

文章编号:1001-5078(2024)05-0710-08

· 激光应用技术 ·

基于 TDLAS 的 H₂S 气体材料表面吸附特性研究

金建新¹, 刘威², 宋振明¹, 朱志辉¹, 田冰¹, 彭志敏³

(1. 浙江浙能嘉华发电有限公司, 浙江平湖 314201; 2. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083;

3. 清华大学能源与动力工程系 电力系统及发电设备控制与仿真国家重点实验室, 北京 100084)

摘要:在 H₂S 气体浓度在线监测过程中, 因其具有粘附性强的特点, 容易发生管线吸附, 从而导致测量结果存在偏差, 尤其在痕量 H₂S 检测过程中表现最为明显, 所以开展 H₂S 气体管线材料表面吸附特性研究尤为必要。本文基于可调谐二极管激光吸收光谱技术(TDLAS), 设计并搭建了一套 H₂S 浓度在线测定系统, 并对该系统进行了测量性能检验, 在此基础上进行了 H₂S 在不锈钢材料表面常温吸附特性探究。实验结果表明, 所搭建 H₂S 浓度在线测定系统具有稳定性强、检测限低和灵敏度高的特点, 利用此系统可以实现痕量 H₂S 浓度的在线连续测定。经过一系列探究试验, 证明了 H₂S 在不锈钢材料表面存在明显且稳定的吸附作用, 得出了 H₂S 在不锈钢材料表面的单位面积吸附量在 10¹⁴ (个/cm²) 量级。实验结果可以为痕量硫化氢在线精准测量提供一定参考。

关键词:TDLAS; H₂S; 测量系统; 材料表面; 吸附特性

中图分类号:TH74; TN249 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2024.05.008

Study of H₂S gas adsorption characteristics on material surfaces based on TDLAS

JIN Jian-xin¹, LIU Wei², SONG Zhen-ming¹, ZHU Zhi-hui¹, TIAN Bing¹, PENG Zhi-min³

(1. Zhejiang Zheneng Jiahua Power Generation Co., Ltd., Pinghu 314201, China;

2. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China;

3. State Key Laboratory of Power Systems, Department of Energy and Power Engineering,

Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In the process of online monitoring of H₂S gas concentration, due to its strong adhesion, it is easy to occur pipeline adsorption, resulting in deviations in measurement results, especially in the process of trace H₂S detection. Therefore, it is particularly necessary to study the surface adsorption characteristics of H₂S gas pipeline materials. In this work, a set of online H₂S concentration measurement system is designed and constructed based on tunable diode laser absorption spectroscopy(TDLAS), and the measurement performance of the system is tested. On this basis, the adsorption characteristics of H₂S on the surface of stainless steel materials at room temperature are investigated. The experimental results show that the online H₂S concentration determination system has the characteristics of strong sta-

基金项目: 华能集团总部科技项目“基础能源科技研究专项(三)”项目(No. HNKJ22-H105); 中央高校基本科研业务费专项项目(No. 2023YQ002); 国家自然科学基金项目(No. 11972213)资助。

作者简介: 金建新(1971-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事火力发电设备智能技术研究。E-mail: jinjianxin@zjenergy.com.cn

通讯作者: 彭志敏(1981-), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为火电机组超低排放污染物监测与燃烧优化控制技术研究。E-mail: apspect@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2023-08-09

bility, low detection limit and high sensitivity, and can be used to achieve on-line continuous determination of trace H₂S concentration. After a series of experiments, it is proved that H₂S has obvious and stable adsorption effect on the surface of stainless steel material, and the adsorption capacity per unit area of H₂S on the surface of stainless steel material is 10¹⁴ (PCS/cm²). The experimental results can provide a certain reference for on-line accurate measurement of trace hydrogen sulfide.

Keywords: TDLAS; H₂S; measuring system; material surface; adsorption characteristic

1 引言

作为典型的含硫恶臭污染物,硫化氢(H₂S)因具有恶臭、有毒、腐蚀和易粘附等特性,逐渐受到社会的重点关注,其主要来源于煤炭、天然气和生物质燃料的燃烧过程,H₂S 化学性质活泼,易被空气氧化成硫酸根,进而在一定条件下转化为硫酸盐气溶胶,对大气环境、水体和植被造成损害。H₂S 具有高毒性,其可以通过抑制机体对氧的摄入和运输而造成细胞内呼吸酶失去活性,当环境中 H₂S 体积浓度超过 15 mg/m³ 时,人体会出现 H₂S 中毒症状,当浓度达到 1000 mg/m³ 以上,会导致人体死亡^[1-3]。为了尽可能消除 H₂S 对环境和人类的危害,各国针对 H₂S 在环境空气和工艺气体中的存在浓度制订了非常严苛的限值标准。我国《恶臭污染物排放标准》中明确规定了 H₂S 的排放限值^[4],规定 H₂S 在排气筒高度 15 ~ 30 m 对应排放浓度限值范围为 0.06 ~ 0.35 kg/h,企业周界 H₂S 排放限值为 0.02 mg/m³。总而言之,H₂S 的存在是一类不可忽视的工业污染,因此严格控制 H₂S 排放是非常有必要的。

