

差分光学吸收光谱 (DOAS) 技术在烟气 监测中的应用研究

郑朝晖, 刘文清, 宋炳超, 陆亦怀, 谢品华, 张玉钧

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境监测研究室, 合肥 230031)

摘 要 本文将差分光学吸收光谱 (Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS) 技术中的浓度反演方法运用到烟气中 NO、NO₂、NH₃ 和 SO₂ 的监测, 利用它们在 200~250 nm 附近具有不同强度吸收的特性, 测量烟气的吸收光谱, 用 DOAS 方法反演出 NO、NO₂、NH₃ 和 SO₂ 分子的浓度, 这种方法消除了烟气中烟尘、水汽和其它成分的影响, 使在线实时测量成为可能, 在实验室内对不同气体分子浓度样气进行了测量和浓度反演, 经过现场对比测量证明这种方法是正确的。

关键词 差分光学吸收光谱 (DOAS); 烟气; 在线监测

中图分类号: O433.5⁺1, X831

文献标识码: A

1 引言

各类燃烧器、工业及商用锅炉的烟气排放造成了严重的空气污染, 对烟气中的有毒有害气体进行监测是环境保护工作的一个重要方面, 是控制污染、治理污染的必要前提。目前, 烟气成分检测手段主要分为电化学方法和光学方法, 一般便携式仪器采用的是电化学方法, 操作方便, 但不能提供完全的在线测量; 能在线测量的仪器大多采用光学方法, 有非分散红外线法、紫外荧光法、分光光度法等, 但仪器造价均很昂贵。

差分吸收光谱方法 (Differential Optical Absorption Spectroscopy) 最早由德国 Heidelberg 大学环境物理研究所的 Ulrich Platt 提出^[1], 主要是利用吸收分子在紫外到可见波段的特征吸收来研究大气层 (平流层, 对流层) 的痕量气体成分 (CH₂O、O₃、NO₂、SO₂、Hg、NH₃ 等), 通过长光程吸收可以测量浓度很低的气体成分, 近来也出现了商用的 DOAS 系统, 专门用于城市、地下通道、工业矿区的 SO₂、NO_x、O₃、CH₄ 等有害气体的监测^[2]。

本文介绍了一种用 DOAS 方法在线测量烟道中主要污染物 NO、NO₂、NH₃ 和 SO₂ 的方法, 是将 DOAS 技术具体应用到烟气的分析测量中, 利用差分光谱计算方法对 NO、NO₂、NH₃ 和 SO₂ 在 200~250 nm 附近的吸收光谱进行浓度反演, 这种分析方法克服了烟气中其它气体成分、烟尘带来的影响, 也去除了光源起伏、光学元件透过率、探测器光谱响应等测量系统带来的影响。文中介绍了 DOAS 的基本测量原理, 描述了烟气测量的在线监测系统、实验过程, 以及数据处理, 给出了几种浓度下的测量结果。采用 DOAS 方法, 将烟道作为一个开放的吸收池, 对气流进行实时的直接测量, 不需对烟气作任何处理 (抽取, 稀释等), 实际上这些处理十分麻烦, 常常影响到测量的精度。另外该方法还可对烟气中的其它成分如烟尘同时进行测量。

2 DOAS 的基本原理

DOAS 应用中, 光通过大气传输, 目标气体在大气中的浓度可由 Beer-Lambert 定律获得:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-L(\sum \sigma_i(\lambda) c_i)] \quad (1)$$

式中 $I_0(\lambda)$ 是光源强度, $I(\lambda)$ 是通过长度为 L 样品池后的光强度, C_i 是第 i 种气体分子的浓度, $\sigma_i(\lambda)$ 是第 i 种气体分子在波长 λ 处的吸收截面, 可以在实验室精确测量。所以, 气体分子的浓度 C_i 可以通过测量 $I_0(\lambda)/I(\lambda)$ 的比值进行计算:

$$c_i = \log(I_0(\lambda)/I(\lambda))/\sigma_i(\lambda)L = D/\sigma_i(\lambda)L. \quad (2)$$

其中 $D = \log(I_0(\lambda)/I(\lambda))$, 称之为气体分子的光学密度.

