

高温氨逃逸激光原位监测的浓度反演算法

何莹, 张玉钧, 王立明, 尤坤, 高彦伟

(中国科学院安徽光学精密机械研究所 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要: 对烟气脱硝后的氨逃逸进行准确、灵敏、快速监测, 避免氨气对环境的二次污染是工业和环保领域的工作重点之一。选择氨气 $1.53\ \mu\text{m}$ 的单根吸收谱线为目标谱线, 结合可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS)和波长快速扫描技术研究了高温烟气氨逃逸原位监测方法, 并设计了相应的开放光路测量系统。分析了高温环境下温度对测量的影响, 研究了温度修正方法, 并设计了烟道现场氨浓度免定标精确反演算法, 由实验得出最大相对检测误差为 1.5%。通过工业现场的安装运行验证了文中系统的工程实用性和算法的可靠性, 对于我国工业脱硝过程的监控和烟气安全排放起有效的技术支持。

关键词: 氨逃逸; 激光吸收光谱; 温度修正; 浓度反演; 原位监测

中图分类号: O443.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2014)03-0897-05

Concentration inversion algorithm in ammonia slip monitoring in situ based on laser technology in high temperature

He Ying, Zhang Yujun, Wang Liming, You Kun, Gao Yanwei

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Accurately, sensitively and rapidly monitoring of ammonia slip after the flue gas denitration to avoid ammonia secondary pollution of the environment is one of the focuses in industrial and environmental fields. This research chose the absorption line of ammonia molecules near $1.53\ \mu\text{m}$ as the goal line, studied the ammonia slip in situ monitoring method of high temperature flue gas through TDLAS technology and wavelength fast scanning technology, and designed the corresponding open-path measurement system. This research analyzed the temperature influence on measurement in the high temperature environment, studied the temperature correction method, designed an ammonia concentration accurate inversion algorithm which avoided calibration in flue-site and obtained the maximum relative detection error which is 1.5% by laboratory experiments. The engineering practicability and reliability of the algorithm of the system is proved by industrial field installation and operation. It will provide the

收稿日期: 2013-07-09; 修订日期: 2013-08-14

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ220119); 国家自然科学基金(41071150);

中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-JS408); 中国科学院合肥物质科学研究院青年人才基金(Y03RC21122)

作者简介: 何莹(1983-), 女, 助研, 硕士, 主要从事基于激光吸收光谱技术的痕量气体检测方法及应用的研究。

Email: heyings@aiofm.ac.cn

effective technical support in industrial denitration process monitoring and the flue gas emissions in safety in our country.

Key words: ammonia slip; laser absorption spectroscopy; temperature correction; concentration inversion; in situ monitoring

0 引言

氨气是在制冷、化肥产业、工业脱硝等行业中使用的一种重要碱性气体,具有一定的毒性。我国目前普遍采用的工业烟气脱硝技术是选择性催化还原(SCR)工艺,还原剂氨气和烟气排放的氮氧化物(NO_x)比例在合适值时,既达到理想的 NO_x 还原率,又不会造成氨逃逸而增加二次环境污染^[1-2]。因此对烟气脱硝后的氨逃逸进行准确、灵敏、快速监测是工业和环保领域的工作重点^[3-4]。高温烟气中的氨通常采用原位测量或取样测量方式。相较于后者,原位测量方式结构简单,无需气体取样和预处理,不因氨的强吸附性降低测量准确性,无测量时间滞后的问题,一般适用于粉尘含量不太高的场合。

近年来出现了多种氨气连续监测的光学方法,其中可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术^[5-6]是一种高灵敏、高分辨率、高选择性、在线监测痕量气体的光谱技术。将高性能及高性价比的 TDLAS 技术应用于烟道氨逃逸监测中,可调谐半导体激光器的窄线宽和高选择特性避免了烟气中大量的热燃烧产物 CO_2 和 H_2O 、以及其他烟气成分如 SO_2 , SO_3 , HCl , HF 等光谱的交叉干扰,提高了氨气监测准确性。

文中主要研究基于 TDLAS 技术的烟道氨逃逸原位监测方法,重点研究了高温环境下温度对测量的影响及修正方法,设计了高温烟气氨逃逸浓度的精确反演算法,完成了系统现场运行和分析工作。

