

DOI:10.20033/j.1003-7241.(2026)01-0079-05

基于中红外激光吸收光谱技术的低浓度SO₃检测系统

尤晨昱, 俞峰苹, 邓丽萍

(浙江浙能科技环保集团股份有限公司, 浙江 杭州 310000)

摘要: 三氧化硫(SO₃)作为常见的烟气排放污染物,对生态环境和人类健康产生了严重的影响。SO₃化学性质活泼,在排放烟气中浓度相对较低,实现SO₃的在线监测一直是个挑战。基于量子级联激光器的可调谐二极管激光吸收光谱技术(QCL-TDLAS),研制了适用于燃煤电厂等工业烟气的低浓度SO₃检测系统。本系统在压力30 kPa、测量池温度553 K的实验工况下对SO₂催化氧化制取的SO₃进行连续测量,SO₃气体浓度与吸收信号的二次谐波峰值线性拟合相关度达到0.993,SO₃的检测下限可达到0.175×10⁻⁶。

关键词: 检测;三氧化硫;量子级联激光器;可调谐二极管;激光吸收光谱技术;波长调制法

中图分类号: X851

文献标志码: A

文章编号: 1003-7241(2026)01-0079-05

Low concentration SO₃ detection system based on mid-infrared laser absorption spectroscopy technology

YOU Chenyu, YU Fengping, DENG Liping

(Zhejiang Zheneng Technology Environment Group Co., Ltd., Hangzhou 310000, Zhejiang, China)

Abstract: Sulfur trioxide (SO₃), as a common flue gas emission pollutant, has serious impacts on the environment and human health. It is been challenging to realize on-line monitoring of SO₃ gas concentrations due to its highly reactive nature and relatively low concentration in flue gas emissions. Based on the tunable diode laser absorption spectroscopy technology using quantum cascade lasers (QCL-TDLAS), a low concentration SO₃ detection system suitable for industrial flue gas such as coal-fired power plants is developed in this work. The system continuously measures concentration of SO₃ gas produced by catalytic oxidation of SO₂ at a pressure of 30 kPa, and a measuring cell temperature of 553 K. The linear fitting correlation between SO₃ gas concentrations and second harmonic peaks reaches 0.993, and the detection limit of SO₃ can reach 0.175×10⁻⁶.

Keywords: detection; sulfur trioxide; quantum cascade laser; tunable diode; laser absorption spectroscopy technology; wavelength modulation spectroscopy

三氧化硫(SO₃)作为常见的大气污染物,主要来源于含硫燃料的燃烧,尤其是燃煤电厂的烟气排放^[1]。SO₃与水蒸气反应形成气态硫酸,低于酸露点时凝结并产生粒径很小的硫酸气溶胶^[2-3],形成排烟“蓝羽”现象。同时,硫酸雾气溶胶会在大气中形成细颗粒物,加重灰霾和酸沉降污染,对生态环境和人类健康产生了严重的影响^[4]。

目前国内外均有相关法规对SO₃排放限值进行要求^[5]。美国已有23个州对燃煤电厂排放烟气的SO₃设立了严格的限制,其中最严格的排放限值达到0.6 mg/m³。新加坡针对固定污染源的SO₃排放制定了相关标准,要求其排放不得超过10 mg/m³。在我国,各个地区也有相关地方标准对硫酸雾的排放限值提出明确要求,其中北京、上海、杭州最为严格,为5 mg/m³。日益严格的排放标准对SO₃在线监测可靠性和准确度提出了更高的要求^[6]。

由于SO₃化学性质活泼,浓度低,实现SO₃的在线监测并不容易。目前,SO₃的检测手段主要分为化学检测法和光学检测法两大类。化学法采用控制冷凝法^[7-8]、异丙醇吸收法^[9]、碱吸收法等对烟气中的SO₃进行收集,将其转换为SO₄²⁻,再通过检测SO₄²⁻浓度来换算SO₃浓度,测量误差较大。相较于化学法,光学法具有快速响应、非接触式测量等优点,如基于量子级联激光器(QCL)的可调谐二极管激光吸收光谱技术(TDLAS)^[10]、紫外吸收光谱(UVs)、傅里叶红外吸收光谱(FTIR)等。作为一种新型红外相干光源,QCL具备便捷的波长调节功能、较宽的波长范围以及较高的输出功率。QCL运用长光程气体测量腔技术,能够显著提升测量的灵敏度,从而在医疗、环境和工业领域的低浓度气体测量中展现优势^[11-12]。

