度反演相对误差发生振荡,如图3所示,其原因尚需进一步的分析与实验验证。

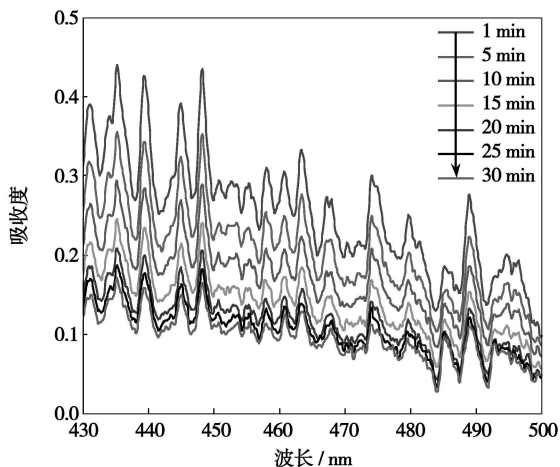


图 2 30 °C 时 NO<sub>2</sub> 吸收度随时间的变化关系

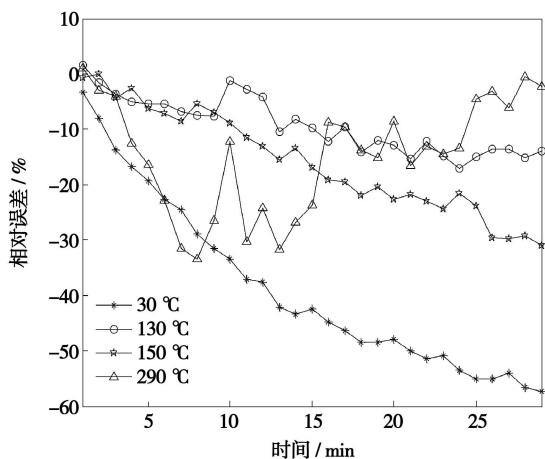


图 3 不同温度下浓度反演误差与测量时间的关系

为说明光解离对测量结果的影响, 实验中还研究了测量误差与气流流速的关系。结果表明: 随着流速的增加, 测量误差逐渐减小, 当 NO<sub>2</sub> 气体流速达到 0.127 m/s 时, 测量误差为 -0.29%。此时, 可以认为 NO<sub>2</sub> 还没有来得及被解离就已流出测量单元, 因此, 在线监测 NO<sub>2</sub> 排放时, 流速超过该数值后, 可不考虑 NO<sub>2</sub> 的光致解离。

### 3.2 NO<sub>2</sub> 的温度吸收特性

为消除光解离对 NO<sub>2</sub> 吸收特性的影响, 实验中使用截止波长为 430 nm 的滤光片。图 4 和图 5 分别给出了不同温度下 NO<sub>2</sub> 吸收度曲线和几个峰值点吸收度随温度的变化关系曲线。在 30~150 °C 之间, NO<sub>2</sub> 的吸收度呈现出跳跃性的变化; 30~70 °C 之间, 随温度升高, 吸收度逐渐减少; 70~110 °C 之间, 吸收度随着温度的升高而增加; 110~130 °C 之间, 吸收度随着温度的增加反而减小, 而后随着温度的增加而增加, 至 150 °C 时达到最大值; 当温度超过

150 °C 后, NO<sub>2</sub> 的吸收度随温度的增加而逐渐减小。温度超过 300 °C 后, 吸收度已经变得很小。表 1 给出了不考虑 NO<sub>2</sub> 的温度吸收特性, 用 DOAS 方法反演 NO<sub>2</sub> 气体浓度的相对误差值。温度低于 110 °C 时, 温度对 NO<sub>2</sub> 气体浓度的反演影响较小; 温度在 110~170 °C 之间, 反演误差波动很大; 温度高于 170 °C 后, 反演误差急剧增加。因此, 在用 DOAS 方法监测 NO<sub>2</sub> 排放时, 尤其在高温条件下, 需考虑温度变化对 NO<sub>2</sub> 差分吸收特性的影响。