实际测量时, 由于样品池中存在气体分子, 光源强度 $I_0(\lambda)$ 比较难以确定. 采用差分吸收的方法可解决这一问题. 给定分子的吸收截面由两部分组成:

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_{i0}(\lambda) + \sigma_i(\lambda). \quad (3)$$

式中 $\sigma_{i0}(\lambda)$ 随波长缓慢变化的部分由于烟气颗粒瑞利和米散射引起, $\sigma_i(\lambda)$ 是由于吸收线引起的随波长快速变化部分. 显然, 作为波长函数的快速和缓慢变化的吸收截面与测量的波长间隔和所探测气体分子的带宽有关.

将 (3) 式代入 (1) 式, 我们得到:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-L(\sum \sigma_i(\lambda)c_i)] \cdot \exp[-L(\sum \sigma_{i0}(\lambda)c_i)] \cdot A(\lambda). \quad (4)$$

右边第一项的物理意义是气体分子差分吸收的作用, 第二项的物理意义是由于瑞利和米散射引起的消光也随波长缓慢变化, 光学系统引起与波长有关的透过率慢变化用 $A(\lambda)$ 表示, 通常造成测量光谱的倾斜. 因此, 无差分吸收时的光强 $I'_0(\lambda)$ 定义为:

$$I'_0(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp[-L(\sum \sigma_{i0}(\lambda)c_i)] \cdot A(\lambda). \quad (5)$$

如图 1 所示, 根据气体分子窄吸收线两边的光强度可以确定 $I'_0(\lambda)$:

$$I'_0(\lambda) = I_0(\lambda_1) + [I_0(\lambda_3) - I_0(\lambda_1)] \cdot (\lambda_2 - \lambda_1)/(\lambda_3 - \lambda_1). \quad (6)$$

用相应的差分吸收截面 $\sigma'_i(\lambda)$ 取代方程 (1) 和方程 (2) 中的 $\sigma(\lambda)$, $\sigma'_i(\lambda)$ 可以在实验室精确测量出. 同样, 差分光学密度 D' 为:

$$D' = \log(I'_0(\lambda)/I(\lambda)) = L \sum (\sigma'_i(\lambda)c_i). \quad (7)$$

分别用差分光学密度 D' 和差分吸收截面 $\sigma'_i(\lambda)$ 代替方程 (1) 中的 D 和 $\sigma_i(\lambda)$, 就可以计算气体分子的浓度. 实际测量中, 应该考虑测量 D' 时光谱仪的分辨率, 如果分辨率较低, 则 $\sigma_i(\lambda)$ 的值小于高分辨光谱仪测量的值.

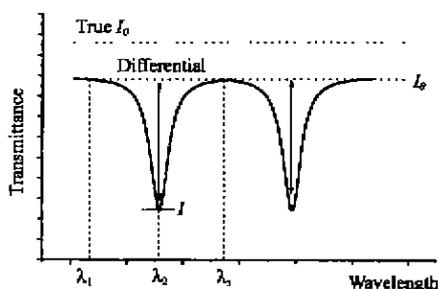


图 1 差分光学的原理示意图

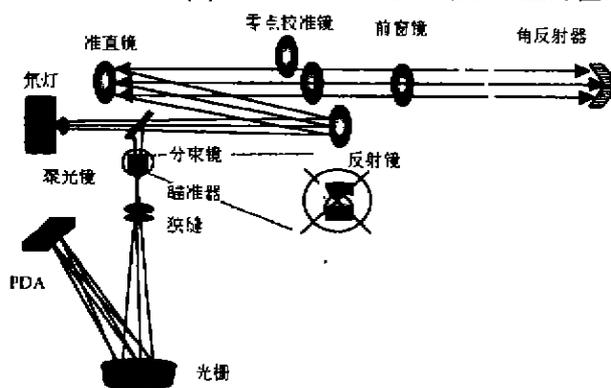


图 2 光学测量原理图

3 测量原理

烟道气体在线监测仪是集光学、光谱学、现代电子技术和计算机技术于一体的高新技术产品. 采用美国环境保护组织 (USEPA) 推荐的紫外差分吸收光谱法, 实现了对烟道排放气体中 SO_2 、 NO 、 NO_2 和 NH_3 的在线实时自动监测. 不同气体分子对光的特征吸收是不一样的, SO_2 、 NO 、 NO_2 和 NH_3 都有各自的特征吸

