

TDLAS 直接吸收法和波长调制法在线测量 CO₂ 的比较

卢伟业¹, 朱晓睿^{2,3}, 李越胜¹, 姚顺春^{2,3,4*}, 卢志民^{2,3,4}, 曲艺¹, 饶雨舟^{2,3}, 李峥辉²

- (1. 广东省特种设备检测研究院顺德检测院, 广东 佛山 528300;
2. 华南理工大学 电力学院, 广东 广州 510640;
3. 广东省能源高效清洁利用重点实验室, 广东 广州 510640;
4. 广东省能源高效低污染转化工程技术研究中心, 广东 广州 510640)

摘要: 据统计, 2015 年我国消耗了 39.65 亿吨煤炭, 而其中发电及热力供应占据了煤炭消耗总量的 46.38%。发电及热力供应行业排放的 CO₂ 占据了我国温室气体排放量的很大比例, 因此对于燃煤电厂 CO₂ 气体排放的实时监测是非常重要的。利用测量精度高、响应迅速、非接触测量的可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术对 CO₂ 浓度检测。选用了中心波长在 1580nm 的分布式反馈激光器作为光源, 参考电厂尾部烟气 CO₂ 浓度配置实验气体, 分别使用直接吸收和波长调制方法对 CO₂ 浓度进行反演。对比研究表明, 直接吸收和波长调制法重复测量的相对标准偏差分别为 0.94% 和 0.22%, 最大相对误差分别为 2.64% 和 1.65%, 检测限分别为 0.0136% 和 0.0014%。波长调制法比直接吸收法在测量性能指标上更具优势, 但由于波长调制法在现场应用时受定标方式的影响很大, 且谐波线宽会受到压力、温度等参数变化的干扰, 而直接吸收法无需标定, 且测量精度足以满足电厂 CO₂ 在线监测的需求。因此在电厂锅炉烟气等高浓度 CO₂ 的测量中, 直接吸收法是更好的选择。

关键词: TDLAS; CO₂ 监测; 直接吸收; 波长调制

中图分类号: O443.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201847.0717002

Comparison of direct absorption and wavelength modulation methods for online measurement of CO₂ by TDLAS

Lu Weiye¹, Zhu Xiaorui^{2,3}, Li Yueheng¹, Yao Shunchun^{2,3,4*}, Lu Zhimin^{2,3,4}, Qu Yi¹,
Rao Yuzhou^{2,3}, Li Zhenghui²

- (1. Shunde Inspection Institute of Special Equipment Inspection and Research Institute of Guangdong Province, Foshan 528300, China;
2. School of Electric Power, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
3. Guangdong Province Key Laboratory of Efficient and Clean Energy Utilization, Guangzhou 510640, China;
4. Guangdong Province Engineering Research Center of High Efficient and Low Pollution Energy Conversion, Guangzhou 510640, China)

Abstract: According to the statistics, 39.65 billion tons of coal has been consumed up from China in 2015. Obviously, CO₂ emission from power generation and thermal supply industry segment contributes a

收稿日期: 2018-02-08; 修订日期: 2018-03-03

基金项目: 广东省质量技术监督局科技计划(2016ZT01); “广东特支计划”科技青年拔尖人才(2014TQ01N334);
广州市珠江科技新星专项(2014J2200054)

作者简介: 卢伟业(1987-), 男, 工程师, 硕士, 主要从事特种设备检验安全节能及碳排放核查监测技术方面的研究。

Email: 247838986@qq.com

通讯作者: 姚顺春(1983-), 男, 副教授, 博士生导师, 博士, 主要从事燃烧诊断与排放监测技术方面的研究。Email: epscyao@scut.edu.cn

