

利用吸收光谱技术对 SO₂ 和 NO 浓度评估的研究

王华山 吴少华 秦裕琨

(哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 基于 SO₂ 和 NO 在紫外区域的吸收特性, 提出了同时测量两种气体浓度的新方法。实验过程中, 完成了 SO₂ 独立存在以及 SO₂ 和 NO₂ 同时存在时的浓度测量, 通过处理二者的透射光谱得到了 SO₂ 的浓度, 建立了 SO₂ 气体浓度的测量式, 得到了 SO₂ 对 NO 浓度测量的影响。研究中还分析并得到了 NO₂ 气体的存在对 SO₂ 浓度测量的影响。最后, 对一台电站锅炉现场排放的 SO₂ 和 NO 进行了监测, 测量结果客观地反映了气体排放浓度的变化规律。与一些传统的商业探测仪器相比, 该系统在响应时间、性能等方面有较大的优势, 更适合当前电厂废气排放的检测要求。

关 键 词: 吸收光谱; SO₂、NO 浓度; 测量

中图分类号: TK229.6; X831 文献标识码: A

引 言

污染气体监测主要有电化学和光谱学两种方法。电化学方法是使用化学传感器来测量气体的浓度, 一般只限于单点测量, 设备故障率高、维护量大。光谱学方法具有测量精度高、稳定性好、成本低、操作简单等优点, 可以在同一波段对多组分进行监测, 能够反映一个区域内的浓度, 结果更具代表性。因此, 采用光谱学方法对气体污染物进行分析已经成为排放监测技术的主要发展方向^[1-3]。

基于紫外吸收光谱技术, 本研究提出一种 SO₂ 和 NO 浓度评价方法: 采用氘灯作为紫外光源, 用一台光谱仪作为探测器接收 SO₂ 和 NO 的吸收光谱, 通过对 300 和 226 nm 附近的紫外吸收特性的分析来分别评价 SO₂ 和 NO 的浓度。通过组合不同标准浓度的测试气体, 得到了光学参量和气体浓度之间的关系, 建立了 SO₂ 和 NO 气体的测量式。由于 NO₂ 气体在 300 nm 处也存在吸收光谱, 因此还讨论了 NO₂ 气体的存在对 SO₂ 浓度测量的影响。最后, 为了验证基于上述方法的气体探测系统在现场条件下的稳定性, 对电厂的废气排放进行了现场监测。

1 SO₂ 和 NO 浓度的求解方法

许多气体在紫外区域都有自己独特的吸收曲线^[4-6]。SO₂ 在 210~310 nm 处有连续的吸收曲线, 在 300 nm 附近吸收截面波动较大。NO 在 210~230 nm 处有几处吸收线, 在 226 nm 处最为强烈。因此, 选定在 300 和 226 nm 附近研究两种气体的浓度。

1.1 SO₂ 浓度计算

根据 Beer-Lambert 定律, 当紫外光穿过一定浓度的污染气体时透射光强度为:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\sigma(\lambda)NL) \quad (1)$$

式中: $I_0(\lambda)$ —光源发出的波长为 λ 的原始光辐射强度; $I(\lambda)$ —原始光被气体吸收后波长为 λ 的透射光辐射强度; $\sigma(\lambda)$ —待测气体在波长 λ 处的吸收截面, 10^{-19} cm^2 ; N —待测气体的浓度, mg/cm^3 ; L —光在气体池中通过的长度, μm 。

污染气体为 SO₂ 时, 透射光的强度为:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\sigma_{\text{SO}_2}(\lambda)N_{\text{SO}_2}L) \quad (2)$$

式中: $\sigma_{\text{SO}_2}(\lambda)$ —SO₂ 气体在波长 λ 处的吸收截面, 10^{-19} cm^2 ; N_{SO_2} —SO₂ 气体的浓度, mg/cm^3 。