收光谱, 利用 SO_2 、 NO 、 NO_2 和 NH_3 在 200 nm 附近的特征吸收光谱, 通过 DOAS 的反演算法可以计算出上述烟气中 4 种污染气体的浓度。

我们研制的测量烟道污染气体在线监测仪, 其前端部分直接插入烟道中, 对烟气直接进行光谱采样, 其实时性和真实性要好于抽取试样烟气在线测量仪, 其光学原理如图 2 所示, 氙灯发出的光经过透镜准直, 通往望远镜系统送入采样管, 经过烟气吸收由前端角反射器返回, 再次通过烟气, 经过两次吸收后的光, 由分束镜和准直镜汇聚于光谱仪狭缝, 送入光谱仪由凹面光栅分光, 成像在 PDA(二极管阵列探测器) 表面, 光栅焦距 150 mm, 刻线数 1400 线/mm, 光谱仪的光谱分辨率 0.7 nm, 探测器 PDA 选用 HAMAMATSU 公司出品的 C5964. 芯片的光谱响应范围 200~1000 nm, 有 512 个像元, 成像范围 55 nm. PDA 接收到的信号, 经过前置放大和信号采集电路送入计算机, 按照特定的程序分析计算所测光谱中不同污染气体的浓度。

4 DOAS 反演算法

我们以 SO_2 为例介绍 DOAS 的反演算法, 由于 SO_2 在 215 nm 的紫外光谱区吸收较强, 我们选取 205~235 nm 波段 SO_2 的几个吸收峰计算所测量的 SO_2 浓度。图 3 中左图是 SO_2 浓度为 190 ppm 的光学密度和 5 次多项拟合曲线, 右图是去除慢变化后的差分光学密度图。在线检测仪测量的吸收光谱, A 曲线是氙灯光强被样品池中 SO_2 吸收后的光谱经过公式 (2) 计算出的。曲线 B 是曲线 A 的 5 阶多项式拟合, 反映了烟气粒子引起的瑞利和米散射, 造成消光随波长缓慢变化和光学系统引起与波长有关的透过率缓慢变化。因此, 测量的原始光谱除以拟合光谱后可以得到 SO_2 的差分吸收光谱特征, 如曲线 C 所示, 为差分光学密度。利用差分吸收截面同曲线 C 拟合, 就可计算出曲线 C 的浓度。

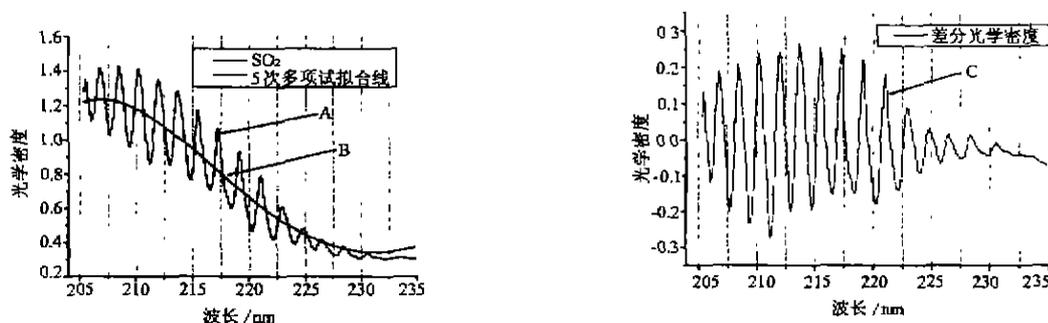


图 3 SO_2 的差分光学密度的转换

在实际光谱测量中, 采集的信号首先进行预处理, 包括信号的获取、标准吸收截面的处理、光谱数据的重采样、去除慢变化等, 但烟气成分非常复杂, 而且是多种气体对光的共同吸收, 我们采用分段光谱处理的方法, 分别求出不同气体的浓度。图 4 所示的是 SO_2 、 NO 和 NH_3 气体对光吸收的光学密度曲线, 其中在 220~230 nm 波段 SO_2 和 NO 具有明显吸收结构, 利用多元线性拟合算法通过解公式 (8), 可以同时得到 SO_2 、 NO 吸收系数, 根据吸收系数分别计算出 SO_2 、 NO 的浓度:

$$\begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} \\ 1 & x_{21} & x_{22} \\ \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{m1} & x_{m2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_0 \\ u_1 \\ u_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_m \end{bmatrix} \quad (8)$$

