

基于 QCL 吸收光谱的 SO_2 , SO_3 同步测量技术

俞峰苹¹, 李济东², 彭志敏², 尤晨昱¹, 赵金龙¹

(1. 浙江天地环保科技股份有限公司, 浙江 杭州 311100; 2. 清华大学能源与动力工程系, 北京 100084)

摘要:介绍了基于中红外吸收光谱的高温条件下 SO_2 和 SO_3 同步测量技术。在该测量实验系统中, SO_3 由 SO_2 与 O_2 在钒基催化剂作用下高温反应得到, 并且在 SO_2 催化氧化过程中同步测量 SO_2 和 SO_3 的浓度, 进而计算得到了该催化氧化反应的转化率随温度(550 ~ 1000 K)和压力(3 ~ 20 kPa)的变化关系。通过对 SO_2 和 SO_3 高温吸收光谱模型的修正, 将测量的混合气体的耦合光谱成功解耦, 分别得到 SO_2 和 SO_3 各自的吸收光谱和气体浓度。同时, 在实验系统中还设计有冷却分离装置, 将反应后的高温 SO_3 气体冷却吸收后测量剩余 SO_2 浓度, 并对验证同步测量得到的 SO_2 浓度的准确性。实验发现, 当温度低于 590 K 时, 无 SO_3 生成, 但 SO_2 在催化剂表面有明显的吸附效应, 且吸附率随压力上升而增大。当加热温度高于 590 K 时开始观测到 SO_3 生成, 且反应转化率随温度升高先逐渐增大至 92 % (800 K), 后随温度升高逐渐减小至 3 % 以下 (1000 K)。在每个测量温度下, 反应转化率随压力升高呈对数增长趋势。

关键词: SO_2 ; SO_3 ; 激光吸收光谱; 催化氧化; 转化率

中图分类号: TH74; TN249 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2022.05.010

Simultaneous measurements of SO_2 and SO_3 based on QCL absorption spectroscopy

YU Feng-ping¹, LI Ji-dong², PENG Zhi-min², YOU Chen-yu¹, ZHAO Jin-long¹

(1. Zhejiang Tiandi Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou 311100, China;

2. Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In this paper, the simultaneous measurement techniques of SO_2 and SO_3 at high temperatures based on mid-infrared absorption spectroscopy using a quantum cascade laser (QCL) spectrometer is proposed. SO_3 is produced by the heterogeneous catalytic oxidation of SO_2 with S-101 intermediate-temperature vanadium catalysts and the SO_2/SO_3 concentrations and the conversion rates are measured during the chemical reaction at pressures of 3 ~ 20 kPa and temperatures of 550 ~ 1000 K. The SO_2 spectra in the ν_3 band and the SO_3 spectra in the $\nu_3 + \nu_4$ band near 7.16 μm at high temperatures are well resolved in the strongly overlapping spectra by modifying the SO_2 and SO_3 high-temperature spectral models based on the room-temperature spectra in the HITRAN database. A SO_2/SO_3 separation unit was designed to extract and measure the remaining SO_2 after conversion at room temperature, with the results comparing well with the optically measured concentrations in the high-temperature catalytic reactions. The accuracy of the SO_2 concen-

基金项目: 浙江省能源集团有限公司科技技术项目 (No. ZN-KJ-19-073) 资助; 国家重点研发计划项目 (No. 2019YFB2006002); 华能集团总部科技项目 (No. HNKJ20-H50) 资助。

作者简介: 俞峰苹 (1979 -), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向为仪表与控制。E-mail: 59378515@qq.com

收稿日期: 2021-10-11; **修订日期:** 2021-11-02

tration obtained from the synchronous measurements is verified by comparison. No SO_3 is detected at temperatures lower than 590 K but obvious adsorption of SO_2 on the catalyst surface is observed and the adsorption effect increased when increasing pressures. SO_3 is first detected at temperatures higher than 590 K with the SO_2 conversion rate increasing to 92 % at 800 K and then decreasing to less than 3 % at 1000 K. The reaction conversions show a logarithmic growth with increasing pressures at each temperature.

Keywords: SO_2 ; SO_3 ; laser absorption spectroscopy (LAS); catalytic oxidation; heterogeneous conversion

1 引言

在含硫燃料的燃烧过程和废气排放中, SO_2 和 SO_3 是主要的污染物, 是空气污染治理中重要的一环。 SO_2 生成于多种过程中, 例如化石燃料的燃烧和硫酸盐的热分解。 SO_3 在自然界中无法稳定存在, 极易溶于水生成 H_2SO_4 , 因此也被称作硫酸或硫酸雾。 SO_3 可由 SO_2 在高温条件下的均质气相反应或非均质催化反应产生。由于 SO_2 和 SO_3 具有较强的酸性和腐蚀性, 因此有害于人类的身体健康, 尤其是人类的呼吸系统和眼睛^[1]。在工业现场, SO_3 还易提高烟气露点温度造成低温腐蚀, 从而导致工厂设备损坏。另外, SO_3 是酸雨的主要成分, 会毁坏森林和水生生物, 并造成城市建材和涂料的腐蚀^[2]。因此, 在含硫混合气体中对 SO_2 和 SO_3 的监测尤为重要。

目前用于工业环境监测的 SO_2 测量方法有很多, 其中光学测量技术具有响应快、灵敏度高和可实时在线测量的优势。常见的光学测量技术包括非分散红外吸收光谱技术、紫外差分吸收光谱技术、非分散紫外吸收光谱技术、高温红外吸收光谱技术、紫外荧光技术和干涉分光技术等^[3-14]。