根据吸收截面的变化规律, 可以将吸收截面 $\sigma_{\text{SO}_2}(\lambda)$ 分解为宽带吸收截面 $\sigma'_{\text{SO}_2}(\lambda)$ 和差分吸收截面 $\Delta\sigma_{\text{SO}_2}(\lambda)$ 两部分。透射光谱光强慢变化的原因不仅是 SO₂ 宽带吸收截面的存在, 还有很多气体成分可以使透射光强减弱, 但 SO₂ 差分吸收截面产生的光强上下震荡的变化却是其特有的, 因此可利用 SO₂ 的差分吸收特性来研究其浓度。经推导^[7], 式(2)变为:

$$N_{\text{SO}_2}L = OP/A \quad (3)$$

式中: 光学参量 $OP = \sum |\ln(I(\lambda)/S(\lambda))|$, 是波长在 277~311 nm 之间的所有光谱的处理值, $S(\lambda)$ 可以通过对实际的透射光谱进行多项式拟合得到, 关

收稿日期: 2010-03-31; 修订日期: 2010-05-17

基金项目: 黑龙江省科技厅科学技术攻关计划基金资助项目(2006G1559-00)

作者简介: 王华山(1979-), 男, 河北香河人, 哈尔滨工业大学博士研究生。

于 $S(\lambda)$ 与慢变吸收谱的关系参见文献 [7]; $A = \sum |\Delta\sigma_{SO_2}(\lambda)|$, 是上述波长范围内差分吸收截面之和, 常数。

在处理 SO_2 的吸收光谱时, 为了最大限度的削弱电子噪声对吸收光谱的影响、提高测量精度, 将 700 多个波长的光谱数据纳入浓度求解过程, 组合不同的标准浓度 SO_2 气体, 得到光学参量 OP 与 $N_{SO_2}L$ 的对应关系 [7]。

SO_2 的浓度计算式为:

$$N_{SO_2} = OP/AL \tag{4}$$

在燃煤排放气体中, SO_2 与 NO 往往是共存的。 SO_2 的浓度测量不会受 NO 存在的影响, 因为 NO 在 277 ~ 311 nm 波长范围内不存在吸收特性; 在 226 nm 附近研究 NO 的吸收时, 必须考虑 SO_2 的影响, 因为 SO_2 在 NO 的目标光谱区域存在连续的吸收特性。 SO_2 和 NO 的透射光谱如图 1 所示。

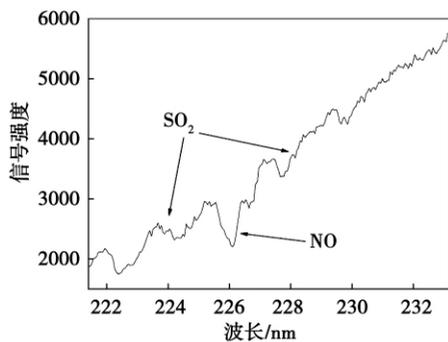


图 1 SO_2 和 NO 透射光谱

1.2 NO 浓度的计算

当 SO_2 和 NO 共存时, 透射光的强度为:

$$I(\lambda) / I_0(\lambda) = \exp(-N_{SO_2}\sigma_{SO_2}(\lambda)L - N_{NO}\sigma_{NO}(\lambda)L) \tag{5}$$

式中: N_{NO} — NO 气体的浓度; $\sigma_{NO}(\lambda)$ — NO 气体在波长 λ 处的吸收截面, 即:

$$\begin{aligned} \sigma_{SO_2}(\lambda) &= \sigma'_{SO_2}(\lambda) + \Delta\sigma_{SO_2}(\lambda) \\ \sigma_{NO}(\lambda) &= \sigma'_{NO}(\lambda) + \Delta\sigma_{NO}(\lambda) \end{aligned} \tag{6}$$

式中: $\sigma'_{SO_2}(\lambda)$ — SO_2 气体在波长 λ 处的宽带吸收截面; $\Delta\sigma_{SO_2}(\lambda)$ — SO_2 气体在波长 λ 处的差分吸收截面; $\sigma'_{NO}(\lambda)$ — NO 气体在波长 λ 处的宽带吸收截面; $\Delta\sigma_{NO}(\lambda)$ — NO 气体在波长 λ 处的差分吸收截面。

