

DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2019.02.008

基于傅立叶变换红外光谱技术的烟气超低排放监测系统应用研究

朱余¹, 曹永^{2*}, 张付海¹, 余晶京¹, 褚天高¹

(1. 安徽省环境监测中心站, 安徽 合肥 230061;

2 安徽蓝盾光电子股份有限公司, 安徽 铜陵 244000)

摘要: 中国的大气环境污染形势严峻, 地域性大气问题严重, 以燃煤为主的火力发电厂、燃煤锅炉等是最主要的 SO₂、NO_x 排放源。现行的燃煤烟气排放标准做了严格规定, 从而对烟气连续排放在线监测技术提出更苛刻的要求。基于傅立叶变换红外光谱技术与伴热式多次反射池技术, 研究燃煤电厂 SO₂、NO 污染气体超低浓度检测系统。针对 SO₂、NO 的分子吸收光谱特征, 采用 SiC 作为光源, 选择测量波段 1900~2600 nm; 采用傅立叶变换红外光谱技术对测量光谱进行处理, 与现场两台设备的测量数据进行分析, SO₂、NO 气体的相关性良好, 满足超低排放烟气监测需求。

关键词: 超低排放烟气监测; 傅立叶变换红外光谱; 多次反射池; 光谱仪

中图分类号: TP79

文献标识码: A

文章编号: 1673-6141(2019)02-0129-07

Application of Ultra Low Emission Gas Monitoring System Based on Technology of Fourier Transform Infrared Spectroscopy

ZHU Yu¹, CAO Yong^{2*}, ZHANG Fuhai¹, SHE Jingjing¹, ZHU Tiangao¹

(1 Anhui Environmental Monitoring Center, Hefei 230061, China;

2 Anhui Landun Photoelectron CO., LTD., Tongling 244000, China)

Abstract: The problem of China's atmospheric environmental pollution is grim. Emission source of SO₂ and NO_x comes from thermal power plants, coal-fired boilers which are based on coal burning. The current standard of coal-fired flue gas emission is strictly defined, so that more stringent requirements of on-line monitoring technology for continuous emission of flue gas are put forward. Based on the method of differential absorption spectroscopy, the analyzer of SO₂ and NO pollution gases in coal-fired power plant was studied. According to the absorption spectrum of SO₂ and NO, using SiC lamp as the light source, the measurement band of 1900~2600 nm is carried out. By using the least square method, correlation coefficient of two sets of equipment is calculated. As a result, the analyzer can meet the demand of ultra low emission gas monitoring.

基金项目: Supported by National Scientific Instrument Plan(国家重大科学仪器设备开发专项, 2013YQ220643)

作者简介: 朱余(1964-), 男, 安徽枞阳人, 高级工程师, 主要从事环境光学监测技术方面的研究。

E-mail: ahzy6062@yahoo.com.cn

收稿日期: 2017-11-06; **修改日期:** 2017-12-27

* **通信联系人.** **E-mail:** caoyong@ldchina.cn

Key words: ultra low emission gas monitoring; Fourier transform infrared spectroscopy; multiple reflection cell; spectrometer

1 引 言

当前我国大气环境污染严重, 是世界上最大的煤生产国和消耗国, 煤在燃烧的过程中产生大量的灰渣、粉尘、 SO_2 、 NO_x 气体等废弃物, 部分烟气未进行妥善处理就排放到大气中, 形成了严重的环境污染^[1], 其中以酸雨、臭氧和 $\text{PM}_{2.5}$ (细小颗粒物) 的影响最为突出, 由 SO_2 和 NO_x 造成的酸雨污染仍然是我国大气污染的主要问题之一^[2]。近年来出现大气重度污染的城市和区域逐渐增多, 经济发展和人民身体健康时刻遭受着环境污染的威胁。

随着燃煤电厂超低减排标准的实施, 燃煤锅炉的 SO_2 、 NO_x 气体排放浓度得到极大程度的降低, 从而对烟气连续在线监测技术提出了更高的要求。

污染气体监测技术主要包括化学法和光学法。其中化学法主要包括热催化法、电化学法, 以及气相色谱法等, 化学法很难实现在线监测。“十一五”和“十二五”期间, 国内在脱硫和脱硝上应用最为广泛的是紫外差分吸收监测技术, 有少部分采用紫外荧光法监测技术。这类技术是基于朗伯 - 比尔 (Lambert-Beer) 吸收定律的光谱吸收技术, 基本分析原理是: 当光通过待测气体时, 气体分子会吸收特定波长的光, 可通过测定光被介质吸收的辐射强度计算出气体浓度。