SO_3 由于在 500 °C 以下时极易溶于水生成硫酸, 且室温下为液态, 标况下为固态, 因此其精确测量比 SO_2 更具有挑战性, 其测量通常基于 SO_4^{2-} 的间接测量, 首先进行烟气采样, 将样气中的 SO_3 转化为 SO_4^{2-} , 再通过离子色谱法、分光光度计法、比浊法、滴定法等检测手段测定 SO_4^{2-} 含量, 从而间接得出 SO_3 浓度。采样方法包括控制冷凝法、异丙醇吸收法、酸露点测量法和硫酸盐置换法等^[15-19], 但是间接测量法很难实现实时在线监测且取样过程中 SO_3 的损失也加大了测量误差。另外, 在这些间接测量方法尤其在异丙醇吸收法中, 高浓度 SO_2 的干扰成为关键问题。基于吸收光谱的光学传感器也已经应用于 SO_3 测量, 例如傅里

叶红外光谱 (FITR) 和紫外吸收光谱^[20]。由于这些光学测量方法需要提前在 SO_3 浓度已知标准气体中标定 SO_3 的吸收特性, 但 SO_3 标气制备难度较大^[21-23], 因此这些方法很难实现 SO_3 的定量测量。更重要的是, SO_3 的吸收光谱结构即使在低压条件下也呈现连续谱, 且与 SO_2 光谱严重耦合, 因此在有限的光谱分辨率下很难在混合气体中得到 SO_3 的特征吸收光谱。

激光吸收光谱技术目前已应用于气体物性参数测量^[24-26], 例如在文献[27]中, 美国 Wilson 教授等人采用两支 7 ~ 8 μm 的 QCL 激光器在燃烧室尾气中同时测量 SO_2 和 SO_3 。芬兰 Hieta 等人采用 QCL 激光器结合 FTIR 同时测量 SO_2 , SO_3 和 H_2O 三种组分^[28]。然而, 由于设备振动或污染引起的基线(背景信号)漂移限制了测量 SO_3 吸收率的准确性。最重要的是, SO_3 高温光谱数据库的缺乏使得研究者们无法从混合气体光谱中通过同步拟合修正基线并得到准确的吸收率。 SO_3 在 4 μm 波段的吸收谱线也被应用于 SO_3 浓度测量, 在文献[29]中, 日本 Tokura 教授采用基于差频合成的中红外激光技术借助 4 μm 谱线测量 SO_3 浓度。尽管 H_2O , CO_2 等燃烧产物的吸收光谱在 4 μm 波段处对 SO_3 光谱干扰较小, 但该波长对应的 $\nu_1 + \nu_3$ 振动带吸收强度远弱于 7 μm 波长对应的 ν_4 振动带, 因此检测下限较低。

本文描述了基于 7.16 μm QCL 吸收光谱的高温条件下 SO_2 和 SO_3 同步测量系统。 SO_3 气体由 SO_2 催化氧化制取并在反应过程中完成两种气体浓度的测量, 从而计算得到不同温度和压力条件下的反应转化率。本文通过修正 SO_2 和 SO_3 的高温光谱模型, 成功将两者的独立光谱结构从严重耦合的混合气体光谱中解耦并用于测量气体浓度。同时, 本文还探究了 SO_2 在钒基催化剂表面的吸附效应随压力的变化关系。另外, 在该实验系统中还通过设计冷却吸收装置将反应后的 SO_2 和 SO_3 气体分离并测

量剩余 SO_2 浓度,间接计算得到反应转化率,从而进一步验证反应过程中同步测量的准确性。

2 吸收光谱理论

单色光在频率 ν 处的透过率, $\tau(\nu)$, 在通过均匀吸收气体介质后的表达式为:

$$\tau(\nu) = \left(\frac{I_t}{I_0} \right) = \exp[-\alpha(\nu)L] \quad (1)$$

其中, I_0 和 I_t 分别是入射和出射激光强度; $\alpha(\nu)$ 是光谱吸收率, 对于独立谱线的邻近区域内, $\alpha(\nu)$ 与气体的热物性参数相关, 其表达式如下:

$$\alpha(\nu) = PS(T)\phi(\nu)\chi L \quad (2)$$

其中, $S(T)$ [$\text{cm}^{-2} \text{atm}^{-1}$] 是谱线线强; P [atm] 是气体压力; χ 是待测气体的摩尔分数; L [cm] 是测量光程; $\phi(\nu)$ [cm^{-1}] 是线型函数(线型模型)。

SO_2 和 SO_3 的独立谱线线型, $\phi(\nu)$, 在本文中采用 Voigt 模型描述。Voigt 模型是 Lorentz 和 Gauss 模型的卷积模式, 同时将碰撞展宽和多普勒展宽考虑在内, 其函数表达式如下^[30-31]:

$$F_{VP}(\nu) = A \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{(x-t)^2 + y^2} dt \quad (3)$$

其中, $A \sqrt{\ln 2 / \pi} / \Delta \nu_D$; $x = \sqrt{\ln 2} (\nu - \nu_0) / \Delta \nu_D$; $y = \sqrt{\ln 2} \Delta \nu_C / \Delta \nu_D$; ν_0 [cm^{-1}] 是谱线中心频率; $\Delta \nu_D$ [cm^{-1}] 是多普勒半高半宽, 其表达式如下:

$$\Delta \nu_D = \Delta \nu_0 (3.5812 \times 10^{-7}) \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (4)$$

其中, M [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] 是待测气体分子的相对分子质量。谱线碰撞展宽与分子间碰撞频率正相关, 其函数表达式如下:

$$\Delta \nu_C = P \sum_B \chi_B \gamma_{A-B}(T) \quad (5)$$

其中, $\gamma_{A-B}(T)$ [$\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$] 是温度为 T 的条件下背景气体 A 和待测气体 B 之间的碰撞展宽系数; χ_B 是待测气体的摩尔分数。

3 实验装置和步骤

图1所示的 SO_x 测量实验装置主体由高温管式炉内的两腔(空腔、催化腔)一室(光学高温测量气室)组成。上游连接气体流动控制系统和气体混合系统, 下游连接真空泵用于驱动和维持实验过程中的气体流动。位于高温管式炉(Kejia Furnace, KJ-200827T)中的机械结构主要由三部分组成, 处于中心位置的是高温测量气室, 其表面固定有3支精度为0.75%的热电偶探头(Omega, TJ80-CAXL-