1 系统设计及工作原理

1.1 系统设计

将 TDLAS 技术与波长快速扫描技术、微弱信号检测技术相结合,设计了烟道氨逃逸原位监测系统,主要由系统主控装置和悬臂式光学探头组成,系统结构如图 1 所示。

利用 DFB 激光器作为光源,根据 HITRAN 数据库选择氨气近红外 $1.53 \mu\text{m}$ 的单根吸收线进行测

量。通过电流控制器和温控器调谐激光器输出中心波长在 1531 nm 附近,并控制输出功率。高频波长扫描电路产生锯齿信号加在电流控制器上,使激光波长快速扫描通过氨气吸收线,系统使用的扫描频率为 2 kHz ,响应时间达到毫秒量级。调制后的激光通过 2:98 的光纤分束器:2%的激光通过 5 cm 密封标准氨气的校准池后探测,构成系统参考内光路,实现波长锁定和系统自检功能;98%的激光入射悬臂式光学探头,探头插入式安装于烟道中,内部中空结构使烟气快速通过,形成开放监测光路,激光到达探头另一端的角反射镜并沿原路反射,经过离轴抛物面镜汇聚到探测器 GAP1000L,最小噪声等效功率为 10 nW ,探测信号送入信号处理模块进行放大滤波和自动增益控制,信号由毫伏级放大到 5 V 范围内,放大倍数自动控制,滤波电路为四阶低通有源滤波,通带截止频率 5 kHz ,再接入工控机进行数据采集处理并反演现场氨气浓度,系统采样速率为 1.6 MHz ,采样精度 16 位。主控装置安装于监控室,远离现场的恶劣工况,如图 1 中实线框所示。

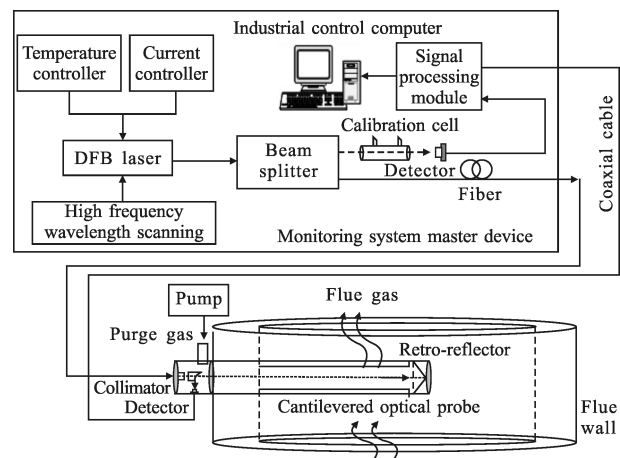


图 1 系统结构图

Fig.1 System schematic diagram

由于烟气中的含有粉尘飞灰,通过气泵连接到探头的接气口进行连续吹扫,保持监测光路的透过率,避免其堵塞而影响测量。

1.2 工作原理

TDLAS 技术遵循 Lambert-Beer 吸收定律,激光器发出初始光强为 I_0 , 频率为 ν 的单色激光,通过光程长度 L 的吸收介质后,接收的激光强度为:

$$I=I_0\exp(-S(T)\phi(\nu-\nu_0,T)PcL) \quad (1)$$

式中: ν_0 为气体吸收线的中心频率; S 为吸收线强; T 为温度; ϕ 为对全频率积分面积归一化的吸收线型函数; c 为目标吸收气体的分子数浓度; P 为压力^[7]。在高温环境下多普勒展宽与碰撞展宽共同作用,吸收线型近似为福依特(Voigt)线型,即洛仑兹线型和高斯线型的卷积。氨气近红外分子吸收满足 $|S(T)\times\phi(\nu-\nu_0,T)PcL|\ll 1$ 条件,通常使用吸光度 $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu$ 表示气体对光的吸收:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu=S(T)\phi(\nu-\nu_0,T)PcL \quad (2)$$

对公式(2)进行全频域积分, $\int_{-\infty}^{+\infty}\phi(\nu-\nu_0,T)d\nu=1$, 且 $S、P、L、c$ 均为常量, $\int_{-\infty}^{+\infty}\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu d\nu$ 为吸收谱线的积分面积,即积分吸光度 A , 则 $S、P、L$ 已知的情况下,得到气体浓度 c :

$$c=\frac{A}{S(T)PL} \quad (3)$$

2 算法设计与实验

2.1 温度修正

氨气在常温检测时吸收线强的变化很小,基本不考虑温度对测量的影响,而在工业烟道中,实际烟气温度通常在 700 K 左右,因此需要进行温度修正。

吸收线强 $S(T)$ 是温度的函数,可以用标准温度 T_0 下测得的线强 $S(T_0)$ 表示:

$$S(T)=S(T_0)\frac{Q(T_0)}{Q(T)}\left(\frac{T_0}{T}\right)\exp\left[-\frac{hcE''}{k}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right]\times\left[1-\exp\left(\frac{-hc\nu_0}{kT}\right)\right]/\left[1-\exp\left(\frac{-hc\nu_0}{kT_0}\right)\right] \quad (4)$$