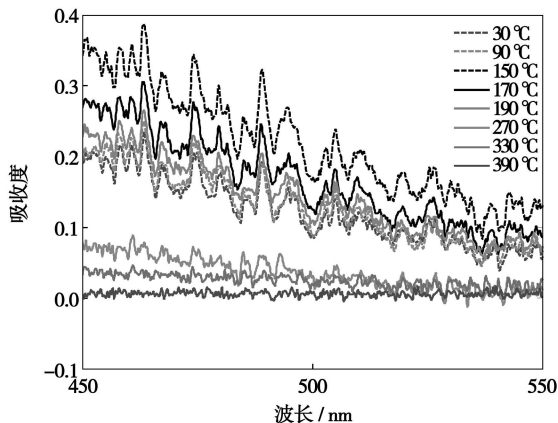


图 4 NO<sub>2</sub> 在 30~390 °C 之间吸收度与温度的关系

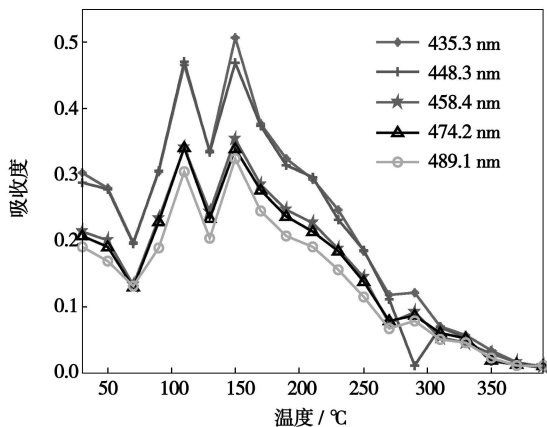


图 5 几个峰值点吸收度与温度的关系

表 1 不考虑 NO<sub>2</sub> 的温度吸收特性, 用 DOAS 方法反演 NO<sub>2</sub> 气体浓度的误差 (标配 2 078.2 mg/m<sup>3</sup>)

温度 / °C	相对误差 / %	温度 / °C	相对误差 / %	温度 / °C	相对误差 / %	温度 / °C	相对误差 / %
30	0.8	130	14.3	230	-37.7	330	-78.3
50	-5.4	150	51.2	250	-40.8	350	-65.6
70	-3.4	170	8.2	270	-62.5	370	-82.1
90	3.8	190	-7.2	290	-58.7	390	-81.8
110	56.7	210	-13.8	310	-70.4		

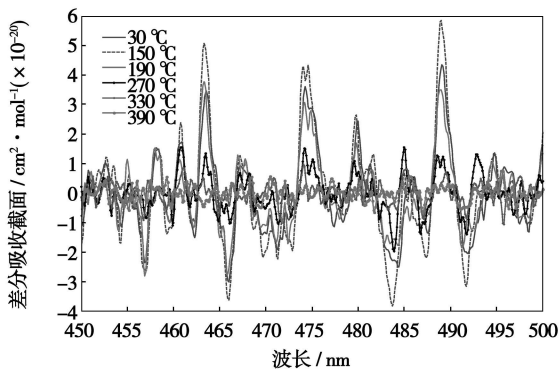


图6 不同温度下NO<sub>2</sub>的差分吸收截面

图6给出了不同温度下NO<sub>2</sub>的差分吸收截面,在30~150 °C范围内,差分吸收截面随温度升高而变化的幅度不大,曲线的形状也基本相同(图中只给出30和150 °C下的差分吸收截面曲线),因此,在这一温度范围内,温度的变化不会对NO<sub>2</sub>的吸收特性产生根本影响。Davidson等人指出<sup>[7]</sup>,随着温度升高(-40.6~124 °C),吸收截面谱线会产生红移现象,但从图6中没有观察到这种现象,Harwood等人也否定了Davidson的这个结论<sup>[8]</sup>。温度大于150 °C后,差分吸收截面随着温度升高整体上呈减小趋势,即峰值下降而谷值增加,谱线半宽也相应随温度的增加而增加,同时,谱线的自吸效应也越来越严重。温度超过270 °C后,温度对NO<sub>2</sub>吸收特性的影响变得剧烈起来,差分吸收截面的精细结构发生了明显变化,表现为峰、谷数目增多,峰值与谷值差异减小,其主要原因应是高温导致NO<sub>2</sub>的吸收特性发生了根本变化。