H₂S 在化工生产和能源电力等多个领域中都是重要的中间产物或排放物质,若 H₂S 浓度过高,其不仅会对运行设备产生腐蚀损坏,更甚者,在发生泄漏和逃逸的情况下还会对生态环境和人类身体造成严重危害。在燃煤电厂中,H₂S 存在于锅炉燃烧器水冷壁附近烟气中,在锅炉内部燃烧过程中,H₂S 会与锅炉内部的水冷壁发生化学反应,进而生成对内壁具有腐蚀作用的 FeS,使水冷壁表面出现松弛开裂和脱落等问题^[5-8],进而导致 H₂S 等气态污染物外溢至大气环境,危害环境质量和人类安全。工业生产的过程中,尤其是高压管道运输和污染物排放等过程均需要将 H₂S 浓度精准控制在安全范围内,因此,H₂S 浓度的精确监测对工业安全生产、生态环境保护 and 人体健康安全具有非常重要的意义^[9-10]。

目前 H₂S 气体浓度检测方法主要有化学检测

法和物理检测法两类^[11-12],对于化学检测方法,主要有碘量法、亚甲基蓝分光光度法、气相色谱法和电化学方法等^[13-16];对于物理检测方法,主要包括激光吸收光谱法和傅里叶变换红外光谱法等^[17-18]。化学检测方法主要应用在开放源中 H₂S 气体浓度的离线监测,首先对环境气体进行布点采样,然后转移至实验室进行分析测定。物理检测方法主要应用在固定源中 H₂S 浓度的在线监测,如工业生产工艺流程和燃煤锅炉烟道气体浓度的监测,不同的分析方法都有着各自的应用范围。相对于化学方法,物理方法可以实现 H₂S 在线检测分析,有效解决了化学分析方法响应慢、预处理时间长和采样周期长等问题,被广泛应用于煤炭、石油和天然气领域中 H₂S 浓度监测^[19-21]。

无论采用物理检测方法或化学检测方法对 H₂S 浓度进行检测,都不应该忽视 H₂S 本身性质对监测过程产生的局限因素,其较强的粘附性导致对低浓度 H₂S 检测变得棘手,气体采集和管线流动等环节中都会因管线表面吸附作用而产生 H₂S 损耗,尤其在痕量 H₂S 浓度监测过程中表现更为明显,所以明确 H₂S 在管线材料表面吸附特性对于痕量 H₂S 浓度精确监测具有重要意义。关于管线材料表面对气体分子的表面吸附相关研究主要集中于氨气方面,在 H₂S 方向的研究尚少,相关研究主要借助光学测量技术对浓度的变化进行在线测定和记录,通过分析浓度变化曲线计算得出气体的损失量,进而明确管线材料对气体分子的吸附能力。目前,可调谐二极管激光吸收光谱(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)技术在 H₂S 浓度在线测量领域被广泛应用^[22-24],其利用窄带激光扫描气体分子,基于分子谱线对激光的吸收作用确定待测气体体积分数,在锅炉烟气分析与高温诊断等领域均已达到成熟水平,成为气体浓度在线监测技术的重要发展方向之一^[25-26]。因此,本文基于 TDLAS 技术设计并搭建一套 H₂S 浓度在线测定系统,利用此系

统开展 H_2S 在不锈钢表面吸附特性探究实验,旨在明确材料表面对 H_2S 吸附性能,为痕量 H_2S 气体浓度精准测量提供一定参考。

2 基于 TDLAS 的 H_2S 浓度测量方法

2.1 TDLAS 测量原理

TDLAS 测量原理如图 1 所示。频率为 ν 的激光在穿过含有待测气体的光学池的过程中被气体分子特征谱线吸收,透射光线强度 I 与入射光线强度 I_0 满足 Beer-Lambert 定律,通过分析气体吸收前后激光强度变化,便可得知待测气体浓度、温度、压力及其他参数。

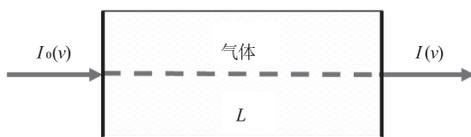


图 1 TDLAS 测量原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of TDLAS measurement principle

激光经过光学池中的气体时强度变化可以利用下式描述:

$$\tau_\nu = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = -\exp[-pLSX(T)\phi(\nu)] \quad (1)$$

式中, ν 为激光的频率; p 为气体总压,单位为 atm; τ_ν 为激光透射率; $I_0(\nu)$ 为入射光线强度; $I(\nu)$ 为透射光线强度; T 为环境温度,单位为 K; S 为待测气体吸收谱线的线强度,单位为 $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$; L 为光程,单位为 cm; X 为待测气体的体积分数; $\phi(\nu)$ 为线型函数,单位为 cm。