116U), 用于测量3个位置处的实验温度。其两侧装配有带有 2° 楔角的 BaF_2 柱体, 保证激光通过的区域为高温炉长度为11.43 cm的恒温区域, 避免两侧温度梯度对实验测量的影响。 BaF_2 柱体外端嵌入不锈钢盖板中以环氧树脂胶实现粘接, 盖板与高温气室主体以氟橡胶O圈实现机械密封, 两端的循环水冷系统用于降低高温气室外端温度, 保证胶粘密封和O圈密封处的安全性。气室内部压力由精度为0.25%的压力传感器(Inficon, CDG025D)实时监测。位于高温测量室上方的是放有催化剂(三丰催化剂, S101 中温催化剂)的催化腔, 位于其下方的是与催化腔相同尺寸的空腔, 催化腔和空腔均一端与高温测量气室连通, 一端由不锈钢管连接至高温管式炉外侧并可由针阀控制其开度。

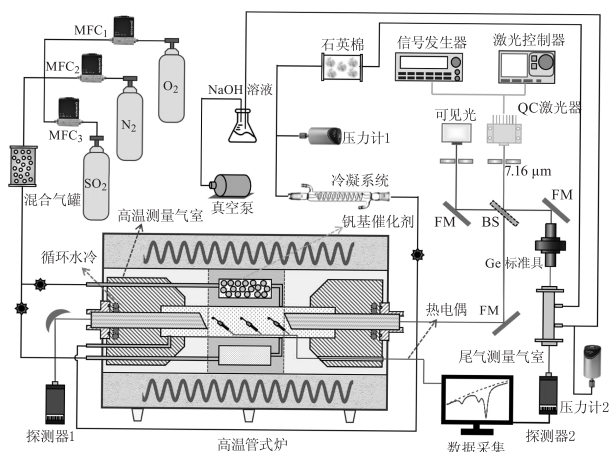


图1 同步测量 SO_2/SO_3 实验装置系统

(FM—平面反射镜; BS—分束镜)

Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus for simultaneous measurements of SO_2 and SO_3

(FM—Flat mirror; BS—Beam splitter)

在实验过程中, SO_2 , N_2 和 O_2 的流量分别由质量流量计(MFC, Sevenstar, CS200D)控制并完成混合气体配比; 流经装满聚四氟小球的玻璃腔体混合均匀; 接着经过催化腔完成 SO_2 的催化氧化并生成 SO_3 ; SO_2 和 SO_3 的混合气体在真空泵作用下流经光学高温测量气室完成吸收光谱的测量, 接着在高温炉出口下游被冷凝系统冷却, 冷凝为液滴的 SO_3 被吸附在装有石英棉的玻璃腔体内, 剩余的 SO_2 流入尾气测量气室完成浓度测量; 最后, SO_2 由 NaOH 溶液吸收并由真空泵将尾气排出。

本文使用 $7.16 \mu\text{m}$ 的量子级联激光器(HAMAMATSU, LE0981QCL)测量高分辨率 SO_2 和

SO_3 光谱及其浓度。这支 QCL 激光器可调谐范围为 $1393 \sim 1399 \text{ cm}^{-1}$ 且在 1397 cm^{-1} 处的输出功率为 50 mW , 工作电流和温度分别为 0.84 A 和 $24.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。激光器温度和电流分别由温度控制器 (TC10 LAB, Wavelength) 和电流控制器 (QCL1500 LAB, Wavelength) 实现调节。实验中采用信号发生器 (Keysight, 33510B) 产生频率为 1 kHz 的锯齿波来调制该 QCL 用于扫描 SO_2 和 SO_3 的光谱。激光光束被 ZnSe 分束镜分为两束, 一束射入高温测量气室, 另一束射入尾气测量气室。两束出射光在被探测器 (Vigo System PVI-4TE-10.6) 接收之前先通过宽带滤光片 (Spectrogon, NB-7230 - 180 nm) 以减小热辐射对吸收信号带来的影响。自由光谱区为 0.0164 cm^{-1} 的 Ge 标准具用于时域频域转换。图 1 中的可见光用于辅助调节光路。

本文中的实验温度范围为 $500 \sim 1000 \text{ K}$, 在每个实验温度点都按照如下步骤进行操作: ①催化腔上游阀门关闭, 空腔上游阀门开启, 测量反应前 SO_2 吸收光谱在该温度下随压力 ($3 \sim 20 \text{ kPa}$) 的变化关系。②空腔上游阀门关闭, 催化腔上游阀门开启, 部分 SO_2 催化氧化为 SO_3 , 在高温气室中测量得到 SO_2 和 SO_3 混合气体的光谱, 在尾气气室中测量得到剩余 SO_2 常温光谱。③空腔和催化腔上游阀门均关闭并切断气源。 SO_2 被很快抽干但 SO_3 由于不断从催化剂表面解析, 因此短时间内依然能观测到。此时即可采集得到无 SO_2 干扰的 SO_3 的吸收信号。④最后, 采用干燥空气将整个实验管路吹扫 $3 \sim 5 \text{ h}$ 以便去除吸附在管道壁面及催化剂表面的 H_2O , SO_2 和 SO_3 。当吹扫至无吸收时采集背景信号。

4 实验结果分析

SO_2 气体的分子结构与 H_2O 相似, 其自身碰撞展宽系数通常是空气碰撞展宽的 $3 \sim 5$ 倍。由于本文实验中配比的 SO_2 浓度为 $2.5\% \sim 5\%$, 根据公式 (5), 如果未考虑自身碰撞展宽会导致最大为 20% 的误差。另外, 对于本文实验测量波长内的 SO_2 谱线, HITRAN 数据库^[32]中提供的 SO_2 自身展宽系数不确定度为 20% 或估计值, 因此有必要在 100% 浓度 SO_2 中测量 SO_2 的自身碰撞展宽系数与谱线线强。图 2 展示了常温不同压力 ($0.5 \sim 80 \text{ kPa}$) 条件下纯 SO_2 气体在 1397 cm^{-1} 附近的吸收光强 I_t , 背景信号 I_0 和 Ge 标准具干涉信号。