依据式 (2) 的处理方法, 式 (5) 变换为:

$$-N_{NO}A = OP/L + N_{SO_2} \sum (\Delta\sigma_{SO_2}(\lambda)) \tag{7}$$

式中: OP —226 nm 附近所有的被记录波长的光谱处理值, $OP = \sum (I(\lambda) / S(\lambda)) = \sum (I(\lambda) / I_0 \exp(-N_{SO_2}\sigma'_{SO_2}(\lambda)L - N_{NO}\sigma'_{NO}(\lambda)L))$; $A = \sum (\Delta\sigma_{NO}$

$(\lambda))$, 常数; N_{SO_2} —已测得的 SO_2 的浓度。

则 NO 浓度为:

$$N_{NO} = -OP/AL - N_{SO_2} \sum (\Delta\sigma_{SO_2}(\lambda)) / A \tag{8}$$

2 NO_2 的存在对 SO_2 浓度测量的影响

在锅炉排放的废气中, 除了 SO_2 和 NO , 还有 NO_2 , 虽然 NO_2 的量不是很大, 但由于 NO_2 气体在 300 nm 附近存在较大的吸收截面 [8], 所以 NO_2 的存在必然会对 SO_2 的测量产生影响, 如图 2 所示。

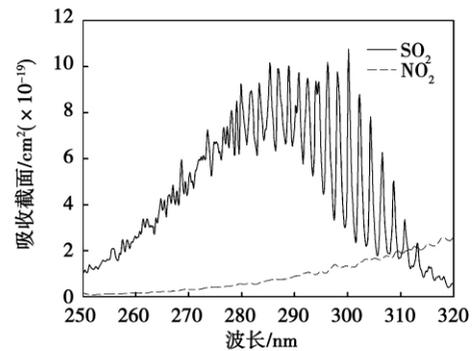
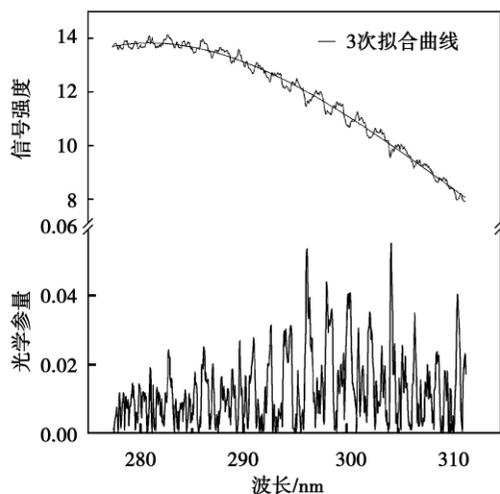


图 2 SO_2 和 NO_2 的吸收截面

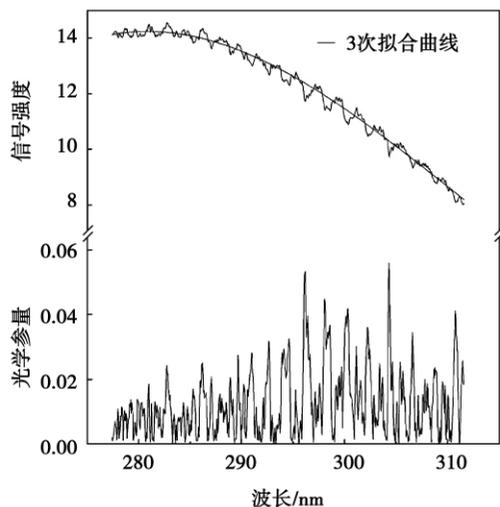
为了研究 NO_2 的存在对 SO_2 浓度测量的影响, 分别记录了 SO_2 以及 SO_2 和 NO_2 混合气体的透射光谱, 利用 Origin 软件直接对获得的光谱数据进行处理。在实验中, 标准 SO_2 的浓度为 261.9 mg/m^3 , 光程长度为 42.0 cm; NO_2 的浓度为 481.25 mg/m^3 , 光程长度为 20.0 cm; 使用氙灯作为紫外光源, 光束经过石英透镜变成平行光通过两个样品池, 透射光被一个高分辨率的光栅光谱仪记录; 由计算机实时记录处理气体的浓度, 并将数据和人工方法处理得到的数据进行对比分析。