2.2 直接吸收-波长调制技术(WM-DAS)

使用锁相放大器,对投射信号进行调谐,二次谐波信号中的 $2f$ 可从其中提取。其中,二次谐波信号跟随 2 倍频傅里叶系数在中心频率 ν_0 处的变化规律为:

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

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。

将(1)式与(2)式联立变换,可得浓度跟随二次谐波信号高 P_{2f} 的关系式:

$$X \propto \frac{P_{2f}\Delta\nu}{I_0SpL} \left[\frac{2}{m^2} \left(\frac{2+m^2}{(1+m^2)^{1/2}} \right) \right]^{-1} \quad (3)$$

式中, m 为调制系数, $m = 2a/\Delta\nu$ 。

利用二次谐波法抑制高斯白噪音并提取微弱特征量,以实现低浓度 H_2S 气体在线监测系统。由

(3)式知,在其他条件一定的情况下,二次谐波信号高度与待测气体浓度呈正比关系,经过系统的校准,便能够检测出微量 H_2S 气体。

3 H_2S 在线测定系统搭建与实验验证

3.1 系统搭建在线监测方案

H_2S 浓度在线测定系统如图 2 所示,主要包括配气系统、实验操作系统、TDLAS 测定系统和信号采集系统。因 H_2S 具有较强的粘附性和腐蚀性,为尽可能消除其对管路的腐蚀,整个装置流程的管线均采用聚四氟乙烯材料,电磁阀门和气体混合罐的材质均为耐腐蚀不锈钢,转接头和阀门均采用熊川公司生产的耐腐蚀不锈钢产品。

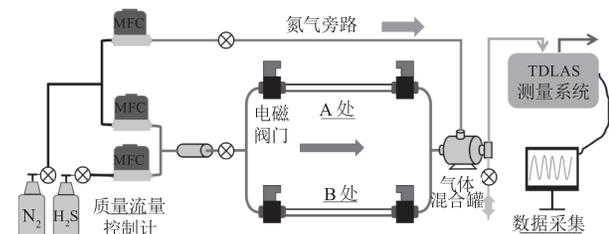


图 2 H_2S 浓度在线测定系统装置图

Fig. 2 Diagram of H_2S concentration online measurement system installation

配气系统是由纯氮气、硫化氢气瓶、流量控制计(MFC)和不锈钢气体混合管所组成,利用该系统不断地为实验提供定量的 N_2 和 H_2S 标准气体。试验操作系统主要由两组耐腐蚀电磁阀、0.3 L 不锈钢气体混合罐和旁路氮气管道所组成。两组电磁阀之间 A 与 B 两处形成对照,A 处为空白对照组,主要起到基准作用,B 处则为实验组,在相关实验开始之前, H_2S 气体首先经过 A 处管线,后进入 TDLAS 测定系统进行浓度测定,此时,通过该步骤所得浓度值一方面可以对 H_2S 标准气体浓度进行真实标定,另一方面还可以验证流量控制计对 H_2S 标准气体流量控制的准确度,并以此值作为 H_2S 标准气体的真实浓度值来开展 B 处实验过程,旁路氮气管道的作用主要是在 H_2S 标气流量变化的情况下满足实验流量需求以及对气体混合罐进行氮气吹扫;气体混合罐的设置是为了让气体混合均匀,并具有储存和等比例稀释的作用,可以减缓 H_2S 浓度因骤变而导致测定结果的瞬间改变。

数据的完整采集与记录是后期进行分析和得出正确结论至关重要的前提,对于该在线测定系统,选用可将工作信号输出为数字性信号的采集卡,以及基于

Labview 软件开发了信号读取程序,利用信号读取程序通过简单明了的程序框图可实现对采集卡输出信号的识别、选择和读取,进而可以使浓度数据被完整地呈现和表达,适用于气体浓度在线测量与控制过程。

3.2 实验验证

为了实现 H₂S 在线测定系统对 H₂S 浓度的精确测量,需要对 TDLAS 光学技术平台性能进行标定和性能检验。首先,实验前通过 Hitran 2016 数据库选择 6336.62 cm⁻¹ 作为 H₂S 特征吸收谱线,然后利用质量流量控制计配制体积分数为 500 × 10⁻⁹ 的 H₂S 标准气体通入 TDLAS 测量系统进行校正,进气流量为 1 L/min。校正结束后,分别采用体积分数为 400 × 10⁻⁹、600 × 10⁻⁹、1000 × 10⁻⁹ 和 1500 × 10⁻⁹ 的 H₂S 标准气体进行验证。

此外,在保证 H₂S 浓度准确检测基础上,需进一步确保系统的稳定性和高灵敏度。为此,采用在线测定系统依次对纯氮气、400 × 10⁻⁹、600 × 10⁻⁹、800 × 10⁻⁹ 和 1000 × 10⁻⁹ 体积分数的 H₂S 进行长时间动态连续测定,同时利用 Labview 软件和采集卡对检测系统工作信号进行采集和数据处理,进而明确测定系统对 H₂S 的检测灵敏性。