在激光吸收光谱技术应用于SO₃在线测量方面,Rawlins

收稿日期:2024-06-08;录用日期:2024-07-25

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2022YFC3701500);浙江省能源集团有限公司科技技术项目(TD-KJ-23-004)

作者简介:尤晨昱(1992—),女,硕士,工程师,研究方向:仪表与控制。

引用本文:尤晨昱,俞峰苹,邓丽萍.基于中红外激光吸收光谱技术的低浓度SO₃检测系统[J].自动化技术与应用,2026,45(1):79-82,90.(YOU Chenyu, YU Fengping, DENG Liping. Low concentration SO₃ detection system based on mid-infrared laser absorption spectroscopy technology [J].

Techniques of Automation and Applications, 2026, 45(1): 79-82, 90.)

等美国研究者利用 $7.16 \mu\text{m}$ 的 QCL 激光器,结合 FTIR 技术对航空飞行器燃烧废气排放的 SO_3 浓度进行检测,在常温、300 Torr 压力、1 m 光程的条件下, SO_3 的浓度检测精度可达 10^{-6} 量级。Hieta 等芬兰研究者采用 $7.16 \mu\text{m}$ 的 QCL,利用波长调制技术对燃煤电厂排放的烟气组分进行了浓度测量,在 380°C 、60 kpa 的高温低压环境下,获得的检测极限分别为 0.134×10^{-6} 、 0.007×10^{-6} 的 SO_2 、 SO_3 浓度。Tokura 等日本研究者采用 $4 \mu\text{m}$ 的中红外光源实现原位测量烟气中的 SO_3 浓度,文中检测的最低浓度为 52×10^{-6} 。

本文提出了一种采用 $7.16 \mu\text{m}$ 中红外激光光源的 SO_3 检测系统,利用 QCL-TDLAS 技术结合波长调制技术实现低浓度 SO_3 测量。对激光信号进行 50 Hz 低频三角波扫描和 20 kHz 高频正弦波调制,采用锁相放大器提取吸收信号的二次谐波分量,进而建立待测气体浓度与二次谐波峰值之间的关系,实现低浓度 SO_3 的测量。

1 QCL-TDLAS 测量理论

为能在弱吸收条件下实现气体的在线测量并提高测量精度,在 TDLAS 测量系统中引入波长调制法^[13-14]。如图 1 所示,将信号发生器产生的低频锯齿波、高频正弦信号输入激光控制器中,使得激光器的输出波长在待测气体分子特征吸收谱线中心频率附近扫描和调制,激光束穿透待测气体后,其透射部分被光电探测器检测并转换为电信号,随后在锁相放大器中进行谐波检测。

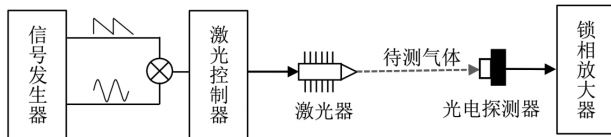


图 1 波长调制法测量方案

Fig. 1 Schematic of wavelength modulation spectroscopy measurement

当激光器输出频率位于吸收谱线中心频率时,对激光器注入高频正弦调制信号,在弱吸收条件下 ($\alpha(\nu) \leq 10\%$),激光透射率可近似展开为

$$\tau(\nu) = \exp[-\alpha(\nu)] \approx 1 - \alpha(\nu_0 + a \cos \theta) = 1 - \sum_{k=0}^{\infty} H_k \cos(k\theta) \quad (1)$$

式中, $\tau(\nu)$ 为激光透射率函数, $\alpha(\nu)$ 为激光吸收率函数, ν_0 为激光中心频率, a [cm^{-1}] 为调制幅度, $\theta \in [-\pi, \pi]$ 。 H_k 为吸收信号的 k 次谐波信号,其表达式为

$$H_k = \frac{PS(T)XL}{(1 + \delta_{k0})\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \varphi(\nu_0 + a \cos \theta) \cdot \cos k\theta \cdot d\theta, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