1) 紫外荧光法 SO_2 监测技术

紫外荧光法基于分子发光技术, 在一定条件下, SO_2 气体分子吸收波长为 190~230 nm 紫外线能量成为激发态分子, 激发态的 SO_2 分子不稳定, 瞬间返回基态, 发射出波长为 330 nm 的特征荧光。在浓度较低时, 特征荧光的强度与 SO_2 浓度成线性关系, 即可通过检测荧光强度计算 SO_2 浓度。

2) 化学发光法 NO_x 监测技术

化学发光法是在一定条件下, NO 与过量的 O_3 发生反应, 产生激发态的 NO_2 。激发态 NO_2 返回基态时, 会产生波长为 900 nm 的近红外荧光。在浓度较低情况下, NO 与 O_3 充分反应发出的光强度与 NO 浓度成线性关系, 即可通过检测化学发光强度计算 NO 浓度。

光学方法特别是光谱学测量方法具有测量精度高、稳定性好、成本低、操作简单、维护量小等优点, 并且可以同时监测多种气体成分。因此, 采用光谱学方法对气体污染物进行分析已经成为排放监测技术的主要发展方向。

1) 紫外差分吸收光谱法

使用高分辨率光谱仪作为传感器得到较宽范围波段的连续光谱, 利用被测物质在紫外波段的窄带特征吸收光谱, 经过一定的算法处理来测量气体浓度。

2) 傅立叶变换红外光谱法

经过待测气体吸收的红外辐射进入迈克尔逊干涉仪, 经干涉仪调制后产生干涉图, 然后对测量到的干涉图进行傅里叶变换得到红外辐射光谱图。在通过软件解析, 得到待测气体的浓度。

2 仪器原理

本次测试涉及的傅里叶变换红外光谱仪是一种不分光型光谱仪, 它的核心部件是一台迈克尔逊干涉仪^[3], 从干涉仪出来的干涉信号包含所有频率的光谱信号。经过不同物质的特异性吸收后, 干涉信号到达检测器, 经过傅里叶变换等数据处理后, 最终形成红外吸收光谱。随着待测物浓度的不同, 表现为特异性吸收波段上信号强度的差异。根据朗伯 - 比尔定律

$$A = aCl, \quad (1)$$

式中: A 为光吸收强度, a 为待测气体的吸收截面, C 为待测浓度, L 为光经过待测气体的光程长。 C 与 L 的乘积称为浓度光程积。由式 (1) 可知, 要实现痕量气体 (10^{-6} 甚至 10^{-9} 量级) 的检测, 必须有足够的光程。对于同一仪器检测某种物质, 达到该物质的检测限时的浓度光程积是一定值。因此, 可以通过待测气体在达到检测限时的高浓度光程积推导出达到 10^{-6} 量级时所需的光程。