其中 x_{i1} 为 SO_2 的标准吸收截面, x_{i2} 为 NO 的标准吸收截面, y_i 为实测吸收系数, 矩阵的解 u_1 为 SO_2 吸收系数, u_2 为 NO 吸收系数。多元线性拟合等处理以后应用公式 (9) 和 (10) 计算出 SO_2 和 NO 的浓度为:

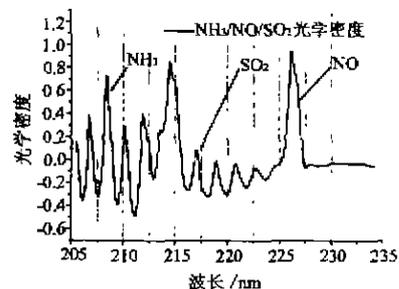


图 4 NH_3 、 SO_2 和 NO 的光学密度

$$N_{\text{SO}_2} = \frac{1}{2L} \times \frac{[\alpha(\lambda_0) - \alpha(\lambda)]}{\Delta\sigma(\lambda)} = \frac{U_1}{2L}, \quad (9)$$

$$N_{\text{NO}} = \frac{1}{2L} \times \frac{[\alpha(\lambda_0) - \alpha(\lambda)]}{\Delta\sigma(\lambda)} = \frac{U_2}{2L}. \quad (10)$$

式中 N_{SO_2} 和 N_{NO} 分别是 SO_2 和 NO 浓度, 单位为分子数/ m^3 , L 为光程, $\alpha(\lambda)$ 为吸收系数, $\sigma(\lambda)$ 为标准吸收截面。

实际测量中烟道温度很高, 对标准状态下的浓度需要通过公式 (11) 计算校正, 如 SO_2 在波长 220~228 nm, 压力为一个大气压时:

$$C_{\text{comp}} = F_{\text{line}} \left(\frac{C_{\text{app}}}{F_{\text{temp}}(T)} \right) \cdot \frac{C_{\text{app}}}{F_{\text{temp}}(T)}. \quad (11)$$

C_{app} 为我们计算出的浓度, C_{comp} 为修正后的浓度, $F_{\text{temp}}(T)$ 为温度校正系数, T 为测量的烟气温度, F_{line} 为线性校正系数。温度校正系数为:

$$F_{\text{temp}}(T) = 5.612 - 5.517 \times \epsilon^{-(52858/T)}. \quad (12)$$

T 为测量的烟气温度。线性校正系数为:

$$F_{\text{line}}(C_{\text{app}}) = 1 + (1.255 \times 10^{-4}) \cdot C_{\text{app}} + (1.788 \times 10^{-7}) \cdot C_{\text{app}}^2 + (9.453 \times 10^{11}) \cdot C_{\text{app}}^3. \quad (13)$$

其中系数为实验室实际测得。

5 实际测量结果和结论

我们应用 DOAS 技术研制的 YDZX-01 烟道气体在线监测仪主要由插入式气体采样管、前端控制和信号检测系统 (机械转动、脉冲式氙灯电源、数据处理等)、吹扫压缩空气产生系统、远程控制工控终端等四部分组成。

YDZX-01 烟道气体在线监测系统构成如图 5 所示, 主要由烟气光谱采样管 1、安装法兰盘 2、光源/光谱采集系统 3、现场工业控机 4、远程控制终端 5、送气管 6、压缩空气产生系统 7、数据传输系统 8、远程数据传输和控制系统 9、现场控制系统 10 组成。