利用式 (2) 和式 (7) 对得到的 SO_2 以及 SO_2 和 NO_2 混合气体的透射光谱进行处理, 如图 3 所示。

对于 SO_2 气体的透射光谱, OP 值为 9.09, 将 OP 值带入到式 (4) 中, 得到的 SO_2 浓度为 262.5 mg/m^3 ; 对于 SO_2 和 NO_2 的混合气体, OP 值为 9.08, 得到的 SO_2 浓度为 262.2 mg/m^3 。二者的偏差在 1% 以内, 说明 NO_2 的存在并没有影响到 SO_2 的测量。对于这个结果, 从理论上也是可以理解的: 从图 2 中可以看出, NO_2 的吸收截面变化较为平缓, 它不会使透射光谱强度产生剧烈的震荡, 因而不会使 OP 的处理值产生变化。



(a) SO₂透射光谱处理过程



(b) SO₂和NO₂混合气体透射光谱处理过程

图 3 透射光谱处理过程

计算机实时记录的 SO₂ 与 SO₂ 和 NO₂ 混合气体浓度的测量结果如图 4 所示,测试分别持续了 10 min。测量 SO₂ 气体浓度时,得到 SO₂ 的平均浓度为 262.3 mg/m³; 测量 SO₂ 和 NO₂ 的混合气体时,得到 SO₂ 的平均浓度为 262.5 mg/m³,这与前面得到的处理值是相一致的。

利用式(4)和式(8),在实验室中对样品池中标准的 SO₂ 和 NO 进行了测量,其标准浓度分别为 214.4 和 118.9 mg/m³,结果如图 5 所示,实验中光程长度为 30 cm。在 30 min 内,分别得到 1 500 多个浓度数据点,近似地每一秒都可以得到一个浓度值。从图 5 可以看出,测量结果和实际的气体浓度是一致的,测量的标准偏差均小于 1 mg/m³,测量误差在 1% 以内。

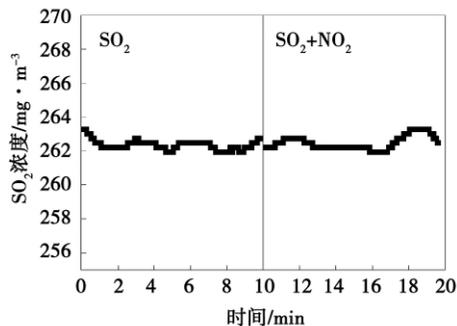


图 4 计算机实时记录的浓度测量值

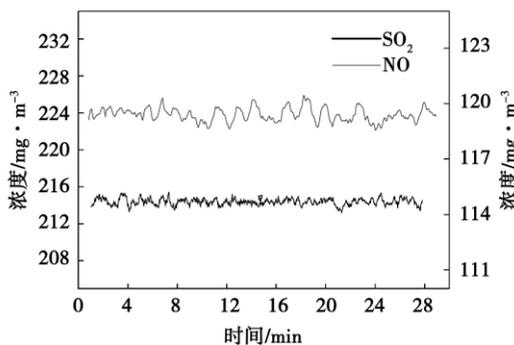


图 5 SO₂ 和 NO 的浓度测量值

3 SO₂ 和 NO 现场测量

为了验证 SO₂ 和 NO 浓度监测系统的稳定性与实用性,对山东某电厂一台 220 t/h 的循环流化床排放的废气进行现场监测,监测系统分烟侧的取样系统和监控室的气体分析系统两部分,监测系统照片如图 6 所示。

一般,根据取样方式的不同,监测方法可以分为直接抽取式连续测量,稀释抽取测量和跨烟道式直接测量等。考虑到所提出的紫外方法不需要稀释以及便于仪器维护等因素,测量中采用了直接抽取式连续测量的方法。取样时样气流量被控制在 5 cm³/min,测试过程中使用 10 m 长的伴热管线并被保持在 120 °C 用于输送样气,以避免样气成分发生变化。热烟气通过冷凝器冷却送到监测系统进行分析。图 7 给出了一天的排放数据,SO₂ 的浓度在 803 ~ 1 065 mg/m³ 之间变化,平均值为 934 mg/m³,稍高于规定的火电厂 SO₂ 浓度排放上限,这可能是由两方面因素引起的:(1) 在测试期间该锅炉燃烧的煤含硫量较高;(2) 运行条件不合适,比如炉膛温度不合适以及钙硫比过低导致 SO₂ 脱除效率较低。