large part to global warming. Therefore, it is of great importance for online monitoring of CO₂ emissions from coal-fired power plants. The CO₂ concentration was measured by tunable semiconductor laser absorption spectrum (TDLAS), which had the benefits of high accuracy, rapid response, non-contact, etc. In order to prevent interference from absorption of other gases, a distributed feedback laser with a center wavelength of 1 580 nm was chosen as the light source. Simulated flue gas was made referring to the concentration of CO₂ in the flue gas of the power plant. The direct absorption (DA) and wavelength modulation(WM) methods were used to measure the CO₂ concentration. The results show that the relative standard deviation (RSD) for DA and WM are 0.94% and 0.22%, while the maximum relative errors and detection limits for DA and WM are 2.64% and 1.65%, 0.013 6% and 0.001 4%. It is found that WM is better than DA in measurement qualities. But the WM method is influenced by the calibration method in field application and the line width is interfered by the fluctuations of the parameters such as pressure and temperature, resulting in reduced long-term stability. In the case of the DA method, the concentration can be calculated directly by measuring the absorbance, line strength and pressure without calibration. It has a high signal-to-noise ratio for the measurement of gas with high concentration. Meanwhile, the measurement accuracy is high enough to meet the requirement for CO₂ online measurement in power plants. Therefore, the DA method is a better choice for the CO₂ measurement in the flue gas of power plant boiler.

Key words: TDLAS; CO₂ monitoring; direct absorption; wavelength modulation

0 引言

碳排放是关于温室气体排放的简称。我国人均碳排放量已经超过欧盟,并且总体排放量也高于美国,其中 CO₂ 的排放量占全球排放总量的近 30%^[1]。因此无论从国际社会的巨大政治压力来说,还是从我国严峻的环境现状考虑,碳减排都是当务之急。大型排放源(如燃烧化石燃料的发电厂)是碳减排的重要目标。目前燃煤电厂烟气排放检测的主要对象为 SO₂ 和 NO_x 等对环境产生直接污染的气体^[2-3],对 CO₂ 等温室气体的排放尚未强制要求进行连续在线监测。

目前常用的傅氏转换红外光谱技术在测量分辨率和测量对象数量都不如同为吸收光谱的可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)技术^[4]。相比之下,TDLAS 技术由于窄线宽扫描而对特征气体具有更好的选择性,可以实现高温、高粉尘、强腐蚀性等工业现场环境下的 CO₂ 在线检测,因而能够适用于燃煤发电企业的碳排放监测。目前 TDLAS 已被应用于大气碳排放的总体监测^[5-6],但在燃煤电厂等固定源的碳排放连续在线监测领域尚未有系统研究。波长调制(WM)技术和直接吸收(DA)法是 TDLAS 的两

种应用比较广泛的信号处理方法。波长调制技术的应用始于 1981 年,McMaster 大学的 Reid 和 Labrie 将波长调制技术应用于可调谐半导体激光吸收光谱技术中,结果显示谐波检测技术适用于痕量气体检测^[7]。历经数十年,TDLAS-WM 已发展为一种全面而成熟的检测技术。瑞典 Umeå 大学的 AXNER 等人利用 TDLAS-WM,在 4 989.6~4 990.6 cm⁻¹ 的范围内测量微生物生长过程中释放的 CO₂ 浓度^[8];中国科学院安徽光学精密机械研究所的张志荣等对 1 578 nm-H₂S 和 1 747 nm-HCl 混合气体进行多频正弦调制监测,结果发现多频正弦法的信噪比和抗干扰能力均有所提高^[9];装备学院的周鑫在对波数为 7 185.6 cm⁻¹ 的水蒸气谱线的测量实验中,采用谐波小波方法作为数据解调的手段,对 WM 技术产生的信号进行处理,提取并获得了高质量的 2f 信号^[10]。由于高频信号的调制,锁相二次及更高阶的谐波输出信号从本质上是无背景、无需确定基线的,这是波长调制的一大优势。与波长调制技术的测量对象是谱线线型的相对变化不同,直接吸收法测量的是直接吸收后气体特征谱线的相对强弱。相比于波长调制技术,直接吸收法在免标定测量方面具有极大的