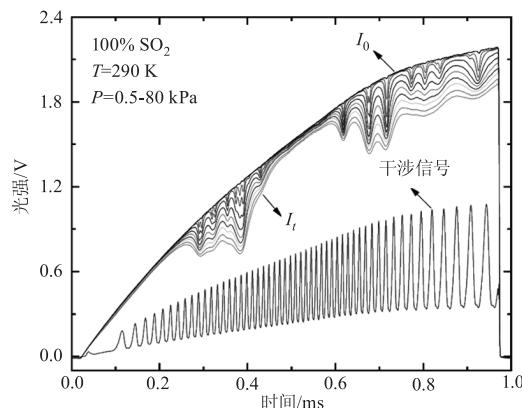


图2 常温条件下不同压力 SO_2 光谱测量信号 (包括吸收信号 I_t , 背景信号 I_0 和 Ge 标准具干涉信号)

Fig. 2 Measured absorption intensity I_t , background signal I_0 and Ge etalon signal at the temperature of 290 K and pressures of $0.5 \sim 80 \text{ kPa}$ in pure SO_2 gas

SO_2 自身光谱参数标定完成后, 开始对配比之后的混合气体 $\text{SO}_2(2.5\%)/\text{N}_2(47.5\%)/\text{O}_2(50\%)$ 中 SO_2 的吸收率进行标定, 此处选用 SO_2 在该测量波段内的吸收峰值 (1397.16 cm^{-1}) 用于标定 SO_2 在混合气体中的吸收率随温度压力的变化关系。图 3 (a) 展示了 SO_2 吸收峰值在不同温度工况下随压力的变化关系, 在每个温度点 SO_2 吸收峰值均随温度升高呈接近线性增大关系, 弱非线性主要由于谱线展宽随压力升高而增大导致吸收随压力变化非完全严格线性关系。图 3 (b) 展示了 SO_2 吸收峰值在不同压力工况下随温度的变化关系, 在每个压力工况下 SO_2 吸收随温度升高而减小, 且变化率随温度升高而增大。

SO_2 光谱参数测量与峰值吸收率标定完成后, 开始高温同步制备和测量 SO_3 实验。本文实验中高温测量气室温度由高温管式炉实现精准控制, 并以 50 K 的温度梯度由 500 K 上升至 1000 K 。当温度低于 600 K 时, 混合气体经过催化腔时并未观察到 SO_3 的吸收光谱, 说明低温条件下 ($< 600 \text{ K}$) SO_2 未能催化氧化为 SO_3 。虽然未发生催化氧化反应, 但在催化腔中却明显观测到了 SO_2 在钒基催化剂表面的吸附效应。图 4 对比展示了在温度为 590 K , 压力为 30 kPa 的条件下, 4% 的 SO_2 与 O_2, N_2 的混合气体分别通过空腔和催化腔时的 SO_2 光谱吸收率大小。其中, 虚线是实验测量数据, 实线为空腔和催化腔内测得 SO_2 吸收率的拟合数据, 拟合残差均小于峰值吸收率的 2% 。从两者吸收峰值处明显看出,

当 SO_2 混合气体流经催化腔时部分 SO_2 被吸附于催化剂表面,导致 SO_2 浓度减小,进而使得测量的 SO_2 吸收光谱变弱。

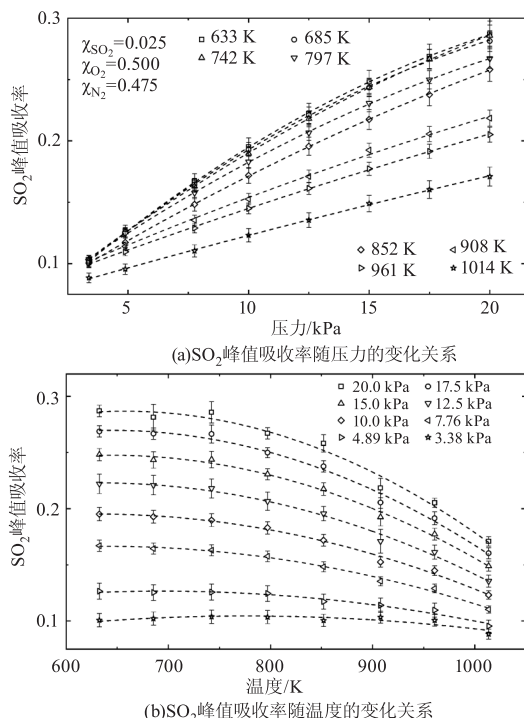


图 3 SO_2 在波数为 1397.16 cm^{-1} 处的峰值吸收率随压力和温度的变化关系

Fig. 3 The dependence of the SO_2 peak absorbance at 1397.16 cm^{-1} on temperature and pressure

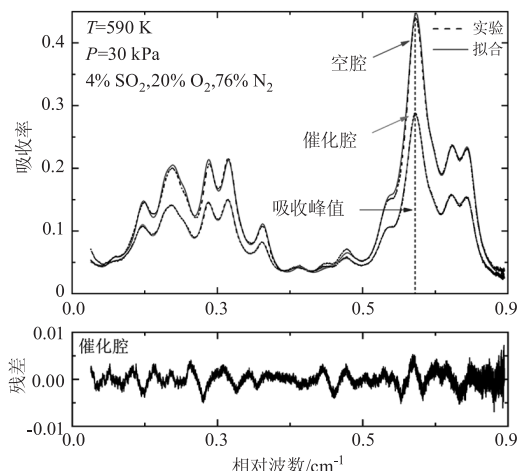


图 4 温度 590 K, 压力 30 kPa 条件下 4 % SO_2 的混合气体分别流经空腔和催化腔时测量得到的 1397 cm^{-1} 附近的 SO_2 吸收光谱
Fig. 4 The measured SO_2 spectra at around 1397 cm^{-1} when the gas mixtures flowing through the empty and catalytic cavities, respectively at $T = 590 \text{ K}$ and $P = 30 \text{ kPa}$ with a SO_2 concentration of 4 %