NO 的浓度在 152 ~ 202 mg/m³ 之间波动,平均值为 182 mg/m³,低于一般煤粉炉的排放浓度。



图 6 监测系统照片

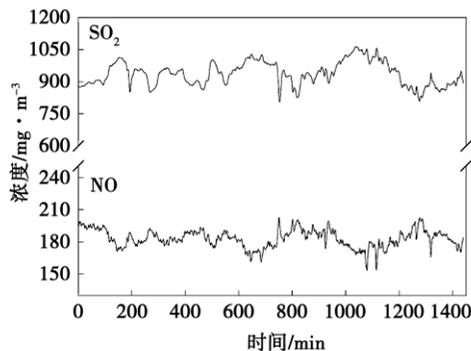


图 7 SO₂ 和 NO 排放现场监测结果

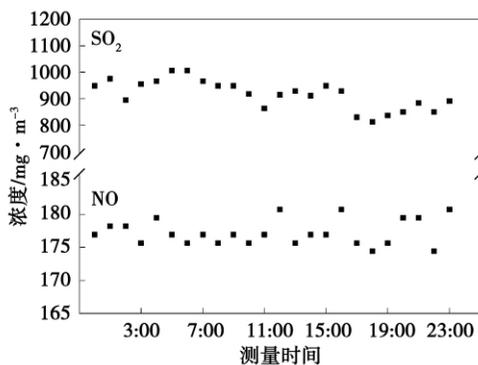


图 8 SLEP-2000 型气体污染物分析仪测量结果

为了验证测量的 SO₂ 和 NO 气体浓度的准确性,图 8 给出了采用稀释法、利用 SLEP-2000 型气体污染物分析仪(SO₂ 测量核心部件:美国热电子公司 43C 型 SO₂ 分析仪;NO 测量核心部件:美国热电子公司 42C 型 NO 分析仪)测量得到的浓度数据,SO₂ 平均浓度为 916 mg/m³,NO 的平均浓度为 178 mg/

m³。SLEP-2000 型气体污染物分析仪和本研究的监测仪得到的 SO₂ 和 NO 浓度数据存在偏差,这可能是使用 SLEP-2000 分析仪测量时稀释比例控制不当造成的。

4 结 论

通过研究 SO₂ 和 NO 气体在紫外区域的吸收特征,得到光学参量 *OP* 与 *NL* 之间的关系,建立了 SO₂ 和 NO 浓度的测量式,并得出以下结论:

(1) 应用宽带吸收光谱技术可以实现 SO₂ 浓度的测量。通过对标准 SO₂ 气体浓度的测量,得到的测量系统偏差小于 1%。

(2) 在 SO₂ 和 NO 气体共存时,建立了排除 SO₂ 影响的 NO 气体浓度测量的修正式,应用该式进行 NO 浓度测量时,可以排除掉 SO₂ 气体对结果的影响。

(3) 通过手动方法记录并处理了 SO₂ 以及 SO₂ 和 NO₂ 混合气体的透射谱,结果表明,在一定的浓度范围内,NO₂ 的存在不会对 SO₂ 浓度结果造成影响。

(4) 应用测量系统对现场排放的 SO₂ 和 NO 进行了监测,为电厂下一步的排放总量评估工作提供了参考。

参考文献:

- [1] 刘建国,刘文清,魏庆农.环境监测技术及其发展方向[J].光电子技术与信息,2001,14(2):7-12.
- [2] 刘文清,崔志成,刘建国,等.大气痕量气体测量的光谱学和化学技术[J].量子电子学报,2004,21(2):202-210.
- [3] 刘文清,崔志成,董凤忠.环境污染监测的光学和光谱学技术[J].光电子技术与信息,2002,15(5):1-12.
- [4] VANDAELE A C, HERMANS C, FALLY S. Fourier transform measurements of SO₂ absorption cross sections: II. temperature dependence in the 29 000 ~ 44 000 cm⁻¹ (227 ~ 345 nm) region[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2009, 110: 2115-2126.
- [5] 吴 桢.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] DOOLY G, FITZPATRICK C, LEWIS E. Deep UV based DOAS system for the monitoring of nitric oxide using ratiometric separation techniques[J]. Sensors and Actuators B, 2008, 134: 317-323.
- [7] WANG H S, ZHANG Y G, WU S H, et al. Using broadband absorption spectroscopy to measure concentration of sulfur dioxide[J]. Applied Physics B, 2010, 100: 637-641.
- [8] 陈 军.排放监测技术中光谱测量新方法的实验研究[J].锅炉技术,2006,37(6):64-69.

the requirements for overall performance type tests stipulated in GB/12246-2006. The research findings have filled the technical gap in domestic that only the testing requirements are presented but no real testing conditions are currently available in China. **Key words:** pressure reducing and stabilizing , dynamic testing , type test , error

N₂ 稀释对合成气扩散火焰流场的影响 = Influence of N₂ Dilution on a Synthetic Gas Diffusion Flame Flow Field [刊 汉] GUO Pei-qing , ZANG Shu-sheng , GE Bing (Education Ministry Key Laboratory on Power and Mechanical Engineering , Shanghai Jiaotong University , Shanghai , China , Post Code: 200240) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2011 , 26(2) . - 224 ~ 228

A PIV (Particle Image Velocimetry) measurement was performed of a combustion flame hot state cyclone flow field of a medium heating value synthetic gas diluted with nitrogen. Moreover , the law governing the influence of different nitrogen dilution amounts on the combustion flow field was analyzed. The test results show that the presence of nitrogen can mainly change the size of the jet flow zone and the width of the flame is basically not affected. The maximum return flow speed will increase with an increase of the nitrogen dilution amount while the fluctuation in the return flow zone , however , will decrease accordingly. In the meantime , to increase the nitrogen dilution amount may reduce the kinetic energy of the turbulence in the return flow zone , thereby resulting in a drop in the flame temperature. **Key words:** diffusion combustion , synthetic gas , PIV (Particle Image Velocimetry) , nitrogen dilution

利用吸收光谱技术对 SO₂ 和 NO 浓度评估的研究 = Study of the Evaluation of SO₂ and NO Concentration by Employing the Absorption Spectrum Technology [刊 汉] WANG Hua-shan , WU Shao-hua , QIN Yu-kun (College of Energy Science and Engineering , Harbin Institute of Technology , Harbin , China , Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2011 , 26(2) . - 229 ~ 232

Based on the absorption characteristics of SO₂ and NO in the ultraviolet zone , a new method was presented for simultaneously measuring the concentrations of two gases. During the test , a concentration measurement was completed in the presence of sole SO₂ and both SO₂ and NO₂ simultaneously. By processing both transmission spectrums , the SO₂ concentration was obtained and a formula for measuring the concentration of SO₂ gas was established. On this basis , the influence of the presence of SO₂ on NO concentration was also acquired. In addition , the influence of the presence of NO₂ on the measurement of SO₂ concentration was also analyzed and obtained. Finally , the on-site SO₂ on NO emissions from a utility boiler were monitored , the result of which objectively reflected the variation law of gas emission concentrations. Compared with some traditional commercial detection devices , the system under discussion enjoys a relatively big edge in response time and performance etc. , further satisfying the requirements for monitoring exhaust gas emissions from current power plants. **Key words:** absorption spectrum , SO₂ , NO , concentration , measurement

用于支撑 HTR-10GT 氦气轮机的磁力轴承设计研究 = Study on Design of the Magnetic Bearings for Supporting a HTR-10GT Helium Turbine [刊 汉] MA Yun-xiang , ZHANG Zhi-jian (College of Nuclear Science and Technology , Harbin Engineering University , Harbin , China , Post Code: 150001) , YU Xiao-li , YU Su-yuan (Nuclear Energy and New Energy Source Research Institute , Tsinghua University , Beijing , China , Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2011 , 26(2) . - 233 ~ 237

The design principle and technical features of the magnetic bearings for use in a 10 MW high temperature reactor-