由图 3 的测量信号及线性拟合结果可知,在 H₂S 标准气体浓度恒定的情况下,浓度测定系统信号稳定,并且对浓度的改变反应灵敏,虽然整体存在一定的信号波动,但对信号经过滤波降噪处理后,可以认为信号波动对测定结果无影响,同时浓度测定值与 H₂S 标准气体浓度呈现良好的线性关系,线性拟合结果显示 $R^2 > 0.999$,说明 H₂S 浓度在线测定系统具有良好的稳定性、灵敏性和准确性,可以实现痕量 H₂S 浓度的在线连续测定,为后续探究 H₂S 在材料表面吸附特性提供了坚实的技术保障。

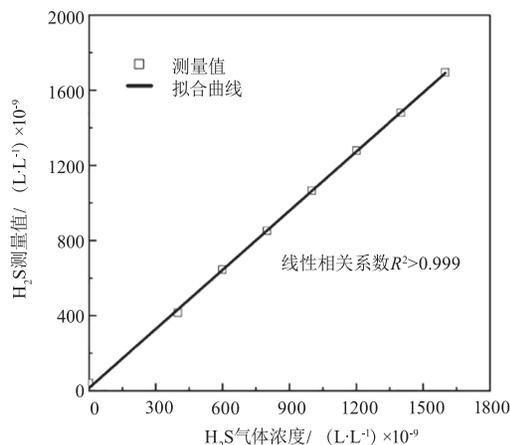
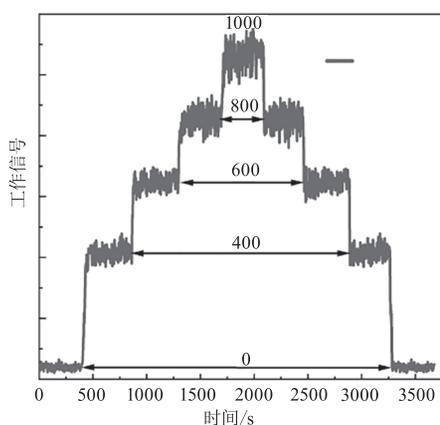


图3 H₂S 浓度动态测量及线性拟合

Fig. 3 Dynamic measurement and linear fitting of H₂S concentration

4 H₂S 材料表面吸附特性实验

4.1 实验方案

为探究 H₂S 气体浓度在线监测过程中的管线材料吸附特性,本研究以不锈钢管为研究对象,研究常温下其表面对 H₂S 的吸附规律。为了尽可能排除实验中材料本身潜在的不利影响因素,在每次进行吸附实验之前对不锈钢管进行预处理,首先使用去离子水反复冲洗管体,然后放在超声清洗机中清洗 1 h,清洗结束后将其于真空干燥箱干燥 1 h,排除管线中可能存在的水分、管内残渣和杂质气体,待处理完毕后用于后续实验。

实验过程包括三个连续的阶段:

(1) 纯氮气管线吹扫

将不锈钢管接入图 2 中的 B 处,打开此处电磁阀,利用 N₂ 对管线进行吹扫,时间为 10 min, N₂ 流量为 1 L/min,目的是让目标管路中充满 N₂ 并被密封,实现管路中除氮气外不存在任何干扰性气体。吹扫结束后,关闭电磁阀 B,同时打开图 2 中的 A 处电磁阀。

(2) H₂S 标准气体通入空白组气路

通过质量流量控制计将 H₂S 稀释成指定浓度,并以 1 L/min 的流量通入 A 处空白气路(聚四氟管),TDLAS 测量系统全程对管路中的 H₂S 浓度进行测定,直到管线中浓度稳定并保持 30 min 不发生变化,并以此浓度测定值 C₀ 为基准展开后续吸附特性探究实验。

(3) H₂S 吸附检测

关闭电磁阀 A,同时打开电磁阀 B, H₂S 气体瞬间流入充满 N₂ 的不锈钢管,管内表面对 H₂S 的吸

附行为可通过实时浓度的变化表现出来,其浓度变化结果如图4所示。 H_2S 流出浓度变化分为两个阶段,首先,在电磁阀的控制下, H_2S 被瞬间切换通入充满 N_2 的管中,二者发生气体交换,与此同时, H_2S 在管内表面发生吸附,以上两个过程会引起 H_2S 浓度水平的快速降低。在吸附作用随着时间推移逐渐达到平衡的过程中,吸附速率逐渐减小,表现为 H_2S 流出浓度缓慢上升,最后, H_2S 流出浓度基本恢复至 C_0 水平。