3 系统的组成

烟气连续监测系统主要由高温伴热烟气采样系统、冷凝器、超低烟气 FTIR 分析仪等组成, 系统结构图如图 1 所示。

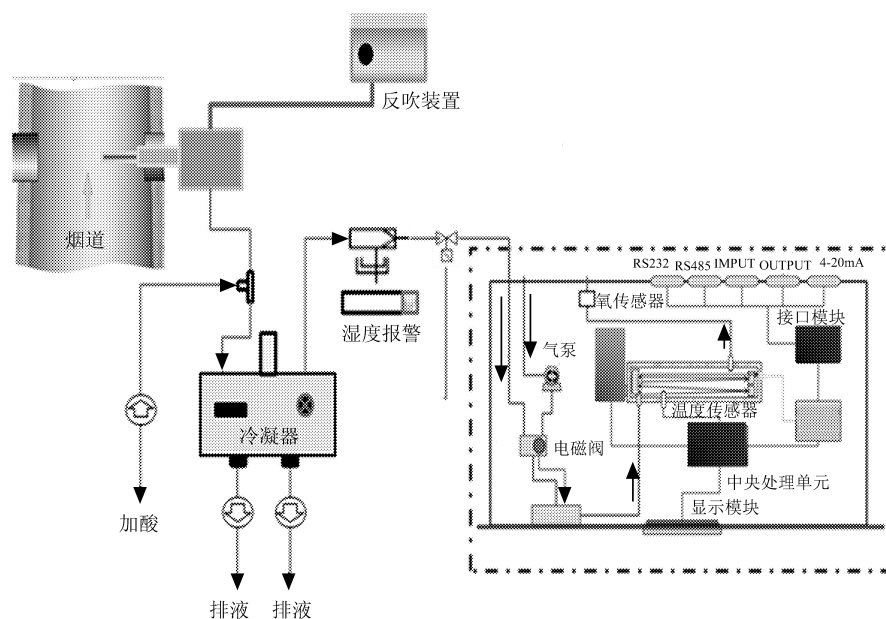


图 1 烟气监测系统分析仪设备框图

Fig.1 Schematic diagram of FTIR flus gas detection system

前处理采样过程中, 采取全程 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 伴热的方式, 避免了烟气在取样过程中造成气体的损耗, 抽取的气体经过冷凝器后, 进入超低烟气分析仪的多次反射池, 通过光谱技术对烟气中气体含量进行精确测量。

高温烟气采样系统主要由取样探头、采样泵和空气吹扫系统组成。取样探头对抽取的烟气进行粉尘和颗粒物过滤; 空气吹扫系统主要通过两个电磁阀控制气流对取样探头进行反吹, 其中一电磁阀控制采样探头内芯反吹的通断, 另外一个电磁阀控制采样探头外圈反吹的通断, 两路气路均为间隔 6 h 开启 5 min 进行吹扫, 保证采样探头的清洁, 防止探头被烟道内粉尘堵塞, 造成采样堵塞, 同时在气路前端串联调压过滤器, 进行反吹气压调节并再次对反吹气进行粗过滤。

超低烟气分析仪设备采用中红外光谱波段的 SiC 灯作为光源, SO_2 在 $2450\sim 2560\text{ cm}^{-1}$ 、 NO 在 $1930\sim 1970\text{ cm}^{-1}$ 的中红外波段具有很强的吸收。在设计中对仪器的光源和进行了 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温控制, 避免了光源因受到环境温度变化影响导致光谱漂移, 极大程度地减小了分析设备的温漂现象。光路检测池采用多次反射池^[4], 反射池镜片镀有红外高反介质膜, 使得吸收光程达到 16 m , 反射池固定结构件内外均镀有特氟龙涂层, 避免腔体对烟气的吸附干扰且有效避免烟气对腔体的腐蚀。使用定制的热电制冷型 MCT 探测器, 可以将探测器温度冷却至 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 进一步降低了仪器的噪声, 提升了检测限。

使用系统对烟气进行检测时, 高温烟气采样系统固定于烟道探测点处, 采样泵抽取烟道内的烟气, 通过采样探头进行粉尘过滤, 过滤后的高温烟气通过伴热管线全程高温伴热进入加热的多次反射池, 控制采

样流量在 2 L/min; 烟气分析仪碳化硅光源发出的红外通过多次反射池, 被传送到干涉仪组件中。对采集到烟气的傅立叶红外干涉光谱, 通过与 SO_2 、 NO_x 污染气体的吸收标准谱进行光谱数据拟合分析, 实现烟气的高精度在线实时测量。

4 实验结果比对

4.1 参比仪器

参比分析仪采用安徽蓝盾公司两套 LGQ-05 超低排放烟气在线监测仪, 该仪器采用紫外差分吸收光谱原理, 主要由脉冲式氙灯、紫外光谱仪、二极管阵列检测器组成。氙灯发出的紫外光汇聚进入光纤, 通过光纤传输到测量室, 当样气通过测量室时将在特定波段吸收紫外线能量, 被吸收后的光束通过光纤传输到光谱仪, 在光谱仪内部经过光栅分光, 由二极管阵列检测器将分光后的光信号转换为电信号, 获得气体的连续吸收光谱信息, 最后利用化学计量学算法 (Differential optical absorption spectroscopy, DOAS) 实现气体浓度的测量^[5-6]。该仪器已经通过中国环境监测总站适应性检测认证, 是用于测量烟气污染物质量浓度的法定仪表^[7]。