发展前景,并且省略了硬件上对于锁相放大和相敏检测的需求。关于使用直接吸收法测量 CO₂,国内外学者已经做了众多研究。例如,德国物理技术研究院 Nwaboh 等人使用 2 μm 附近波长的激光进行直接吸收的可测量浓度范围为 0.03%~6%,测量限为 2.2 μmol/mol,数据重复性为 ±1%^[11];华南理工大学朱晓睿等人使用直接吸收法对 1 580 nm-CO₂ 进行在线监测,并提出纯 N₂ 线拟合法,优化后得到最大相对误差为 2.64%,均方值为 1.69%^[12]。由于直接吸收法免除了气体浓度标定过程,因此当被测气体浓度较高时,直接吸收式系统的操作会更为简便。

总体而言,直接吸收法和波长调制技术互有优缺点,有着各自的适用范围。文中分别利用这两种方法对模拟电厂烟气中的 CO₂ 浓度进行快速测量,对比分析其在高浓度 CO₂ 检测中的适用性,从而为下一步开发燃煤电厂 CO₂ 排放在线监测技术和设备提供依据。

1 基本测量原理

1.1 直接吸收光谱

TDLAS 的基本定理是 Beer-Lambert 方程。当一束光穿过光程为 $L(\text{cm})$ 的标准气体池时,其透射光强和入射光强的比值可描述为:

$$\left(\frac{I_t}{I_0}\right)_v = \exp[-k_v L] \quad (1)$$

式中: k_v 是光谱吸收系数, cm^{-1} ; $k_v L$ 称为光谱吸光度 α_v , 则

$$\alpha_v \equiv -\ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = k_v L = P x S_v(T) \varphi_v L \quad (2)$$

式中: P 为压力, atm ($1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$); x 为浓度,无量纲; $S(T)$ 为线强, $\text{cm}^{-2}/\text{atm}$, 是温度的函数, 可以表示为:

$$S(T) = S(T_0) \times \left(\frac{Q(T_0)}{Q(T)}\right) \times \left(\frac{T_0}{T}\right) \times \exp\left[-\frac{hcE''}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \times \left[\frac{1 - \exp(-hc\nu_0/k_B T)}{1 - \exp(-hc\nu_0/k_B T_0)}\right] \quad (3)$$

式中: h 为普朗克常数, J/s ; c 是光速, cm/s ; k_B 为玻耳兹曼常数, J/K ; T_0 为参考温度 (通常为 296 K), K ; ν_0 为线中心频率, cm^{-1} ; E'' 为低跃迁态能量, cm^{-1} 。CO₂ 的内部分割函数 $Q(T)$ 取自 HITRAN(数据库), 可通过多项式拟合得到近似值:

$$Q(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (4)$$

式中:系数 a, b, c, d 的取值随气体和 T 的改变而改变, 可以从 HITRAN 数据库中查取。

由于公式(2)中归一化线型函数 φ_v 满足 $\int \varphi_v dv \equiv 1$, 因此积分吸光度可以表示为:

$$A_i = \int \alpha_v dv = P x S_i(T) L \quad (5)$$

则待测气体的浓度值 X 可表示为:

$$X = \frac{\int \alpha_v dv}{PS_i(T)L} \quad (6)$$

1.2 波长调制技术

由于大部分背景噪声具有低频段强度大且随频率升高而逐渐降低的特点, 因此采用波长调制与 TDLAS 技术相结合的方法, 在低频激光扫过特征谱线内附加 kHz 范围的高频波进行调制, 可以有效地抑制背景噪声, 极大地提高检测灵敏度。此外, 由于谐波信号随着谐波次数的增加而迅速衰减, 且偶数次谐波信号在谱线中心位置的幅值最大, 因此二次谐波信号的使用较为广泛。根据激光透射率傅里叶系数的二次谐波表达式, 从锁相放大器中得到的二次谐波信号峰值为^[13]:

$$P_{2f} \propto \frac{I_0 L P S(T) X}{\pi \Delta \nu_c} \left\{ \frac{2}{m^2} \left[\frac{2+m^2}{(1+m^2)^{1/2}} - 2 \right] \right\} \quad (7)$$