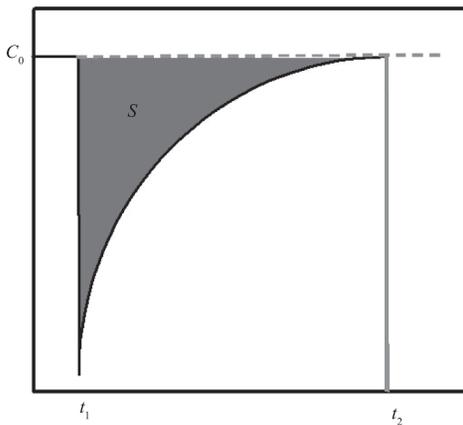


图4 吸附过程中 H_2S 流出浓度变化示意图

Fig. 4 Schematic diagram of H_2S effluent concentration change during adsorption

图4中S部分为吸附作用而产生的 H_2S 消耗,根据 H_2S 流出浓度随时间的变化数据,在吸附过程总时间上对浓度进行积分计算,可知整个过程中 H_2S 分子流出总量,进而可得 H_2S 的损失总量,在目标管中由于气体交换而产生的缺失分子数可以根据理想气体定律计算出来。

由此可得,材料表面吸附 H_2S 总量的计算式为:

$$N_{\text{ads}} = N_{\text{loss}} - N_g \quad (4)$$

对上式展开可得:

$$N_{\text{ads}} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial N(t)}{\partial t} dt - N_g \quad (5)$$

式中, N_{ads} 为管体表面对 H_2S 分子吸附总量,单位为个; N_g 为气体交换损失 H_2S 分子的量,单位为个; t_1 为吸附过程开始时间点,单位为s; t_2 为吸附完成时间点,单位为s。

4.2 实验结果与分析

基于上述实验方案,本研究利用 H_2S 浓度在线测定系统,开展 H_2S 在不锈钢材料表面吸附特性研究,通过吸附作用存在性探究、重复性实验验证和变

量差异性实验等过程,分析 H_2S 流出浓度变化特征,明确不锈钢材料对 H_2S 的表面吸附性能。首先,选取内径为4 mm、长度为1 m的不锈钢管为研究对象进行重复实验,配制体积分数为 500×10^{-9} H_2S 标准气体,气体流量设定为1 L/min,进行4组平行试验,初步探究不锈钢材料表面 H_2S 吸附性能进行,确定实验数据的可靠性。实验过程中, H_2S 流出浓度变化如图5所示。

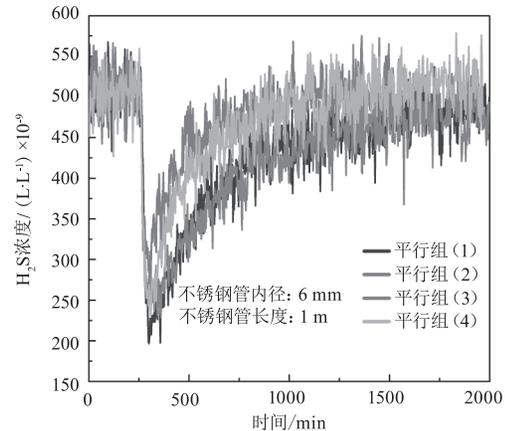


图5 不锈钢表面吸附重复性实验 H_2S 浓度变化曲线

Fig. 5 Adsorption repeatability experiment of stainless steel surface H_2S concentration change curve

为了进一步验证吸附作用的稳定性,将不锈钢管的长度由原来的1 m增至2 m,在其他条件不变的情况下再次进行实验,并把所得数据与1 m管数据进行分析比较,其 H_2S 流出浓度变化情况如图6所示。

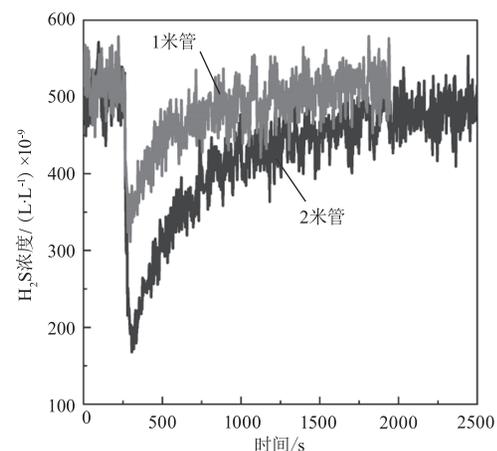


图6 1 m和2 m不锈钢管实验的 H_2S 浓度变化曲线

Fig. 6 H_2S concentration change curve of 1 m and 2 m stainless steel pipe experiment

由图5和图6可知,在 H_2S 标准气体通入不锈钢管路瞬间, H_2S 浓度曲线发生陡降,后缓慢上升并恢复至起始水平,图6中二者变化趋势相同,并且明显

可以看到与 1 m 管相比,2 m 管中 H₂S 浓度曲线下降幅度更大,符合理论变化情况。两图的 H₂S 浓度变化情况均证明了不锈钢材料表面对硫化氢分子吸附作用确实存在,且吸附性能稳定,经过计算,得出 H₂S 在不锈钢材料表面的单位面积平均吸附量为 2.6×10^{14} (个/cm²),标准差为 1.02×10^{14} ,即不锈钢材料表面对 H₂S 分子的单位面积吸附量在 10^{14} (个/cm²) 量级。