式中, δ_{k0} 是符号函数,当 $k = 0$ 时取 1,其余取为 0; X 为待测气体浓度; P 为气体压力, atm; $S(T)$ 为分子吸收谱线的线强度, $\text{cm}^{-2} \text{atm}^{-1}$; L 为测量光程, cm; $\varphi(\nu)$ 为分子吸收谱线线型函数, cm,其满足 $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\nu) d\nu = 1$ 。

在谱线整个频域上对吸收率函数的 0~5 次谐波进行仿真,如图 2 所示。在谱线中心频率处,二次谐波信号幅值最大且具备最高的信噪比,因而常被用来精确测量气体浓度。

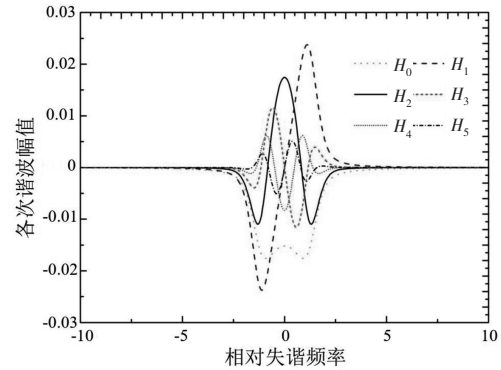


图 2 吸收率函数 0~5 次谐波幅值示意图

Fig. 2 Schematic diagram of 0~5th harmonics amplitude of absorbance

2 谱线分析

在 $7.16 \mu\text{m}$ 波长附近,假定现场光程为 2 m,基于 HITRAN 数据库中 SO_3 、 SO_2 和 H_2O 分子的谱线参数,在低压、常温 ($P = 6 \text{ kPa}$ 、 $T = 296 \text{ K}$) 条件下对 SO_3 (5×10^{-6})、 SO_2 (500×10^{-6}) 和 H_2O (10%) 的吸收率进行仿真,如图 3 所示,选择 $1396.0 - 1397.0 \text{ cm}^{-1}$ 波段作为 SO_3 的测量谱线区域。

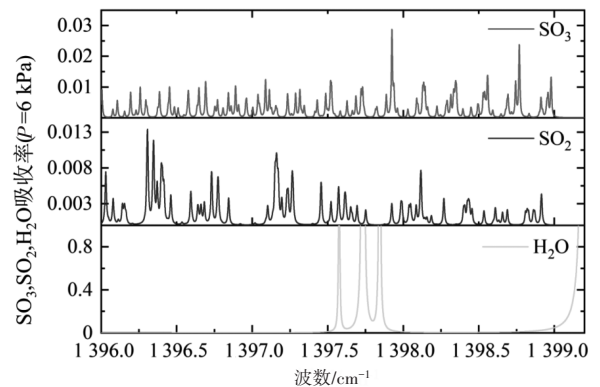


图 3 SO_3 (5×10^{-6})、 SO_2 (500×10^{-6}) 和 H_2O (10%) 的吸收率大小

Fig. 3 Absorbance of SO_3 (5×10^{-6}), SO_2 (500×10^{-6}) and H_2O (10%)