式中: m 为调制系数; $\Delta \nu_c$ 为谐波线宽。从该式可见, 在光程、压力等参数相同的情况下, 二次谐波信号峰值与气体浓度成正比。

2 实验方法

2.1 谱线选择

查阅 HITRAN 数据库^[14]可知, 二氧化碳在 1 580 nm 附近有两个强度量级达到 10^{-23} 的吸收峰。图 1 给出了数据库中 CO₂、H₂O、NO 在 1 579.7~1 580.7 nm 之间的吸收光谱。燃煤电厂烟气中含有的 N₂、SO₂ 和 NO₂ 在 1 580 nm 附近波段内并无吸收峰, 在 1 580 nm 附近烟气中的其他气体如 H₂O、NO、O₂ 线强度量级最大为 10^{-26} , 强度量级相差较远, 说明这个波段可以避免上述谱线的干扰, 是测量烟气 CO₂ 的理想波段。再者, DFB 激光器能在 1 nm 扫描范围内获取两个吸收峰从而能够进行时域频域转换, 故选用中心波长为 1 580 nm 的 DFB 激光器作为此研究的激光光源。

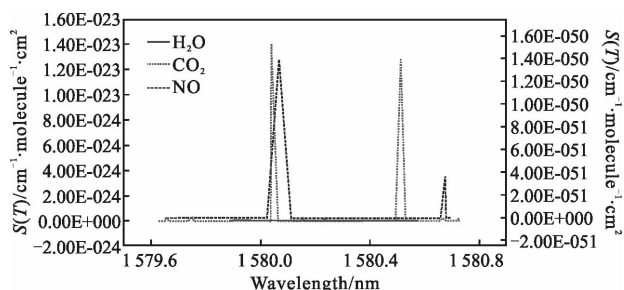


图 1 CO₂、H₂O、NO 在 1580 nm 附近范围的吸收谱线

Fig.1 Absorption lines of CO₂, H₂O and NO nearby 1580 nm

2.2 实验装置

实验装置简图如图 2 所示，主要分为气体配制部分和激光控制测量部分。在气体配置方面，纯 CO₂ 和 N₂ 分别经过两个流量阀调节流量后配制出不同浓度的 CO₂ 气体预混后进入赫里奥特池。在激光控制方面，控制器的温度控制可将激光器温度控制在 35℃左右通用温度范围内，电流控制为激光器提供高达 2 A 的工作电流，其输出波长与扫描电流一一对应，波长的温度调谐与电流调谐分别为 0.413 cm⁻¹/℃ 和 0.049 cm⁻¹/℃。激光器发出的激光经控制器调整后射入气体池，经过多次反射后打在收光面积为 3.1 mm² 的光电探测器并转换，再通过前置放大器放大后返回激光控制器，直接吸收和二次谐波谱线等信息可在计算机上的控制器软件中读取。

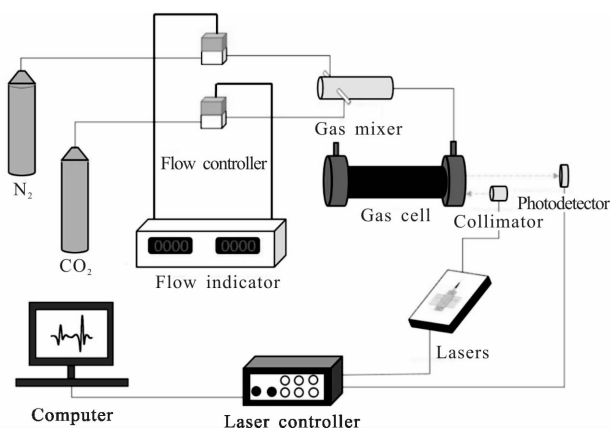


图 2 实验装置

Fig.2 Experimental setup

在 25℃室温下，配置 CO₂ 浓度分别为 10%、12%、14%、16%、18%、20% 的六组模拟烟气，总流量为 200 mL/min，压力为 1 atm。激光方面，通过软件将扫描电流设置为 30~120 mA，对每扫描 40 次得到的