为进一步验证 H₂S 在不锈钢材料表面吸附量结果的准确性,选择一系列同批次不同长度或内径的不锈钢管进行实验,探究改变材料表面积或 H₂S 浓度对 H₂S 吸附量的影响。将不锈钢管内径增大为 8 mm,H₂S 标准气体的体积浓度设定在 10^{-6} 量级,流量为 1 L/min,进行单一变量吸附实验,分别探究在不同 H₂S 浓度和不同管长度条件下的 H₂S 流出浓度变化情况,进而整体探究 H₂S 吸附量与不锈钢内表面积之间的关系。

图 7 和图 8 综合展示了 H₂S 流出浓度在不同 H₂S 浓度与不锈钢管长度下的变化情况。结果表明,随着不锈钢管长度的增加,前期浓度下降越来越明显,并且恢复到初始水平所用的时间也随之延长,管线长度的增加代表着材料表面积的增大,其对 H₂S 的吸附量自然增大,即浓度变化图像中下降部分的面积增大;同时,随着 H₂S 浓度的增大,吸附过程中管流出 H₂S 浓度恢复至初始水平所用时间越短。从整体上来看,两图像中浓度变化形式相同,规律明显,说明常温下不锈钢管表面对 H₂S 的吸附性能稳定。

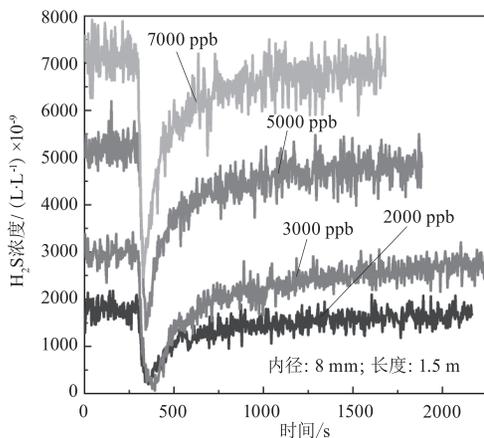


图 7 不同 H₂S 浓度下吸附实验所对应 H₂S 流出浓度变化曲线

Fig. 7 The corresponding H₂S effluent concentration change curve of adsorption experiment under different H₂S concentration

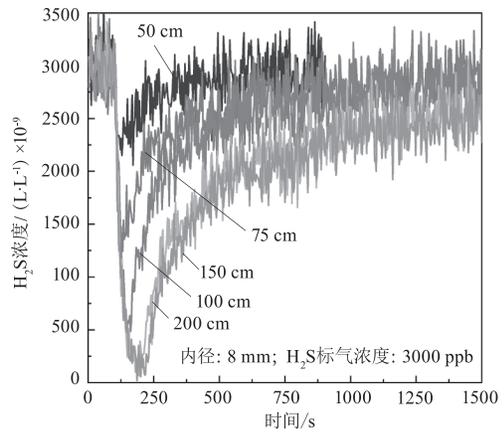


图 8 不同不锈钢管长度下吸附实验所对应 H₂S 流出浓度变化曲线

Fig. 8 The corresponding H₂S effluent concentration curve in adsorption experiment under different stainless steel pipe lengths

为分析 H₂S 吸附量与不锈钢表面积之间的关系,进一步验证不锈钢材料对 H₂S 吸附性能的稳定情况,对整体实验数据进行整理计算,分别得出各组不锈钢管内表面对 H₂S 分子的吸附量,其结果如图 9 所示,通过对结果进行对比,可验证前期计算结果的准确性。

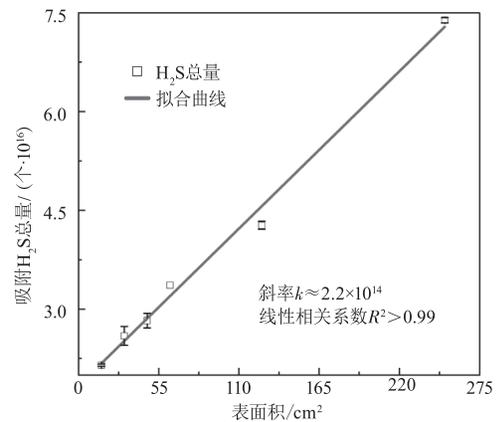


图 9 H₂S 总吸附量与不锈钢表面积线性关系

Fig. 9 The relationship between the total adsorption amount of H₂S and the surface area of stainless steel is linear

图 9 与表 1 共同展示了整体实验过程中,H₂S 吸附总量与不锈钢表面积之间的线性关系及其相关参数。从中可以得知,随着不锈钢表面积不断增大,H₂S 在其表面的吸附总量也随之增大,对数据进行线性拟合,可见拟合数据结果 $R^2 > 0.99$,说明 H₂S 分子总吸附量与不锈钢表面积具有良好的线性关系。同时,拟合曲线的斜率 k 值约为 2.2×10^{14} ,即实验数据所反映出的不锈钢表面单位面积 H₂S 分子吸附个数,结果与前期计算所得数据均处于同一