3 系统总体设计

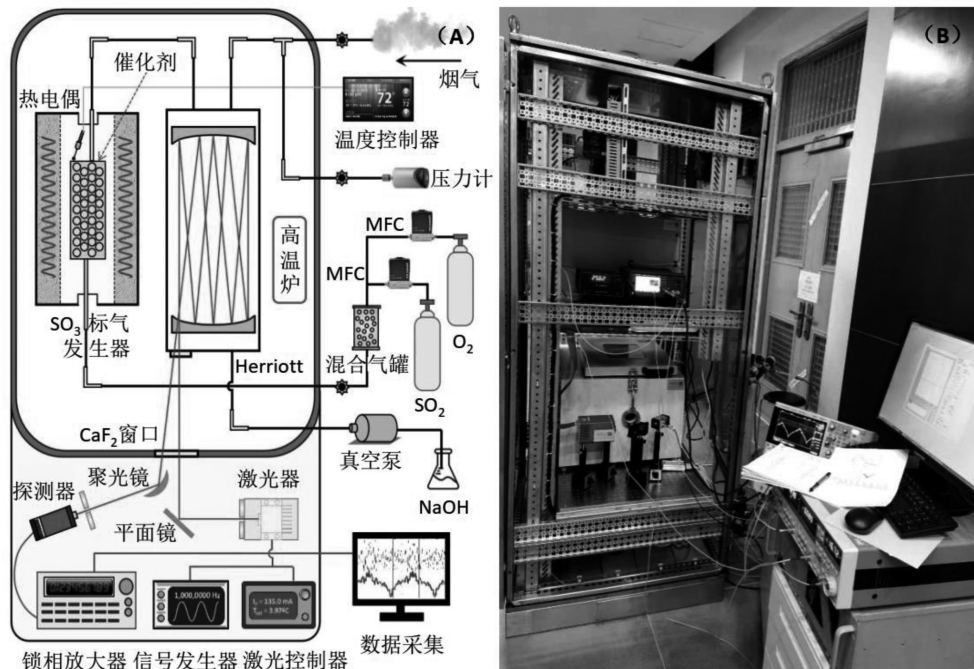
SO_3 检测系统如图 4 所示,集成了 SO_3 标气发生器、光学测量系统和数据采集系统三部分。其中, SO_3 标气发生器和多次反射光学测量气室 (Herriott 池) 布置在高温炉中,通过内部不锈钢管路相连;激光器、反射镜、聚光镜、探测器等光学测量元件均布置在光学平板上,激光器和可见红外激光集成并实现共束。

3.1 SO_3 标气发生器

SO_3 标气发生器采用中温 S101 钒基催化剂,将 SO_2

催化氧化为 SO₃ 气体。通过控制 SO₂ 和 O₂ 的配比制备得到不同浓度的 SO₃ 气体。将 SO₃ 标气发生器温度设置为

773 K, 实验压力为 20-40 kPa, 在该条件下 SO₃ 转化率约为 90%^[15]。



(a) 检测系统框图 (b) 实物照片

图4 基于 QCL-TDLAS 技术的低浓度 SO₃ 检测系统

Fig. 4 Structure diagram and physical diagram of low concentration SO₃ detection system based on QCL-TDLAS

3.2 光学测量系统

光学测量系统由 QCL 激光器、反射镜、聚光镜、光电探测器以及测量气室组成。采用 Herriott 池增大光程, 增强待测气体吸收强度, 从而提高测量灵敏度、降低检测限。Herriott 池的核心构成包括两个曲率半径相同的镀金凹面反射镜和一个耐高温石英管, 两个反射镜同轴对置, 分别安装在石英管的两侧, 通过两块同轴反射镜对入射光进行多次反射, 以达到在增大光程的目的。经多次连续稳定实验测试, 镀金凹面反射镜能在高温条件下长时间稳定工作。

采用 7.16 μm 的 QCL 激光器, 通过激光控制器准确控制温度和电流, 保证激光器发射光谱的准确度和稳定性。信号发生器产生 QCL 激光器所需要的 4 路调制信号, 包括: 1) 触发信号; 2) 低频扫描信号 50 Hz, 调幅 900 mVpp, 相位角 -90°; 3) 高频调制信号 20 kHz, 调幅 80 mVpp, 相位角 -90°; 4) 参考信号。