式中: h 为普朗克常数; c 为光速; k 为玻耳兹曼常数; E'' 为分子处于低能态时的能量; $S(T_0)$ 通过 HITRAN 数据库获得; $Q(T)$ 为分子的完全配分函数,通过三次多项式拟合近似表示为:

$$Q(T)=a+bT+cT^2+dT^3 \quad (5)$$

由 HITRAN 数据库得到氨气的配分函数系数^[8], 绘制出函数曲线如图 2 所示。将配分函数系数带入

公式(4),即可求出高温下的吸收线强。

例如:296 K 为标准温度,计算 673 K 时的配分函数, $Q(T_0)$ 和 $Q(T)$ 分别为 1 794.96 和 5 864.62,得出氨气 673 K 时吸收线强为 296 K 时的 0.31 倍,高温吸收线强低于常温情况,因此对高温烟气监测时进行线强温度修正,提高了测量的准确性。

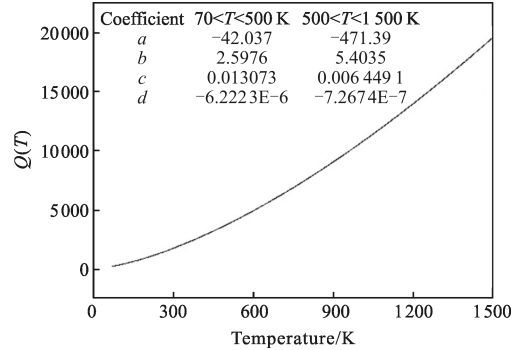


图 2 配分函数曲线

Fig.2 Partition function curve

2.2 浓度反演算法

结合温度修正的氨浓度反演算法软件流程如下:

(1) 软件首先进行系统自检,测量外光路和内光路信号,均无信号或信号幅度持续降低时,查找光源及控制器等硬件问题。

(2) 当内光路信号正常,而外光路信号弱时,排除光路原因后,对测量信号进行放大滤波和自动增益控制,使输出信号满足系统 A/D 采集需要,实现有效的信号检测^[9]。

(3) 为保持激光器输出波长的稳定性,软件工作时将首次采集的校准池光谱作为基准光谱,通过计算校准池的实时测量光谱与基准光谱的偏差,反馈到电流控制器,调节中心电流以调整输出波长,实现波长锁定^[10],再对光谱进行累加平均,以减小随机噪声的影响。

(4) 此时检测的氨气吸收信号叠加在斜坡背景上,采用二次多项式拟合背景基线 $I_0(\nu)$,得到吸光度 $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu$,消除了光强波动对测量的影响。

(5) 为减小烟道环境和系统噪声引起的波形形变,使用迭代收敛法进行福依特线型拟合^[11-12],计算吸收谱线的积分面积,即积分吸光度 A 。

(6) 将实时测量的烟道温度带入公式(4)进行线强的温度修正,得到吸收线强 $S(T)$,根据公式(3)反

演氨气浓度。

2.3 实验验证

系统相对检测误差由下式表示：

$$E = \frac{c - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (6)$$

式中： E 为相对检测误差； c 为监测浓度； c_s 为标气浓度。利用高温管式炉模拟烟道环境，温度设置为 693 K，向光路中分时通入 10 mg/m³ 到 100 mg/m³ 的一组氨气，每种浓度连续监测 20 次，对浓度反演算法进行实验验证，监测结果如表 1 所示。由公式(6)计算得到最大相对检测误差为 1.5%，最大的平均相对检测误差为 0.2%，验证了浓度反演算法的可行性和准确性。