量级,进一步验证了常温下不锈钢材料表面对 H_2S 分子单位面积吸附量在 10^{14} (个/ cm^2) 量级。

表 1 H_2S 总吸附量 N 与不锈钢表面积 S 数量关系

Tab. 1 Relationship between the total adsorption capacity N of H_2S and the number S of stainless steel surface area

S/cm^2 \ N /个	$N_1 \times 10^{16}$	$N_2 \times 10^{16}$	$N_3 \times 10^{16}$	$\bar{N} \times 10^{16}$
15.7	2.1	2.2	2.1	2.2
31.4	2.6	2.4	2.7	2.6
47.1	2.8	2.7	2.9	2.8
62.8	3.4	3.3	3.3	3.3
125.6	4.3	4.2	4.3	4.3
251.2	7.4	7.3	7.4	7.4

5 结论

本文基于 TDLAS 测量技术搭建了一套 H_2S 浓度在线测定系统,并对该系统进行了 H_2S 测定性能检验,结果表明此系统具有稳定性好、灵敏度高和检测限低的优点,可以实现痕量 H_2S 浓度的在线测定。在此基础上,进行了 H_2S 在管线材料表面吸附特性探究,得出了常温下 H_2S 总吸附量与不锈钢材料表面积具有良好的线性关系,确定了不锈钢管材料表面对 H_2S 的单位面积吸附量在 10^{14} (个/ cm^2) 量级,吸附性能稳定。实验结果可以为痕量 H_2S 浓度在线监测提供一定的技术与理论支持,促进痕量 H_2S 浓度的精确检测。

参考文献:

- [1] Mohammed A, Devi P. Hazardous gases; risk assessment on the environment and human health [M]. Academic Press, 2021: 209 - 223.
- [2] Malone Rubright S L, Pearce L L, Peterson J. Environmental toxicology of hydrogen sulfide [J]. Nitric Oxide, 2017, 71: 1 - 13.
- [3] Zhang C, Wang X L, Liu H, et al. Development and application of modified lye for treating hydrogensulphide in coal mine [J]. Fuel, 2021, 269: 117233.
- [4] 天津市环境保护科学研究所. 恶臭污染物排放标准 GB/T 14554 - 93 [S]. 北京: 国家环境保护局, 1993.
- [5] Wang Yibin, Zhang Sicong, Tan Houzhang, et al. Analysis of high temperature corrosion and sulfide deposition of water wall under low nitrogen combustion mode of inferior bituminous coal [J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40 (24): 8058 - 8066, 8242. (in Chinese)
- [6] 王毅斌, 张思聪, 谭厚章, 等. 劣质烟煤低氮燃烧模式下水冷壁高温腐蚀与硫化物沉积形成分析 [J]. 中国电机工程学报, 2020, 40 (24): 8058 - 8066, 8242.
- [7] Wang Y B, Li L Y, An Q W, et al. Investigation on ash fusion temperature and slagging characteristic of Zhundong coal blends, Part 1: the effect of two solid wastes from calcium carbide production [J]. Fuel Processing Technology, 2022, 228: 107138.
- [8] Yu Yingli, Fu Xuchen, Dai Yingying, et al. Analysis and countermeasure of high temperature corrosion on water wall of coal-fired power plant boiler [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39 (S1): 90 - 96. (in Chinese)
- [9] 于英利, 付旭晨, 戴莹莹, 等. 燃煤电站锅炉水冷壁壁面高温腐蚀问题分析与对策 [J]. 化工进展, 2020, 39 (S1): 90 - 96.
- [10] Xu Ligang, Huang Yaji, Wang Jian, et al. High-temperature corrosion properties of water wall material 15CrMoG under reducing atmosphere [J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2018, 52 (8): 1535 - 1541, 1550. (in Chinese)
- [11] 徐力刚, 黄亚继, 王健, 等. 还原性气氛下水冷壁材料 15CrMoG 的高温腐蚀特性 [J]. 浙江大学学报: 工学版, 2018, 52 (8): 1535 - 1541, 1550.
- [12] Colom-Díaz J M, Abián M, Ballester M Y, et al. H_2S conversion in a tubular flow reactor: experiments and kinetic modeling [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37 (1): 727 - 734.
- [13] Cong T Y, Raj A, Chanaphet J, et al. A detailed reaction mechanism for hydrogen production via hydrogen sulphide (H_2S) thermolysis and oxidation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41 (16): 6662 - 6675.
- [14] ZHANG Zilong, Bai Bing, Song Hua, et al. Analysis on the detection method of hydrogen sulfide content in China [J]. Chemical Engineer, 2012 (4): 35 - 37. (in Chinese)
- [15] 张子龙, 白冰, 宋华, 等. 国内硫化氢含量的检测方法浅析 [J]. 化学工程师, 2012 (4): 35 - 37.
- [16] 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.
- [17] Liu Yuqi, Xin Dewang, Chang Suping, et al. Determination of trace organic sulfur compounds in gases with high hydrogen sulfide content by gas chromatography [J]. Physi-