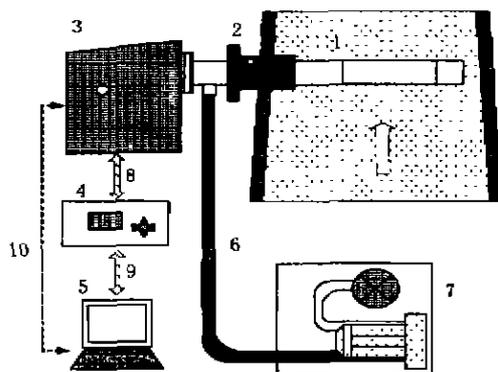


图 5 烟道气体在线监测系统构成

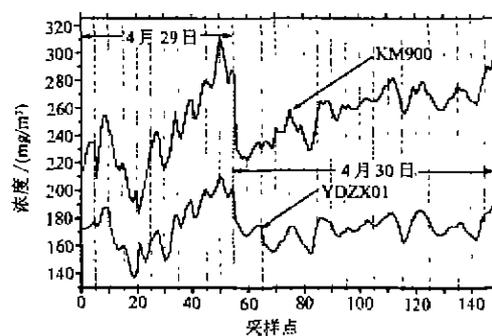


图 6 现场对比测量数据

图 6 是该仪器在铜陵磷氨厂自备电厂, 2 台 20 吨锅炉的烟道上实际测量得到的, SO_2 浓度为 170~200 mg/m^3 , NO 浓度 ~35.66 mg/m^3 , 现场温度: 90~110 $^{\circ}\text{C}$ 。我们将 YDZX01 和英国 KM900 的化学仪器进行了对比实验, 对比测量了两天, 每小时记录 15 次测量数据, 从测量结果可以看出两者对于浓度变化一致性很好, 说明测量结果的真实性。但随着测量时间的加长, 从数据上看电化学仪器的测量浓度在增加, 我们仪器很稳定, 说明电化学仪器不能用于连续在线监测, 因为电化学传感器被污染。

6 结 论

本文介绍了差分光学吸收光谱(DOAS)技术在烟道污染气体浓度监测中的应用研究, DOAS测量方法为气体分子的连续在线检测提供了实用的技术手段。烟道中的其它气体成份可以通过其不同的特征吸收波段来区分, 而光源强度随时间的慢变化可以通过差分吸收比对来消除, 从而可以尽可能提高测量准确度。所测量气体的差分吸收截面可以通过实验室测量得到, 现场工作时不再需要校准标准气体。仪器的测量误差可以通过计算软件从数学上进行校正。通过现场对比测量, 我们的测量系统可以满足在线测量要求。

参 考 文 献

- 1 Ahmed S M, Kumar V. Quantitative photoabsorption and fluorescence spectroscopy of SO₂ at 188~231 and 278.7~320 nm [J]. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1992, 47(5): 359~373
- 2 Grant W B, Kagann R H, McClenny W A. Optical remote measurement of toxic gases [J]. *J. Air & Waste*, 1992, 42(1): 18~30
- 3 Evangelisti F, Baroncelli A, Bonasoni P *et al.* Differential optical absorption spectrometer for measurement of tropospheric pollutants [J]. 1995, 34(15): 2737~2747
- 4 Platt U, Perner D. Measurements of atmospheric trace gases by long path differential UV/visible absorption spectroscopy [M]. *Pringler Ser. Opt. Sci.*, 1983, 39: 95~105

Measurement of Flue Gas with Differential Optical Absorption Spectroscopy

(Zheng Zhaohui, Liu Wenqing, Song Bingchao

Lu Yihuai, Xie Pinhua, Zhang Yujun

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract Concentration measurement of flue gas was studied with differential optical absorption spectroscopy (DOAS) in this paper. The system consisted of a broadband xenon lamp, a rotating dispersive grating and a PDA tube as a detector. The analyses of the experimental data indicated that the gases concentration of flue can be accurately measured with this method. Other gas components in flue can also be measured from their different absorption spectra. The slow variations in the spectral intensity of the light source or in the transmission of the optical system can be eliminated.

Key words differential optical absorption spectroscopy; concentration of flue; on-line measurement

郑朝晖 (1968,5-), 男, 2000年4月在中国科学院安徽光机所获得硕士学位, 主要从事光谱法分析污染物的含量。几年来, 已有数篇论文在《光子学报》、《光电子·激光》、《电子技术应用》等杂志上发表, 并有多项实用新型专利, 获中国科学院大恒光学奖学金优秀奖, 获安徽省省级科技成果奖两项。