结果进行平均，以减少噪声干扰，对应测量响应时间为 8 s。直接吸收法与波长调制技术的实验装置大致相同，两者区别在于波长调制技术中，激光经过探测器转化为电信号后，还需要经过谐波调制和锁相放大，这两个功能都被集成到激光控制器中。在波长调制技术中，信号发生器所产生的 50 Hz 的锯齿波信号和锁相放大器产生的 31.2 kHz 的正弦波信号叠加在一起，随后信号通过激光控制器加载在激光器上，以此来共同实现激光谐波调制。

3 结果与讨论

3.1 直接吸收测量结果

由于在测量中并没有直接得到扫描过程中波长随时间的变化情况，因此在浓度计算前要将其从时域转化为频域。文中采取的方法是通过将扫描过程中得到的两个吸收峰对应的扫描点位置与数据库内两个峰对应谱线波长进行对比，从而建立气体吸收谱线波长与扫描点之间对应关系，即时域和频域的对对应关系。对得到的吸收谱线扫描点位置与实际波长的关系进行拟合，可以得到吸收信号在频域上的分布，进行后续的谱线拟合与计算。在每次实验前，吸收池中会被充入高纯 N₂，并记录下纯 N₂ 的光谱数据作为原始基线。现场应用时，可通过光纤分束把部分光引入纯 N₂ 中以获取实时基线。获得不同浓度的 CO₂ 谱线数据后，通过将纯 N₂ 线拟合得到基线 I₀，与 CO₂ 谱线强度 I₁ 作比、取对数，得到光谱吸收率 ln(I₁/I₀)。根据公式(2)，计算光谱吸收率在全波数域上的积分后，对光谱吸收率-波数曲线进行洛伦兹线性拟合再将实验参数压力 P、通过公式(3)算得的线强 S(T)、光程长 L 代入公式(6)即可算出浓度值 X。

采用中心波长为 1580 nm 的激光器扫描得到纯 N₂ 线与各浓度 CO₂ 吸收谱线如图 3 所示。由于电流调谐存在不稳定性，随着扫描电流的增大，各浓度吸收线存在偏移现象。为了修正这种偏移所带来的计算误差，将纯 N₂ 线与 CO₂ 谱线的无吸收部分建立对应关系并进行九项式拟合，从而使得修正后的纯 N₂ 线更加接近 CO₂ 吸收线的无吸收部分，如图 4 所示。通过纯 N₂ 线拟合法反演的浓度见表 1，最大绝对误差为 0.38%，均方值为 0.017%。在采用直接吸收法测量大浓度 CO₂ 的过程中，检测限达到 0.0136%，系统的相对标准偏差为 0.94%。

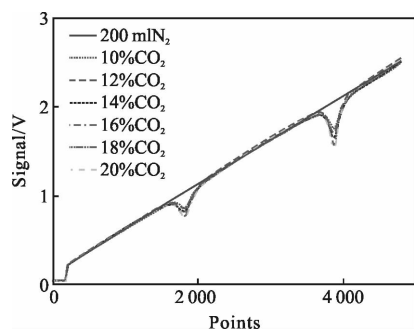


图 3 1.580 nm 激光器所测纯 N₂ 与不同浓度 CO₂ 时吸收谱线的电压输出信号

Fig.3 Output voltage signal of the absorption lines under pure N₂ and various concentrations of CO₂ using the 1.580 nm laser

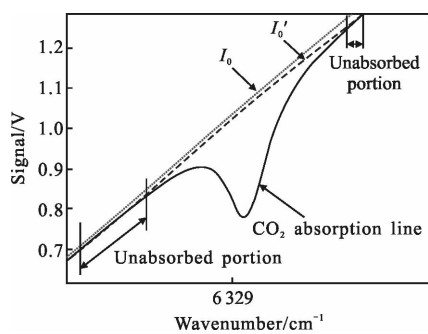


图 4 纯 N₂ 线拟合基线

Fig.4 Pure N₂ line to fit baseline

表 1 直接吸收法测量结果

Tab.1 Results of direct absorption

Serial number	True concentration	Measured concentration	Absolute error	Relative error
1	0.10	0.101	0.000 5	0.55%
2	0.12	0.122	0.002 7	2.32%
3	0.14	0.143	0.003 7	2.64%
4	0.16	0.161	0.001 2	0.78%
5	0.18	0.179	-0.000 3	-0.17%
6	0.20	0.197	-0.002 9	-1.42%