4.2 参比结果

在某燃煤电厂使用超低烟气在线检测系统与现场的两台参考烟气在线检测系统进行同步比对测试, 均从同一采样口采集烟气。

连续 5 天测量数据如图 2 所示。

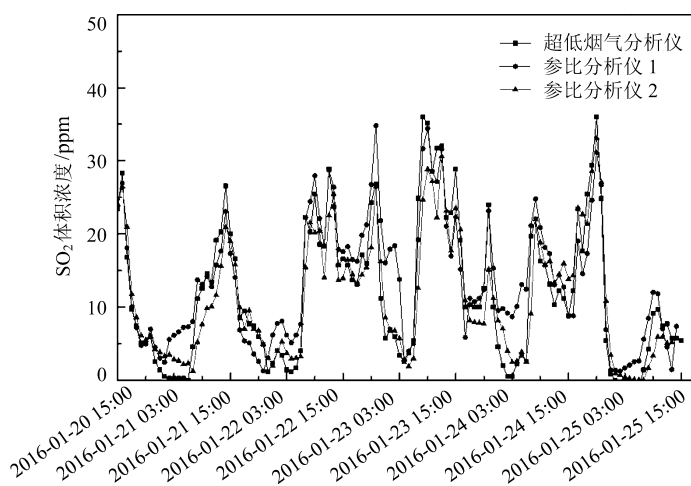


图 2 超低烟气排放的 SO_2 数据比对

Fig.2 Comparison of SO_2 flue gas

从图 2 中可看出, SO_2 浓度值主要在 0~35 ppm 之间。对三台超低烟气监测设备的数据进行相关性分析, 如图 3、4 所示, 超低烟气分析仪与参考分析仪 1、参考分析仪 2 的相关系数分别为 0.82、0.87。而两台参考分析仪设备的相关系数为 0.776, 如图 5 所示。三台设备监测数据的相关系数均在 0.8 左右, 相关性一致, 至于存在的测量误差主要是抽取烟气过程中烟气的损耗造成的。

从图 6 中可看出, NO 浓度值主要在 5~45 ppm 之间, 主要分布在 35 ppm 上下。对几台超低烟气监测设备的数据进行相关性分析, 如图 7、8 所示, 超低烟气分析仪与参考分析仪 1、参考分析仪 2 的相关系数分别为 0.75、0.74。如图 9 所示, 而且两台参考分析仪设备的相关系数为 0.67。相关系数均在 0.7 左右, 存在的测量误差主要是因为抽取烟气的过程中烟气的损耗。采样的 NO 在多次反射池中驻留时间较长, 容易与烟气中残留 O_2 生成 NO_2 , 下一步将进一步改进样品池, 减少样品池体积。

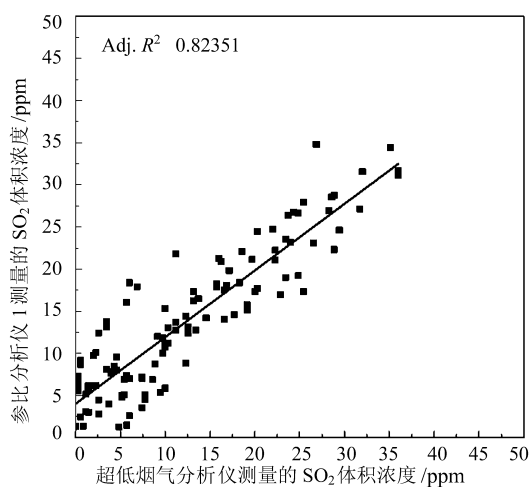


图 3 超低烟气检测系统与参比分析仪 1 的 SO_2 数据相关性分析

Fig.3 Correlation of SO_2 data between ultra low analyzer and reference analyzer 1

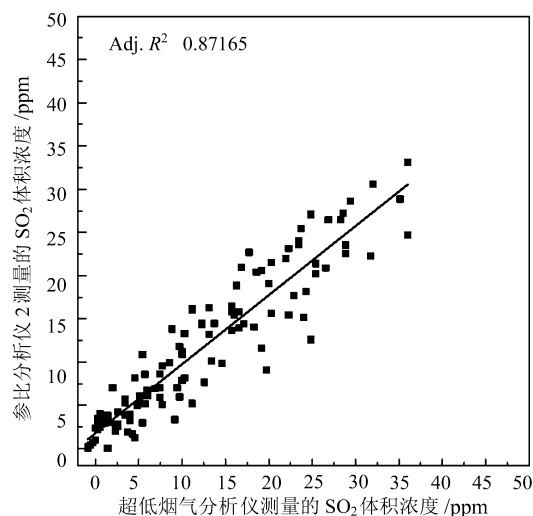


图 4 超低烟气检测系统与参比分析仪 2 的 SO_2 数据相关性分析

Fig.4 Correlation of SO_2 data between ultra low analyzer and reference analyzer 2