图 5 展示了温度为 590 K 时不同压力下 (0.6 ~ 30 kPa) 测量得到的 SO_2 在钒基催化剂表面的吸附率,其中吸附率 ϕ 的表达式如下:

$$\phi = \frac{\chi_{\text{SO}_2, \text{空腔}} - \chi_{\text{SO}_2, \text{催化腔}}}{\chi_{\text{SO}_2, \text{空腔}}} \times 100\% \quad (6)$$

由图 5 可知, SO_2 吸附率随压力呈接近线性上升关系,即压力越大, SO_2 在催化剂表面的吸附性就越强,且在更低温度条件且未发生催化反应时依然观测到了相同的 SO_2 吸附性随压力变化关系。然而当温度高于 600 K 时,由于吸附于催化剂表面的 SO_2 开始催化氧化成 SO_3 ,因此在该高温下无法定量得到 SO_2 的吸附性特性。

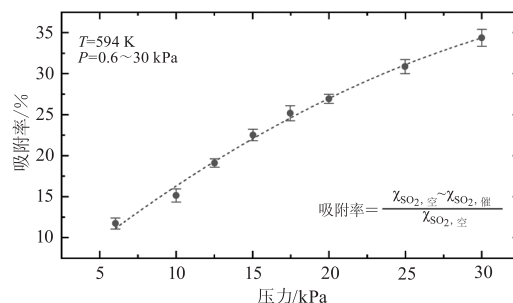


图 5 温度为 590 K 条件下, SO_2 气体在中温钒基催化剂 (S-101) 表面的吸附率 (%) 随压力 (0.6 ~ 30 kPa) 的变化关系

Fig. 5 The pressure dependence of the SO_2 adsorption on the surface of the vanadium catalysts at $T = 590 \text{ K}$

当高温测量气室温度加热至高于 600 K 时,开始观测到 SO_3 光谱的出现,此时 SO_2 开始在催化剂表面与 O_2 反应生成 SO_3 。为了将测量得到的 SO_2/SO_3 混合吸收光谱解耦分别得到各自光谱,进而通过 Beer-Lambert 定律得到两种气体的浓度,首先需要得到 SO_2 和 SO_3 的独立光谱结构和谱线参数。 SO_2 的光谱数据 (如谱线中心波数、线强、碰撞展宽系数等) 在 HITRAN 数据库中可以查阅,且在本文中也通过测量 100 % SO_2 气体对数据库数据进行了验证和修正。对于 SO_3 的光谱参数和结构, HITRAN 等国内外光谱数据库仅提供常温条件下的光谱数据,然而高温 SO_3 的光谱结构比常温条件下复杂的多,常温数据无法参考,因此需要获取高温条件下的 SO_3 独立光谱结构。由于 SO_3 较为活泼的物理化学性质,其标准气体难以制备,因此本文通过实验步骤③得到高温 SO_3 独立光谱。如图 6 所示,点线为 742 K, 0.75 kPa 条件下在步骤③中测量得到的 SO_3 吸收光谱,竖直线表示 HITRAN 数据库提供的该波长范围的 SO_3 谱线位置,其长度表示了相对线强,实线为通过 HITRAN 数据库提供谱线及其光谱参数的理论计算结果。由图 6 可以看出,实际测量得到的高温 SO_3 光谱与 HITRAN 数据库理论计算光

谱存在很大差异,高温 SO_3 测量光谱的谱线数量远多于数据库提供谱线数量。由于 SO_3 高温独立光谱在低压 (<1 kPa) 条件下获得,在该压力下谱线展宽窄重叠较弱,可以观测到细致的光谱结构,因此本文将 SO_3 测量光谱中的吸收峰位置作为各条谱线的中心波长,采用 Voigt 线性模型(如公式(3)所示)描述谱线线型,通过 Levenberg-Marquardt 非线性拟合方法对实验测量高温 SO_3 吸收率进行拟合,得到各谱线的线强,展宽等光谱参数。由于该波长范围内绝大部分可观测到的 SO_3 谱线在同一振转谱带中,其碰撞展宽系数相近,且拟合过程中,为减小拟合自由度防止过拟合,因此所有 SO_3 谱线的碰撞展宽系数设定为同一个值。

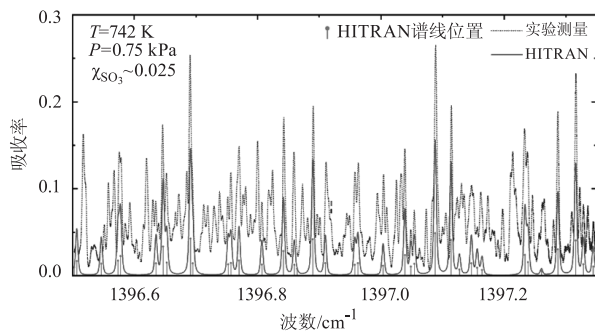


图6 温度为742 K,压力为0.75 kPa的条件下测量得到的 SO_3 独立光谱与 HITRAN 数据库数据理论计算结果对比
Fig. 6 Comparison between the measured high-temperature SO_3 spectra and the HITRAN simulation at $T=742$ K and $P=0.75$ kPa

高温 SO_3 光谱结构和模型参数确定后,即可对催化氧化反应中测量得到的 SO_2/SO_3 耦合光谱进行解耦。以 SO_2 和 SO_3 的光谱模型参数和测量的无吸收基线为基础,对采集到的 SO_2/SO_3 混合气体的吸收光强进行同步拟合,同时得到 SO_2 和 SO_3 的吸收率,从而计算得到两种气体的浓度,进而计算得到该温度和压力下的反应转化率。图7展示了温度为908 K时测量得到的不同压力(7~20 kPa)条件下 SO_2/SO_3 耦合光谱及同步拟合解耦后得到的两者各自吸收率。点线和点划线分别代表解耦后 SO_2 和 SO_3 的独立光谱,两者组成的混合光谱和实验测量光谱的误差在不同工况下均在10%以内,说明了本文 SO_3 高温光谱模型的准确性和同步拟合的可靠性。