3.2 波长调制测量结果

根据公式(7),二次谐波峰值信号与气体浓度成正比,当其他参数相同,浓度范围较小的情况下,可近似认为二次谐波峰值与气体浓度为线性关系。测量中采用 50 Hz 的扫描频率与 31.2 kHz 的调制频率,调整调制电流 I_{mod} 为 15 mA,使得二次谐波峰值

处于稳定状态。实验操作与直接吸收实验相同,依次对六个浓度的样品进行了测量。由于波形受到噪声影响,考虑采用多次采样平均法(40次)和三点均值滤波法^[15]以消除这种影响。以点 n 为中心,同时取前后两点,将三点函数值做平均,即

$$f(n)=[f(n-1)+f(n)+f(n+1)]/3 \quad (8)$$

经过多次平均与均值滤波后各浓度的二次谐波信号,以及二次谐波峰值与设定浓度之间的关系分别如图 5 和图 6 所示。

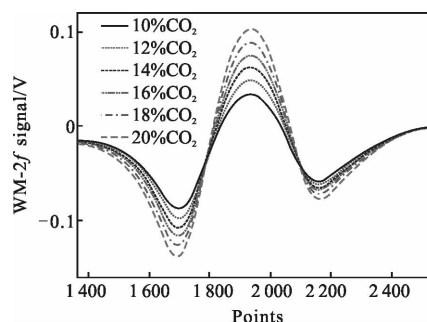


图 5 不同 CO₂ 浓度时的二次谐波信号

Fig.5 Second harmonic signals of different CO₂ concentrations

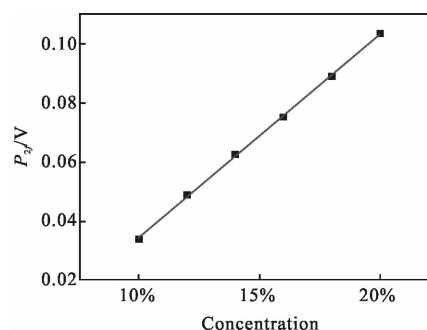


图 6 二次谐波峰值与浓度的关系

Fig.6 Relationship between the second harmonic peaks and concentrations

图 6 所示的二次谐波峰值信号与气体浓度之间呈现良好的线性关系, Y 表示二次谐波峰值(V), X 表示浓度,其拟合系数 $R=0.999$ 。在计算时将二次谐波峰值数据代入关系式,就可以直接从测量结果中计算出其余样品的气体浓度。波长调制法反演浓度结果如表 2 所示,从表可以看出,最大绝对误差为 0.33%,相对标准偏差为 0.22%。

图 7 是两种方法测量的 CO₂ 浓度与实际配置浓度的比较。其中组 2、3、4 中波长调制技术占优,其余三组则是直接吸收法效果更好。结果表明,在测量对象为高浓度 CO₂ 时,波长调制技术相对于直接吸收

表 2 波长调制法测量结果

Tab.2 Results of wavelength modulation

Serial number	Peak value/V	True concentration	Measured concentration	Absolute error	Relative error
1	0.034	0.10	0.098	-0.001 2	-1.17%
2	0.049	0.12	0.121	0.000 8	0.69%
3	0.064	0.14	0.142	0.002 3	1.65%
4	0.075	0.16	0.159	-0.000 9	-0.53%
5	0.088	0.18	0.178	-0.002 3	-1.28%
6	0.106	0.20	0.203	0.003 3	1.65%