表 1 浓度监测结果

Tab.1 Concentration monitoring results

NH ₃ concentration /mg·m ⁻³	10	20	40	60	80	100
Time=1	9.97	20.24	40.32	60.46	80.44	99.49
Time=2	9.94	20.12	40.34	60.29	79.52	100.15
Time=3	10.15	19.89	40.38	60.52	80.1	99.42
Time=4	9.97	19.88	39.76	59.84	80.2	100.52
Time=5	9.89	19.78	39.92	60.38	79.84	100.33
Time=6	10.15	19.99	39.56	59.52	80.35	99.68
Time=7	9.86	20.26	40.32	60.2	80.14	100.38
Time=8	9.96	20.24	40.36	60.27	79.72	100.32
Time=9	9.85	19.83	39.96	59.44	80.6	100.02
Time=10	10.13	19.9	40.07	60.3	79.96	100.15
Time=11	10.15	19.82	39.59	59.45	80.58	99.47
Time=12	9.86	20.26	40.14	60.55	79.56	100.31
Time=13	10.14	20.2	40.42	60.18	80.54	100.08
Time=14	10.09	20.01	40.03	60.25	79.84	100.2
Time=15	9.85	19.97	39.68	60.36	80.36	100.43
Time=16	10.12	19.88	39.98	59.74	79.81	100.01
Time=17	10.15	19.99	40.28	60.09	80.48	99.98
Time=18	10.13	20.23	39.89	59.94	79.62	100.29
Time=19	9.89	20.2	40.43	60.07	80.08	99.89
Time=20	10.15	19.98	39.64	59.64	79.68	100.32
Average concentration /mg·m ⁻³	10.02	20.03	40.05	60.07	80.07	100.07
Maximum detection error/%	1.5	1.3	1.1	0.93	0.75	0.58
Average detection error/%	0.2	0.15	0.13	0.12	0.088	0.07

3 外场监测及分析

将氨逃逸原位监测系统安装于某火电厂 2×600 MW 级超临界机组现场，现场的脱硝设备安装烟道运行

温度为 573~693 K，烟气流速为 13 m/s，工艺控制 SCR 出口污染物的氨气浓度低于 5 mg/m³。在烟道中为克服高温烟气扰动对氨气探测的影响，对测量光谱进行 60 次累加平均，近 2 s 得出一个氨浓度值，满足现场监测的响应时间要求。

系统测量的原始信号如图 3(a)所示，信号经放大滤波和自动增益控制后的信号如图 3(b)所示，经

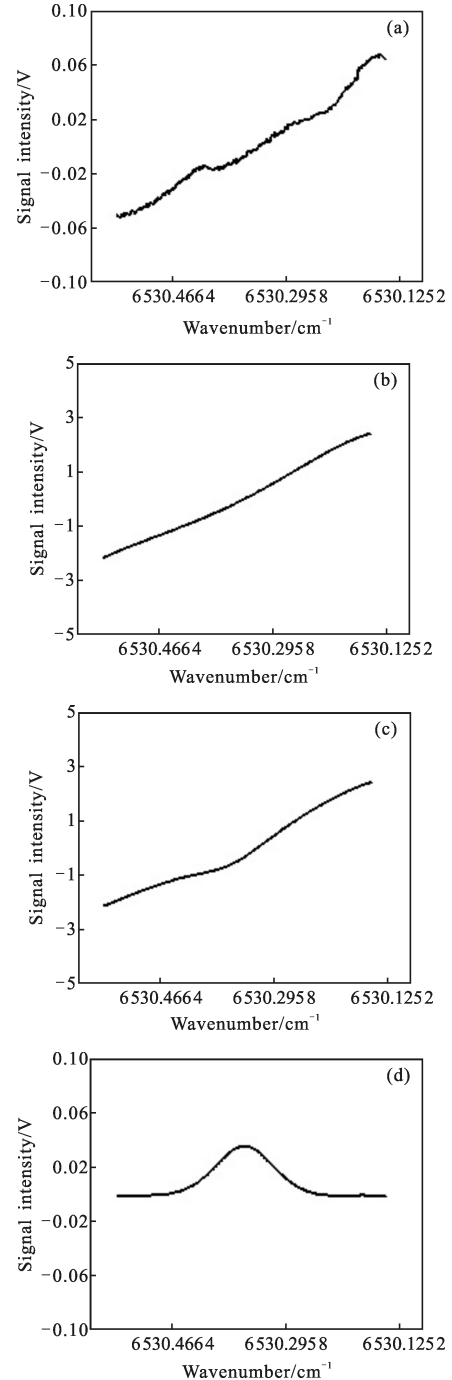


图 3 信号探测及处理结果

Fig.3 Signal detection and processing results

波长锁定和累加平均的信号如图 3(c)所示,扣除背景基线并线型拟合得到气体吸收如图 3(d)所示,由此计算出积分吸光度并反演浓度。由原始信号可知原位测量方式适用于粉尘含量不太高的场合,否则测量光路的透过率低,不利于正常测量。系统获取了准确的氨气浓度信息,据此可以对 SCR 脱硝工艺做出调整。