在图7的温度压力条件下, SO_3 光谱接近连续谱,而 SO_2 光谱相对稀疏,在测量波长范围的中间和两侧吸收很弱接近未吸收区。因此 SO_3 的测量波长选择在 SO_2 吸收非常弱的测量范围两侧,而 SO_2 的

测量波长选择在其吸收最强的峰值处。由图7可以看出,在同一温度下,压力越高, SO_2 的吸收越弱, SO_3 的吸收越强,说明 SO_2 催化氧化为 SO_3 的转化率随压力上升而增大。

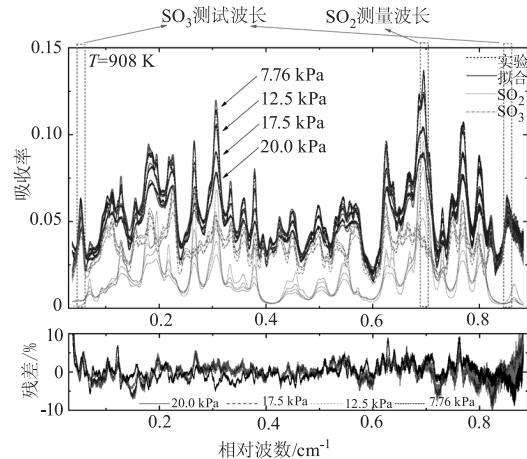


图7 温度为908 K条件下在 SO_2 催化氧化反应过程中测量得到的不同压力(7~20 kPa)下的 SO_2/SO_3 混合气体光谱以及拟合残差

Fig. 7 The measured spectra of the SO_2/SO_3 gas mixtures and the best-fit residuals during the catalytic oxidation of SO_2 at $T=908$ K and $P=7 \sim 20$ kPa

为了进一步探究 SO_2 催化氧化为 SO_3 转化率随温度和压力的变化关系,本文继续开展了温度范围为600~1000 K,压力范围为3~20 kPa的实验探究,在该温度范围内均可观察到 SO_2 催化氧化反应的发生。各个温度压力工况的 SO_2 催化氧化反应转化率 η 可由公式(7)计算得到:

$$\begin{aligned} \eta[\%] &= \frac{\chi_{\text{SO}_2, \text{反应前}} - \chi_{\text{SO}_2, \text{反应后}}}{\chi_{\text{SO}_2, \text{反应前}}} \\ &= \frac{\chi_{\text{SO}_2, \text{反应后}}}{\chi_{\text{SO}_2, \text{反应前}}} \end{aligned} \quad (7)$$

根据硫元素守恒,反应后生成的 SO_3 摩尔数应等于反应中消耗的 SO_2 摩尔数。由于 SO_3 气体浓度的测量精度低于 SO_2 ,因此本文采用 SO_2 气体反应前后的浓度差来计算该催化氧化反应的转化率。图8展示了测量得到的不同温度压力工况下 SO_2 催化氧化为 SO_3 的转化率,图8(a)中不同形状的点代表的是各个测量温度下的反应转化率随压力的变化趋势,虚线根据同形状的测量数据由多项式拟合得到。可以看出,各个温度下反应转化率随压力上升均呈现增大趋势,且温度越高,转化率随压力的变化越明显。并且,每个温度曲线的增长率随压力上升而减小,即压力越大,转化率对压力的变化越不敏感。图

8(b)展示的是同一压力工况下反应转化率随温度的变化关系。在测量的各个压力工况下,反应转化率随温度上升均呈现先增长后减小的变化趋势。并且,压力越小转化率随温度的变化幅度越大,对温度变化越敏感。不同压力下转化率最高时对应的温度点均在 750 ~ 800 K 之间,这与该中温钒基催化剂(S-101)的工业使用最佳温度约为 500 °C (773 K) 相吻合,进一步证明了实验测量的准确性与可靠性。压力为 3.38 kPa、4.89 kPa 和 7.76 kPa 的转化率曲线在 800 K 和 850 K 两个温度点处的不确定度较大,主要因为低压条件下 SO_2 和 SO_3 的吸收较弱,实验信噪比较低,且存在低压条件下少量未清除干净仍吸附在催化剂表面的 SO_2 和 SO_3 气体析出,进而对实验测量结果造成影响。

为了验证高温同步测量 SO_2 和 SO_3 浓度的准确性,本文还在高温气室出口下游处设计了冷凝和吸收装置,将混合气体中的 SO_3 脱除,从而在尾气测量腔中单独测量反应后剩余 SO_2 浓度,并与同步测量得到的 SO_2 浓度对比,两者在各种工况下的差别均小于 7 %,进一步验证了高温条件下同步测量结果的准确性和可靠性。

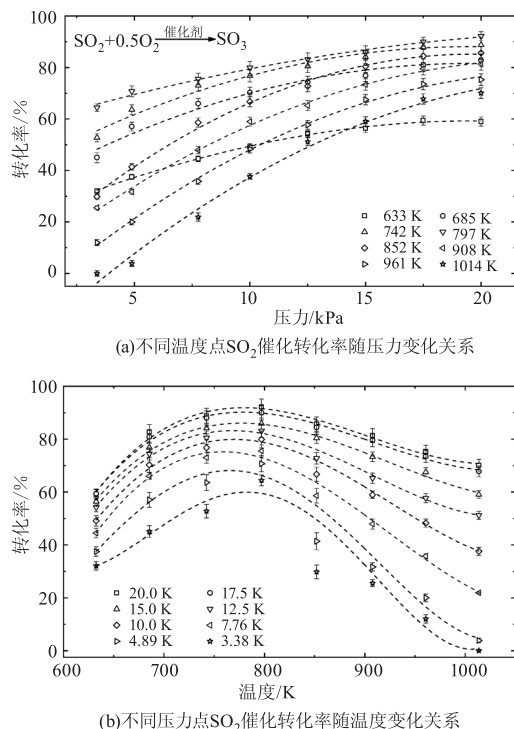


图 8 SO_2 催化氧化转化率随压力(3 ~ 20 kPa)和温度(600 ~ 1000 K)的变化关系

Fig. 8 The dependence of the measured SO_2 heterogeneous conversions on and pressure(3 ~ 20 kPa) and temperature (600 ~ 1000 K)