法在精度上的优势并不明显。

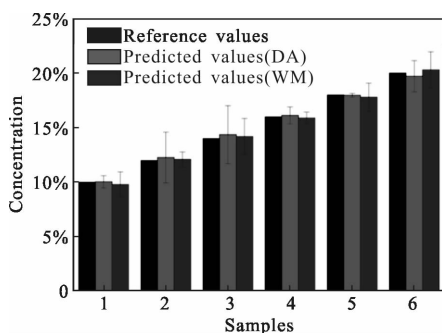


图 7 两种方法对 CO₂ 测量结果的比较

Fig.7 Comparison of measurement results of CO₂ by use of the proposed two methods

4 结论

文中运用了 TDLAS-DA 和 TDLAS-WM 两种方法对 10%~20% 的高浓度 CO₂ 气体进行测量,并从绝对误差、检测限及相对标准偏差等方面对两种方法的优劣进行比较,并得出如下结论:在应用于燃煤电厂烟气中高浓度 CO₂ 的测量时,直接吸收法在免标定和免受现场测量环境干扰方面具有更大优势,其检测限也完全能满足 CO₂ 测量的需要。

参考文献:

[1] Ji J P, Ma X M. Tructural decomposition analysis of the increase in China's greenhouse gas emissions [J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(12): 2076-2082.

[2] Thoma E D, Shores R C, Isakov V, et al. Characterization of near-road pollutant gradients using path-integrated optical remote sensing[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2008, 58(7): 879-890.

[3] Durbin T D, Sauer C G, Pisano J T, et al. Impact of engine lubricant properties on regulated gaseous emissions of 2000-2001 model-year gasoline vehicles [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2004, 54(3): 258-268.

[4] Eng R S, Butler J F, Linden K J, et al. Tunable diode laser spectroscopy: an invited review [J]. *Optical Engineering*, 1980, 19(6): 945-960.

[5] He Ying, Zhang Yujun, Kan Ruifeng, et al. Open-path online monitoring of ambient atmospheric CO₂ based on laser absorption spectrum [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(1): 10-13. (in Chinese)

[6] Tu Xinghua, Liu Wenqing, Zhang Yujun, et al. Second-harmonic detection with tunable diode laser absorption spectroscopy of CO and CO₂ at 1.58 μm [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(7): 1190-1194. (in Chinese)

[7] Reid J, Labrie D. Second-harmonic detection with tunable diode lasers-comparison of experiment and theory [J]. *Applied Physics B*, 1981, 26(3): 203-210.

[8] Shao J, Xiang J D. Wavelength-modulated tunable diode-laser absorption spectrometry for real-time monitoring of microbial growth[J]. *Applied Optics*, 2016, 55(9): 2339-2345.

[9] Zhang Zhirong, Xia Hua, Dong Fengzhong, et al. Simultaneous and on-line detection of multiple gas concentration with tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2013, 21(11): 2771-2777. (in Chinese)

[10] Zhou Xin, Jin Xing. Harmonic wavelet analysis of TDLAS signals [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(6): 1722-1727. (in Chinese)

[11] Jarvis A Nwaboh, Olav Werhahn, Pascal Ortwein. Laser-spectrometric gas analysis: CO₂-TDLAS at 2 μm [J]. *Measurement Science and Technology*, 2013, 24(1): 015202.

[12] Zhu Xiaorui, Lu Weiye, Rao Yuzhou, et al. Selection of base-line method in TDLAS direct absorption CO₂ measurement[J]. *Chinese Optics*, 2017, 10(4): 455-461. (in Chinese)

[13] Yao Hua, Wan Fei, Xu Ting, et al. Measurement of CO concentration using tunable laser absorption spectroscopy technology under high temperature condition [J]. *Thermal Power Generation*, 2011, 40(11): 42-45, 51. (in Chinese)

[14] The HITRAN Database [DB/OL]. [2017-12-28]. <http://hitran.org>.

[15] Ding Zhiqun, Bao Jilong, Zhao Hongxia, et al. Acetylene gas concentration on-line monitoring using TDLAS [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(4): 1015-1019. (in Chinese)