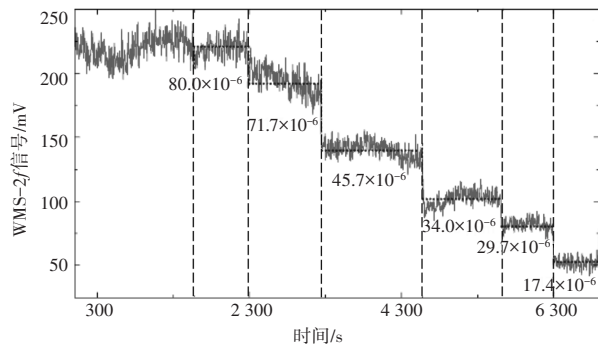
3.3 数据采集系统

数据采集系统采用波长调制算法进行数据分析处理, 在所选择的谱线区域通过锁相检测得到二次谐波信号峰值, 换算得到所测量 SO₃ 浓度数值。

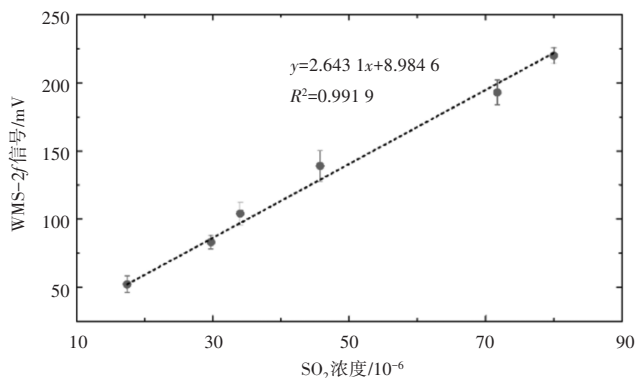
4 测量结果与分析

首先通过 SO₂ 谱线测量, 来验证检测系统的可靠性、准确性。采用 SO₂ (99.6 × 10⁻⁶) 与 N₂ (99.999%) 标气配比得到不同浓度的 SO₂ 气体, 测量不同浓度 SO₂ 气体在压力 30 kPa 和温度 553 K 工况下 7.16 μm 附近的吸收信号和

谐波信号。可以看出, SO₂ 气体浓度与对应的二次谐波信号呈线性关系, 如图 5 所示。



(a) SO₂ 浓度阶梯变化

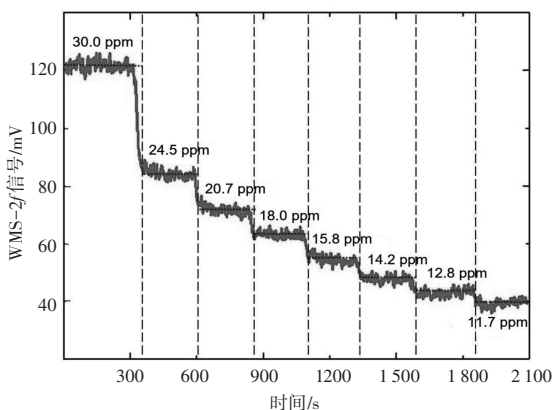
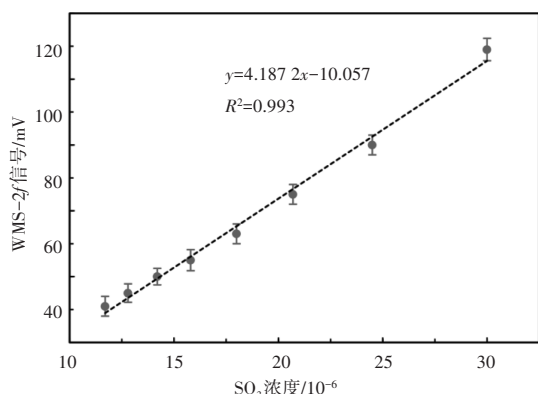


(b) SO₂ 浓度与二次谐波峰值线性拟合关系

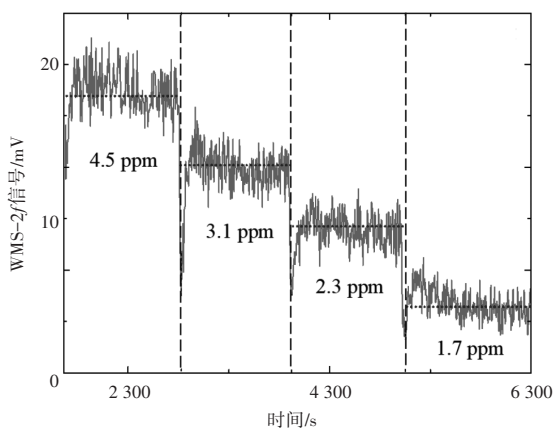
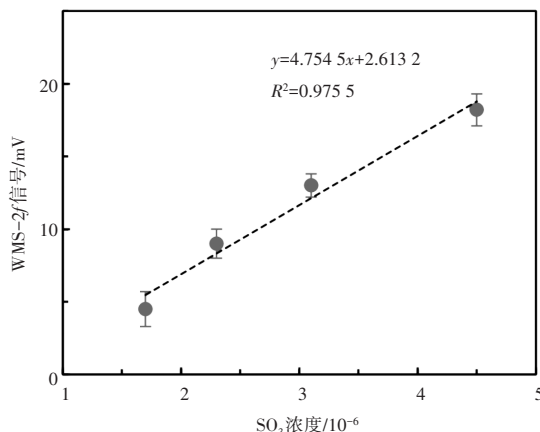
图5 SO₂ 浓度与二次谐波峰值对应关系