5 结 论

本文描述了一套基于 QCL 中红外激光吸收光谱技术的高温 SO_2 和 SO_3 同步测量实验系统。本文首先测量了实验波长范围内 SO_2 气体谱线的线强与自身碰撞展宽等光谱参数,对 HITRAN 数据库数据进行了验证和修正,并且标定了 SO_2 的峰值吸收率随温度压力的变化关系。高温加热实验在高温管式炉中进行并实现 SO_3 的同步制备和测量。在温度低于 600 K 时, SO_2 的催化氧化反应未能发生,但观测到 SO_2 在催化剂表面有明显的吸附效应,并定量测量得到 SO_2 吸附率随压力上升而增大。在温度高于 600 K 时, SO_2 和 O_2 在钒基催化剂的作用下反应生成 SO_3 ,通过完善高温 SO_3 光谱模型及其参数,实现了在反应过程的混合气体中 SO_2 和 SO_3 的同步测量并得到其各自光谱结构和浓度,进而计算得到 SO_2 催化氧化反应的转化率及其随温度压力的变化关系。在同一温度下, SO_2 转化率随压力上升呈对数上升趋势;在压力不变的条件下, SO_2 转化率随温度上升先增大后减小,在温度为 750 ~ 800 K 范围内转化率达到最大值。

参考文献:

- [1] Zhu Binbin. Development status and development trend of sulfuric acid tail gas treatment technology[J]. Value Engineering, 2020, 39(19): 187 - 188. (in Chinese)
祝彬彬. 硫酸尾气处理技术的发展现状及发展趋势展望[J]. 价值工程, 2020, 39(19): 187 - 188.
- [2] Zhe B, Bo L, Nai D. Overview of sulfur trioxide emission in industrial flue gas[J]. Energy and Environment, 2021, 1: 111 - 112. (in Chinese)
边哲, 陆波, 董乃勇. 工业烟气三氧化硫排放现状概述[J]. 能源与环境, 2021, 1: 111 - 112.
- [3] Guang N, Qiang Z, Fu L. Comparison of four monitoring methods for sulfur dioxide from stationary source emission[J]. Henan Science and Technology, 2019, (26): 147 - 149. (in Chinese)
倪广乐, 郑强强, 李馥星. 固定污染源废气二氧化硫 4 种监测方法对比[J]. 河南科技, 2019, (26): 147 - 149.
- [4] Liao Qinyao, Yuan Dong. Research progress of sulfur dioxide detection based on chemiluminescence principle[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(8): 1778 - 1781. (in Chinese)

- 廖琴瑶,袁东. 基于化学发光原理的二氧化硫检测研究进展[J]. 应用化工,2018,47(8):1778-1781.
- [5] Qiao Zhiwei, Wang Anqi, Zhang Zhenxin, etc. Study on the performance of low concentration sulfur dioxide analyzers based on different principles[J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2017, 9(6):29-32. (in Chinese)
- 乔支卫,王安琪,张振欣,等. 基于不同原理的低浓度二氧化硫分析仪性能研究[J]. 环境监控与预警, 2017,9(6):29-32.
- [6] Sun Hongmei, Peng Weixian, Sun Guijuan. Spectrum detection technique of SO_2 [J]. Environmental Monitoring Management and Technology, 2004, 16(3):6-8. (in Chinese)
- 孙红梅,彭慰先,孙桂娟. 二氧化硫光谱检测技术[J]. 环境监测管理与技术,2004,16(3):6-8.
- [7] Liu Tonghao, Li Hengqing, Qin Chenghua, et al. Measurement of sulfur dioxide in stationary pollution source by ultraviolet absorption method[J]. Environmental Economy, 2020, Z2:84-87. (in Chinese)
- 刘通浩,李恒庆,秦承华,等. 紫外吸收法测定固定污染源二氧化硫[J]. 环境经济,2020,Z2:84-87.
- [8] Zhang Chunhua, Ye Hua, Nong Yong. Analysis of effects in the measurement of sulfur dioxide using UV fluorescence[J]. Value Engineering, 2019, 38(34):186-188. (in Chinese)
- 张春花,叶花,农永光. 紫外荧光法检测二氧化硫的影响因素分析[J]. 价值工程,2019,38(34):186-188.
- [9] Yang Dan. Research on SO_2 and CS_2 gas concentration measurement based on absorption spectrum [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2018. (in Chinese)
- 杨丹. 基于吸收光谱的二氧化硫与二硫化碳气体浓度测量研究[D]. 秦皇岛:燕山大学,2018.
- [10] Chen Yafeng. Development and experimental research of vehicle-borne sulfur dioxide differential absorption lidar system [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018. (in Chinese)
- 陈亚峰. 车载二氧化硫差分吸收激光雷达系统研制及实验研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2018.
- [11] Zhang Bao, Gao Chao, Guo Yongcai, et al. Measurement method for low-concentration SO_2 based on statistics and DOAS[J]. Acta Photonica Sinica, 2018, 47(2):55-62. (in Chinese)
- 张豹,高潮,郭永彩,等. 基于 DOAS 及统计量的低浓度 SO_2 测量方法[J]. 光子学报,2018,47(2):55-62.
- [12] H S Wang, Y G Zhang, S H Wu, et al. Using broadband absorption spectroscopy to measure concentration of sulfur dioxide[J]. Applied Physics B: Lasers and Optics, 2010, 3:637-641.
- [13] J Henningsen. Measurement of free SO_2 in wine with 7.4 μm difference frequency spectrometer[J]. Applied Physics B: Lasers and Optics, 2003, 76(4):451-456.
- [14] L Wang, Y Zhang, X Zhou, et al. Optical sulfur dioxide sensor based on broadband absorption spectroscopy in the wavelength range of 198~222 nm[J]. Sensors and Actuators, B: Chemical, 2017, 241:146-150.
- [15] Zhao Rui, Liu Yi, Li Yanbing, etc. Review on the SO_3 detection method and removal strategy in coal-fired power plants[J]. Shenhua Technology, 2015, 13(5):62-66. (in Chinese)
- 赵瑞,刘毅,李延兵,等. 浅谈燃煤电站 SO_3 检测方法 & 脱除策略[J]. 神华科技, 2015, 13(5):62-66.
- [16] Wang Jinxiu. Research on online monitoring of sulfur trioxide in coal-fired power plants [D]. Baoding: North China Electric Power University, 2019. (in Chinese)
- 王金袖. 燃煤电厂三氧化硫排放在线监测技术研究 [D]. 保定:华北电力大学,2019.
- [17] Wan Bo. The measurement and analysis on sulphur trioxide in coal-fired power plant flue gas [D]. Baoding: North China Electric Power University, 2017. (in Chinese)
- 汪波. 燃煤电厂烟气中三氧化硫测量与分析 [D]. 保定:华北电力大学,2017.
- [18] D D Stuart. Acid dewpoint temperature measurement and its use in estimating sulfur trioxide concentration[J]. ISA Automation Week 2010: Technology and Solutions Event, 2010.
- [19] E Vainio, D Fleig, A Brink, et al. Experimental evaluation and field application of a salt method for SO_3 measurement in flue gases[J]. Energy and Fuels, 2013, 27(5):2767-2775.
- [20] F Tetsuo, H Ninomiya. SO_3 concentration measurement using ultraviolet absorption spectroscopy and thermal conversion[J]. IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, 2006, 126:977-982.
- [21] Xiao Zhongrong, Zhong Lijuan, Zhou Peng. Experimental simulation of catalytic oxidation of sulfur dioxide[J]. Middle School Chemistry Teaching Reference, 2017, 13:56-58. (in Chinese)
- 肖中荣,钟利娟,周萍. 二氧化硫催化氧化实验模拟