## 4 结论

通过对NO<sub>2</sub>在30~390 °C温度范围内差分吸收光谱特性的系统研究,可以得出如下结论:

(1) 温度对NO<sub>2</sub>的吸收特性有较大影响,在30~150 °C温度范围内,NO<sub>2</sub>的吸收特性不会发生根本变化,差分吸收截面仅为数值大小上的波动;温度超过150 °C后,吸收截面将随温度的升高而逐渐减小,自吸效应加剧,谱线半宽增加,温度高于270 °C后,

NO<sub>2</sub>的吸收特性将产生根本变化,差分吸收截面的精细结构发生了明显变化,表现为峰、谷数目增多,峰值与谷值差异减小。

(2) 在不同的温度区域内,NO<sub>2</sub>的温度吸收特性不同,在对NO<sub>2</sub>的吸收特性进行温度修正时,不能简单的用一次线性拟合、二次多项式拟合或指数方程<sup>3,7,9~10</sup>,须区分温度区间分别进行修正。

(3) 须考虑NO<sub>2</sub>的聚合、光解与热解对测量结果的影响。温度超过140 °C后,可不考虑聚合对浓度反演结果的影响,在流动状态下测量时,当流速超过0.127 m/s后,可不考虑NO<sub>2</sub>的光解离。

## 参考文献:

- [1] PLATT U, PERNER D, PATZ H W. Simultaneous measurement of atmospheric CH<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> by differential optical absorption [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1979, 84(10): 6329-6335.
- [2] [Http://www.hitran.com/](http://www.hitran.com/).
- [3] MELIQUIST JOHAN, ROSEN ARNE. DOAS for fule gas monitoring-I. temperature effects in the U. V./visible absorption spectra of NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> [J]. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 1996, 56(2): 187-208.
- [4] GIERCZAK T, BURKHOLDER J B, RAVISHANKARA A R. Temperature dependent rate coefficient for the reaction O(<sup>3</sup>P)+NO<sub>2</sub>→NO+O<sub>2</sub> [J]. *J Phys Chem*, 1999, A(103): 877-883.
- [5] 吴 桢, 虞启琰, 姚建姝. 差分吸收光谱技术中吸收截面的测量 [J]. *仪器仪表学报*, 2004, 25(4): 470-472.
- [6] 蔡小舒, 李树荣, 付敬业, 等. 差分吸收光谱法监测 NO<sub>2</sub> 浓度技术研究 [J]. *工程热物理学报*, 2003, 24(2): 351-353.
- [7] DAVIDSON J A, CANTRELL C A, MCDANIEL A H, et al. Visible-ultraviolet absorption cross sections for NO<sub>2</sub> as a function of temperature [J]. *J Geophys Res*, 1988, 93: 7105-7112.
- [8] HARWOOD M H, JONES R L. Temperature dependent ultraviolet-visible absorption cross sections of NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: low-temperature measurements of the equilibrium constant of 2NO<sub>2</sub>↔N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [J]. *J Geophys Res*, 1994, 99: 22955-22964.
- [9] VANDAELE A C, HERMANS C, FALLY S, et al. Absorption cross sections of NO<sub>2</sub>: simulation of temperature and pressure effects [J]. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 2003, 76: 373-391.
- [10] VOIGT S, ORPHAL J, BURROWS J P. The temperature and pressure dependence of the absorption cross-sections of NO<sub>2</sub> in the 250~800 nm region measured by Fourier-transform spectroscopy [J]. *J Photochem Photobiol*, 2002, 149: 1-7.