- cal and chemical Examination; Chemistry Branch, 2021, 57(1):84-87. (in Chinese)
- 刘玉奇, 辛德旺, 常素萍, 等. 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.
- [14] 国家环境保护局, 国家技术监督局. 空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定气相色谱法 GB/T 14678-1993[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [15] Feng Shuaibo, Hu Bo, Li Bo, et al. Development status and prospect of gas sensor[J]. Chemical Industry Management, 2020 545(2):14-15. (in Chinese)
- 冯帅博, 胡博, 李博, 等. 气体传感器发展现状与展望[J]. 化工管理, 2020 545(2):14-15.
- [16] Zhagn Haiqing, Liu Yan, Wang Hongjian, et al. Research on pressure compensation method of electrochemical gas measurement[J]. Coal Mine Mechanical and Electrical, 2014(1):30-32, 36. (in Chinese)
- 张海庆, 刘炎, 王鸿建, 等. 电化学气体测量压力补偿方法的研究[J]. 煤矿机电, 2014(1):30-32, 36.
- [17] Xiong Feng, Peng Zhimin, Wang Zhen, et al. Trace H₂S concentration measurement based on cavity ring-down absorption spectra under CO₂/CO interference[J]. Acta Physica Sinica, 2023, 72(4):41-49. (in Chinese)
- 熊枫, 彭志敏, 王振, 等. CO₂/CO 干扰下基于腔衰荡吸收光谱的痕量 H₂S 浓度测量[J]. 物理学报, 2023, 72(4):41-49.
- [18] Tian Sidi, Du Yanjun, Li Jidong, et al. High precision measurement of spectral line parameters of H₂S molecule 6320-6350 cm⁻¹ band[J]. Acta Physica Sinica, 2023, 72(2):99-106. (in Chinese)
- 田思迪, 杜艳君, 李济东, 等. H₂S 分子 6320-6350 cm⁻¹ 波段谱线参数高精度测量[J]. 物理学报, 2023, 72(2):99-106.
- [19] Hu Xuejiao, Mo Xiaobao, Qing Shaoxue, et al. On-line analysis of hydrogen sulfide in natural gas by laser absorption spectrometry[J]. Natural Gas Industry, 2015, 35(6):99-103. (in Chinese)
- 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.
- [20] Peng Zhimin, He Shuanling, Zhou Peili, et al. Synchronous on-line monitoring of CO/H₂S near wall of pulverized coal boiler water wall based on TDLAS[J]. Thermal Power Generation, 2022, 51(10):145-152. (in Chinese)
- 彭志敏, 贺拴玲, 周佩丽, 等. 基于 TDLAS 的煤粉炉水冷壁近壁面 CO/H₂S 同步在线监测[J]. 热力发电, 2022, 51(10):145-152.
- [21] Peng Zhimin, Du Yanjun, He Shuanling, et al. High temperature corrosion of water wall of 350 MW corner circular boiler and H₂S online monitoring and early warning[J]. Boiler Technology, 2022, 53(6):1-7. (in Chinese)
- 彭志敏, 杜艳君, 贺拴玲, 等. 350 MW 四角切圆锅炉水冷壁高温腐蚀及 H₂S 在线监测预警[J]. 锅炉技术, 2022, 53(6):1-7.
- [22] Du Yanjun, Peng Zhimin, Ding Yanjun. Wavelength modulation spectroscopy for recovering absolute absorbance[J]. Optics Express, 2018, 26(7):9263-9272.
- [23] Peng Zhimin, Du Yanjun, Ding Yanjun. Highly sensitive, calibration-free WM-DAS method for recovering absorbance-part I: theoretical analysis[J]. Sensors, 2020, 20(3):681.
- [24] Peng Zhimin, Du Yanjun, Ding Yanjun. Highly sensitive, calibration-free WM-DAS method for recovering absorbance-part II: experimental analysis[J]. Sensors, 2020, 20(3):616.
- [25] Du Yanjun, Peng Zhimin, Ding Yanjun. High-accuracy sinewave-scanned direct absorption spectroscopy[J]. Optics Express, 2018, 26(22):29550-29560.
- [26] Wang Zhen, Du Yjun, Ding Yjun, et al. On-line monitoring of atmospheric CO concentration by wavelength modulated direct absorption spectroscopy (WM-DAS)[J]. Acta Physica Sinica, 2022, 71(4):115-123. (in Chinese)
- 王振, 杜艳君, 丁艳军, 等. 波长调制-直接吸收光谱(WM-DAS)在线监测大气 CO 浓度[J]. 物理学报, 2022, 71(4):115-123.