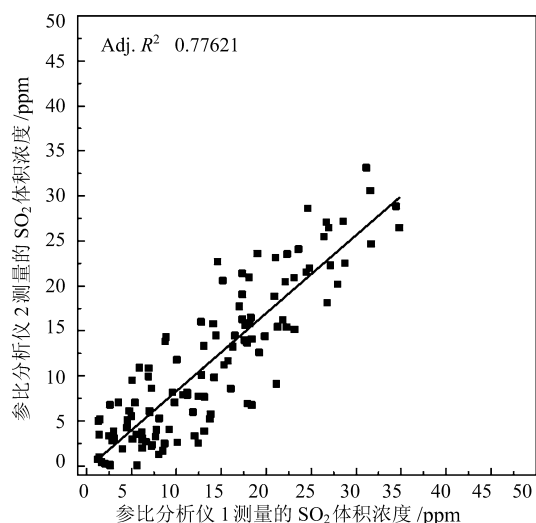


图 5 参比分析仪 1 与参比分析仪 2 的 SO_2 数据相关性分析

Fig.5 Correlation of SO_2 data between reference analyzer 1 and reference analyzer 2

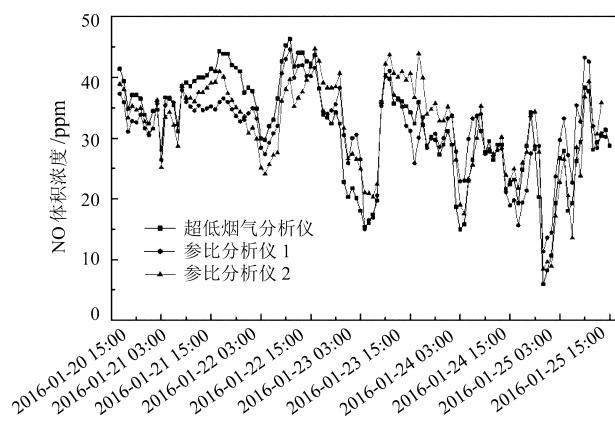


图 6 烟气排放的 NO 数据比对

Fig.6 Comparison of NO flue gas

5 结 论

介绍了基于傅立叶红外变换光谱和高温多次反射池的超低烟气监测系统,用于烟气中低浓度(体积浓度小于 50 ppm) SO_2 、NO 气体检测。使用该超低烟气在线检测系统与两台现场设备进行了比对实验,结果表明,在低浓度 SO_2 测试方面,相关度达到 0.8 以上的强相关,这说明其与紫外差分光谱吸收法 SO_2 监测仪具有高度的一致性;低浓度 NO 测量结果相关系数达到 0.7 以上,具有良好相关性。因此该仪器可以完全满足国家对超低排放烟气的监测需求。傅立叶红外烟气还可以同时对烟气中的 CO、 O_2 、 NO_2 、 CO_2 、VOCs 等多种污染气体进行高精度监测,极大地降低了工况企业污染监测的综合成本,具备有良好

的推广价值。

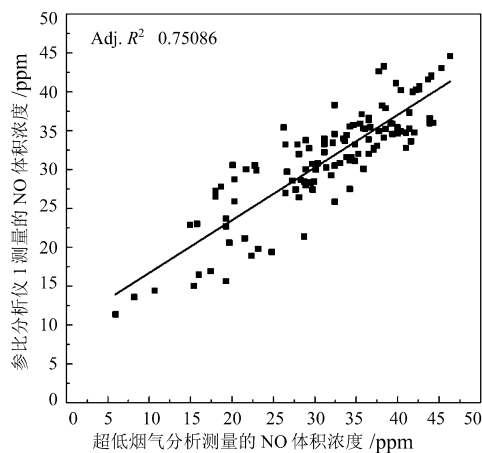


图 7 超低烟气检测系统与参比分析仪 1 的 NO 数据相关性分析

Fig.7 Correlation of NO data between ultra low Analyzer and reference analyzer 1

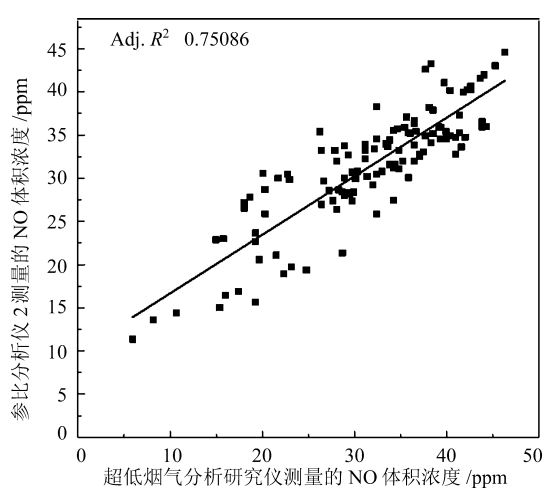


图 8 超低烟气检测系统与参比分析仪 2 的 NO 数据相关性分析

Fig.8 Correlation of SO₂ data between ultra low analyzer and reference analyzer 2