Fig. 5 Relationship between SO₂ concentration and WMS-2f signal

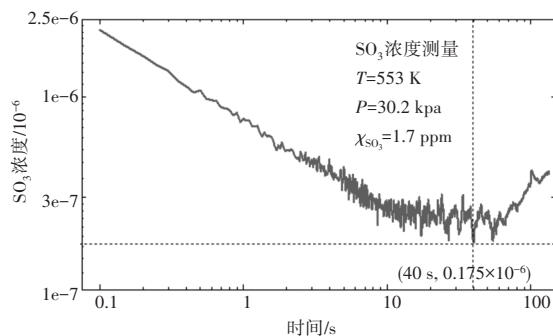
在此基础上,采用 SO_2 制备 SO_3 标气,送入检测系统进行 SO_3 的标定和测量分析。催化剂在 773 K 条件下,采用 $\text{SO}_2(100 \times 10^{-6})$ 、 $\text{O}_2(99.99\%)$ 标气,通过调节流量配比得到不同浓度的 SO_3 气体。用本系统对浓度 $11.7\text{--}30 \times 10^{-6}$ 的 SO_3 进行连续测量,检测系统实验工况为 $P = \sim 30 \text{ kPa}$,高温催化转化炉 $T_1 = 773 \text{ K}$,测量池 $T_2 = 553 \text{ K}$ 。对 SO_3 浓度和二次谐波峰值进行线性拟合,如图 6 所示,两者呈线性对应关系,一致性较好,线性拟合相关度达到 0.993。

(a) SO_3 浓度阶梯变化(b) SO_3 浓度与二次谐波峰值线性拟合关系图 6 SO_3 浓度与二次谐波峰值对应关系Fig. 6 Relationship between SO_3 concentration and WMS-2f signal

用本系统对低浓度 SO_3 进行测量,采用 $\text{SO}_2(9.6 \times 10^{-6})$ 和 $\text{O}_2(99.99\%)$ 标气,通过调节流量配比制备低浓度 SO_3 气体。检测系统实验工况为 $P = 30 \text{ kPa}$,高温催化转化炉 $T_1 = 773 \text{ K}$,测量池 $T_2 = 553 \text{ K}$ 。测量结果如图 7 所示。

(a) 低浓度 SO_3 浓度阶梯变化(b) 低浓度 SO_3 浓度与二次谐波峰值线性拟合关系图 7 低浓度 SO_3 浓度与二次谐波峰值对应关系Fig. 7 Relationship between low concentration SO_3 concentration and WMS-2f signal

为进一步评价系统的 SO_3 检测下限,对其进行了 Allan 方差分析,如图 8 所示,在积分时间约为 40 秒时, SO_3 的检测下限可达到 0.175 ppm 。

图 8 SO_3 检测下限 Allan 方差Fig. 8 Allan analysis of detection limit of SO_3

5 结论

本文提出了一种基于中红外激光吸收光谱的 SO_3 检测系统,该系统采用 $7.16 \mu\text{m}$ QCL 激光器,采用 50 Hz 低频三角波扫描信号和 20 kHz 高频正弦波调制信号对激光控制器进行调制,经调制的激光通过气体测量池后产生 SO_3 吸收信号,采用锁相放大器对吸收信号进行谐波检测,建立二次谐波峰值与 SO_3 气体浓度之间的关系,实现低浓度 SO_3 的测量。在压力 30 kPa、测量池温度 553 K 的实验工况下,实现了 SO_3 浓度的连续测量,线性拟合相关度达到 0.993, SO_3 的检测下限可达到 0.175×10^{-6} 。实验结果表明,该系统能有效避开 SO_2 、 H_2O 等其他气体干扰,适用于燃煤电厂等工业烟气的低浓度 SO_3 测量。

参考文献

- [1] 马亚杰,李东雄,李锦蓉,等. 燃煤电厂烟气 SO_3 生成及控制综述[J]. 科技创新与生产力,2023(1):133-138.
- [2] LI YZ, ZUO WJ, FENG Y P, et al. Mechanism of $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ transformation and reduction in wet flue gas desulfurization systems[J]. Fuel,2022(307):1121862.

(下转第 90 页)