(编辑 何静芳)

able change. The percentage of  $\text{Hg}^{2+}$  will increase from 14.71% to 39.54%, that of  $\text{Hg}^0$  will decrease from 85.19% to 60.38% and that of  $\text{Hg}^{\text{P}}$  will drop from 0.10% to 0.08%. The chlorine in coal and  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$  in the flue gas assume a positive correlation to the formation of oxidized mercury in the flue gas. **Key words:** coal-fired power plant, mercury morphological distribution, flue gas

温度对  $\text{NO}_2$  差分吸收光谱特性影响的实验研究 = **Experimental Study of the Influence of Temperatures on  $\text{NO}_2$  Differential Absorption Spectrum Characteristics** [刊, 汉] / SHAO Li-tang, TANG Guang-hua, XU Chuan-long, et al (Education Ministry Key Laboratory on Clean Coal Power Generation and Combustion Technology, Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(4). — 404 ~ 407

When differential optical absorption spectroscopy is applied to monitor the flue gas emissions from a fixed pollution source, the flue gas temperature will exercise a relatively great impact on the  $\text{NO}_2$  visible ultraviolet absorption characteristics. On a self-made test stand, an experimental study has been conducted of the differential absorption spectrum characteristics of  $\text{NO}_2$  gas when its temperature falls in a range of 30 ~ 390 °C. The test results show that when the temperature is in a range of 30 ~ 150 °C, the differential absorption cross section will be subjected to a leap change in the presence of a temperature rise. However, its spectrum contour will be kept unchanged. When the temperature is in a range of 150 ~ 270 °C, a temperature rise will lead to a decrease of the differential spectrum peak value and an increase of the valley value. When the temperature is higher than 270 °C, a conspicuous change will occur to the fine configuration of the differential absorption spectrum and the number of peaks and valleys will increase. **Key words:** differential optical absorption spectroscopy (DOAS), nitrogen dioxide ( $\text{NO}_2$ ), absorption cross section, influence of temperatures

甲烷扩散火焰空间拟序结构三维运动研究 = **A Study of the Three-dimensional Movement of a Coherent Structure in a Methane Diffusion Flame Space** [刊, 汉] / HUANG Qun-xing, WANG Fei, YAN Jian-hua, et al (National Key Laboratory on Clean Utilization of Energy Source, Zhejiang University, Hangzhou, Post Code: 310027) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(1). — 408 ~ 412

An analytic method was presented for the three-dimensional movement characteristics of turbulent flames based on a high-speed stereoscopic visualization. The method in question first makes use of a stereoscope with dual viewing angles to enable a single CCD (charge coupled device) target surface acquiring simultaneously two flame images from different angles. Through a calibration, the parameters of a video camera can be obtained. Finally, a three-dimensional distribution of the vortex configuration in the flames and its diffusion speed can be determined by using the three-dimensional rebuilding method based on a two-eye visualization theory. Through experiments, reestablished were the three-dimensional distribution and velocity profile of the vortex configuration in a methane premixed flame. The calculation results show that due to the non-uniformity of the radial distribution of combustion speeds and the expansion action of gas flow when it is heated, the flame surface will be bent outwards near its boundary. **Key words:** turbulent flame, coherent structure, stereoscope with double viewing angles

二氧化碳气体辐射特性宽带  $k$  分布模型 = **A Wide-band  $k$  Distribution Model for Radiative Characteristics of Carbon Dioxide** [刊, 汉] / YIN Xue-mei, LIU Lin-hua, LI Bing-xi (College of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(4). — 413 ~ 416

A novel wide-band  $k$  distribution model was established. The spectrum radiative characteristic parameters of carbon dioxide were obtained from a high-temperature gas database HITEMP. A correlation formula was used to perform a fitting of the absorption coefficient of main carbon dioxide spectrum band. The model in question was used to calculate the radiative heat flux of the carbon dioxide. A comparison was made with a line-by-line calculation method, statistical narrow-band model, a narrow-band and a full-spectrum  $k$  distribution model. The results of the comparison show that for isothermal gases, the results obtained by using the wide-band  $k$  distribution model are in very good agreement with those obtained by using the line-by-line calculation method, even more accurate than those obtained by using the full-spectrum  $k$