- [J]. 中学化学教学参考, 2017, 13: 56 – 58.
- [22] Tian Kun, Yang Shengfei, Wu Xiaorong, etc. Research progress on vanadium catalysts for oxidation of sulfur dioxide to produce acids [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(14): 7 – 9. (in Chinese)
田坤, 杨胜飞, 吴晓荣, 等. 二氧化硫氧化制硫酸用钒催化剂的研究进展 [J]. 广州化工, 2020, 48(14): 7 – 9.
- [23] Sun Yan, Cheng Jie, Li Shining, etc. Measurement of oxidation rate of sulfur dioxide on commercial catalysts [C]//Proceedings of the 11th National Conference on Environmental Catalysis and Environmental Materials, 2018. (in Chinese)
孙炎明, 程杰, 李世宁, 等. 商用催化剂二氧化硫氧化率的测定 [C]//第十一届全国环境催化与环境材料学术会议论文集, 2018.
- [24] Han Yujia, Chen Zuan, Xue Zhiliang, et al. Study on air velocity measurement based on absorption spectroscopy [J]. Laser & Infrared, 2019, 49(6): 686 – 691. (in Chinese)
韩雨佳, 陈钻, 薛志亮, 等. 基于吸收光谱技术的气流速度测量研究 [J]. 激光与红外, 2019, 49(6): 686 – 691.
- [25] Gu Junqing, Xu Shengli. Fluid velocity measurement of supersonic wind tunnel with tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. Laser & Infrared, 2014, 44(1): 8 – 11. (in Chinese)
谷俊青, 徐胜利. 可调谐二极管激光吸收光谱技术测量风洞流速 [J]. 激光与红外, 2014, 44(1): 8 – 11.
- [26] Guan Cong, Qu Yi. Research on absorption line profile of methane changing with environment [J]. Laser & Infrared, 2012, 42(1): 36 – 40. (in Chinese)
贯丛, 曲艺. 甲烷红外吸收光谱随环境变化关系研究 [J]. 激光与红外, 2012, 42(1): 36 – 40.
- [27] J M Hensley, W T Rawlins, D B Oakes, et al. A quantum cascade laser sensor for SO_2 and SO_3 [J]. 2005 Conference on Lasers and Electro – Optics, CLEO, 2005, 2(31): 1073 – 1075.
- [28] T Hieta, M Merimaa. Simultaneous detection of SO_2 , SO_3 and H_2O using QCL spectrometer for combustion applications [J]. Applied Physics B: Lasers and Optics, 2014, 117(3): 847 – 854.
- [29] A Tokura, O Tadanaga, T Nishimiya, et al. Investigation of SO_3 absorption line for in situ gas detection inside combustion plants using a 4 μm band laser source [J]. Applied Optics, 2016, 55(25): 6887.
- [30] J Li, Y Du, Z Peng, et al. Measurements of spectroscopic parameters of CO_2 transitions for Voigt, Rautian, Galatry and speed-dependent Voigt profiles near 1.43 μm using the WM-DAS method [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2018, 224: 197 – 205.
- [31] J Li, Z Peng, Y Ding. Wavelength modulation-direct absorption spectroscopy combined with improved experimental strategy for measuring spectroscopic parameters of H_2O transitions near 1.39 μm [J]. Optics and Lasers in Engineering, 2020, 126: 105875.
- [32] I E Gordon, L S Rothman, C Hill, et al. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2017, 203: 3 – 69.