图 4 为系统在现场(2012-09-29)运行期间的氨气连续监测结果,系统工作稳定性高,具有一定的工程实用性。

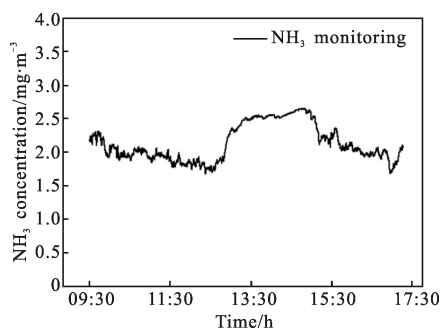


图 4 现场氨气监测结果

Fig.4 Ammonia monitoring results in field

4 结论

设计的工业烟道氨逃逸原位监测系统不需气体采样、免定标、响应时间快,不受背景气体的交叉干扰,消除了光强波动的影响,具有连续在线监测的优势。设计了氨浓度反演算法,说明了高温烟气环境下对测量进行温度修正的必要性,利用文中算法反演浓度得到系统最大相对检测误差为 1.5%。该系统适用于烟道粉尘含量不太高的场合进行监测,对于我国推广 SCR 脱硝工艺,并确保烟气安全排放起到有效的技术支持,具有良好的工业应用前景。

参考文献:

- [1] Zhang Jinwei, Chen Shenglong, Cheng Yinping. Applications of tunable diode laser absorption spectroscopy on detection of trace ammonia in the denitrification system [J]. *China Instrumentation*, 2011, 31(3): 26-29. (in Chinese)
张进伟, 陈生龙, 程银平. 可调谐半导体激光吸收光谱技术在脱硝微量氨检测系统中的应用 [J]. *中国仪器仪表*, 2011, 31(3): 26-29.
- [2] Hwang IH, Minoya H, Matsuto T, et al. Removal of ammonium chloride generated by ammonia slip from the SNCR process in municipal solid waste incinerators [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(10): 1379-1384.
- [3] Michopoulos P, Baloutsos G, Economou A, et al. Effects of nitrogen deposition on nitrogen cycling in an Aleppo pine stand in Athens, Greece [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 323: 211-218.
- [4] Fenn M E, Baron J S, Allen E B, et al. Ecological effects of nitrogen deposition in the western United States [J]. *BioScience*, 2003, 53(4): 404-420.
- [5] Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun, et al. Large scale gas leakage monitoring with tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Chinese Optics Letters*, 2006, 4(2): 116-118.
- [6] Durry G, Pouchet I, Amarouche N, et al. Shot noise-limited dual beam detector for atmospheric trace-gas monitoring with near-infrared diode lasers [J]. *Applied Optics*, 2000, 39(30): 5609-5619.
- [7] Allen M G. Meas. Diode laser absorption sensors for gas dynamic and combustion flows [J]. *Meas Sci Technol*, 1998, 9(4): 545-562.
- [8] Michael E Webber, Douglas S Baer, Ronald K Hanson. Ammonia monitoring near 1.5 m with diode-laser absorption sensors [J]. *Applied Optics*, 2001, 40(12): 2031-2042.
- [9] You Kun, Zhang Yujun, He Ying, et al. Study on the automatic gain adjustment modular in the open path detection based on laser technology [J]. *Journal of Atmosphere and Environmental Optics*, 2012, 7(3): 270-275. (in Chinese)
尤坤, 张玉钧, 何莹, 等. 开放式激光检测中自动增益调节模块的研究 [J]. *大气与环境光学学报*, 2012, 7(3): 270-275.
- [10] Wang Liming, Zhang Yujun, He Ying, et al. Study on wavelength locking technology in trace gases detection system based on laser techniques [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32 (4): 910-914. (in Chinese)
王立明, 张玉钧, 何莹, 等. 痕量气体激光检测系统波长锁定技术研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(4): 910-914.
- [11] Press W H, Teukolsky S A, Vetterling W T, et al. Numerical recipes in C++: the art of scientific computing [M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [12] Xu Zhenyu, Liu Wenqing, Kan Ruifeng, et al. Study on the arithmetic of absorbance inversion based on tunable diode-laser absorption spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(8): 2201-2204. (in Chinese)
许振宇, 刘文清, 阚瑞峰, 等. 可调谐半导体激光吸收光谱中的吸光度反演算法研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(8): 2201-2204.