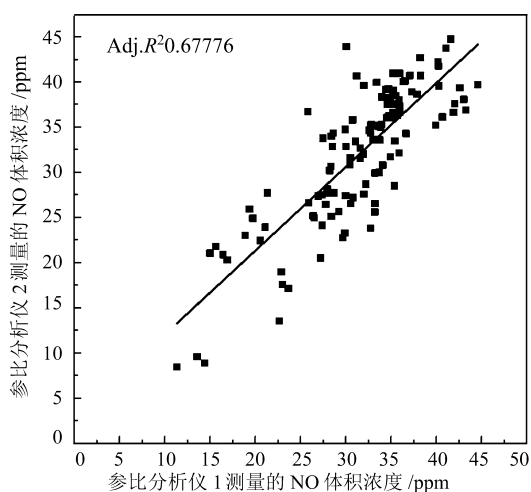


图 9 参比分析仪 2 与参比分析仪 1 的 NO 数据相关性分析

Fig.9 Correlation of SO₂ data between reference analyzer 1 and reference analyzer 2

参考文献：

- [1] Sun Yang, Wang Yuesi, Liu Guangren, *et al.* Analysis for Vertical profile of Atmospheric SO₂ During air seriously polluted days in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2006, **27**(3): 408-414(in Chinese).
孙 扬, 王跃思, 刘广仁, 等. 北京地区一次大气环境持续严重污染过程中 SO₂ 的垂直分布分析 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(3): 408-414.
- [2] Qiu Mingyan, Shi Chun'e, Zhang Hao, *et al.* Marked change of acid rain in Hefei and their causes [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, **29**(6): 1329-1338(in Chinese).
邱明燕, 石春娥, 张 浩, 等. 合肥市酸雨变化特征及其影响因子 [J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(6): 1329-1338.

- [3] Tian Yuan, Sun Youwen, Xie Pinhua, *et al.* Quality optimization method for ambient CO₂ inversion of high resolution Fourier transform infrared spectrum [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, **37**(1): 48-53(in Chinese).
田 园, 孙友文, 谢品华, 等. 高分辨率傅里叶变换红外光谱反演环境大气中 CO₂ 浓度的质量优化方法 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, **37**(1): 48-53.
- [4] Cheng Siyang, Gao Minguang, Xu Liang, *et al.* Qzone Concentration Inversion Base on Multi-Reflected Cell FTIR Spectra and Correlation Analysis [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(5): 1211-1215(in Chinese).
程巳阳, 高闽光, 徐 亮, 等. 多次反射池 FTIR 光谱法的臭氧浓度反演及其相关性分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, **31**(5): 1211-1215.
- [5] Wang Zhongqu, Tong Sheng, Wang Qiang, *et al.* An application of UV gas analyzer on monitoring of ultra low emission gaseous pollutants in coal fired power plants [J]. *Electric Power Technology and Environmental Protection*, 2016, **32**(2): 39-41.
王忠渠, 仝 声, 王 强, 等. 紫外烟气分析仪在燃煤电厂超低排放气态污染物监测中的应用 [J]. *电力科技与环保*, 2016, **32**(2): 39-41.
- [6] Sun Youwen, Liu Wenqing, Xie Pinhua, *et al.* Measurement of industrial gas pollutant emissions using differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, **62**(1): 010701(in Chinese).
孙友文, 刘文清, 谢品华, 等. 差分吸收光谱技术在工业污染源烟气排放监测中的应用 [J]. *物理学报*, 2013, **62**(1): 010701.
- [7] Liu Jin, Si Fuqi, Zhou Haijin, *et al.* Estimation of sulfur dioxide emission from power plant using imaging differential optical absorption spectroscopy technique [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, **35**(6): 0630003(in Chinese).
刘 进, 司福祺, 周海金, 等. 基于成像差分吸收光谱技术测量电厂 SO₂ 排放方法研究 [J]. *光学学报*, 2015, **35**(6): 0630003.