算法融合的差分吸收光谱法烟气 SO2 浓度在线监测研究

汤光华, 许传龙, 邵理堂, 杨道业, 周 宾, 王式民

东南大学能源与环境学院, 江苏南京 210096

摘要 过去几十年中差分吸收光谱技术(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)在大气污染物 监测方面取得了成功应用。文章提出了根据差分吸光度最大值(OD_m)设定阈值的思想,将传统 DOAS 算法 与基于卡尔曼滤波的 DOAS 算法相结合,利用两种算法在相同信噪比下具有不同反演精度的特点,在保证 测量精度的前提下提高了 DOAS 系统的检测极限,较好地解决了短光程下低浓度气体的测量精度问题。在 常温常压和流动状态下,对烟气中的 SO₂ 浓度测量进行了理论和实验研究。研究结果表明,改进的 DOAS 算法在 $OD_m < 0.048$ 1时,SO₂ 浓度测量精度较高,测量下限可低于 28.6 mg·m⁻³,零点漂移低于 2.9 mg·m⁻³;传统 DOAS 算法在 0.048 1 < $OD_m < 0.927$ 2时,SO₂ 浓度测量精度较高;两种算法对 $OD_m > 0.927$ 2时的 SO₂ 浓度测量都存在较大的误差,必须进行线性度校正。

关键词 差分吸收光谱;卡尔曼滤波;算法融合;差分吸光度最大值;烟气浓度监测;检测下限 中图分类号:X831 文献标识码:A DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2009)04-1036-05

引 言

7

在我国,火电厂、水泥厂、冶金厂和工业窑炉等固定污 染源的烟气排放造成了严重的大气污染^[1,2]。随着国家对环 境保护问题认识的不断提高以及人们对环保意识的不断增 强,大气污染物尤其是 SO² 等污染气体的监测与控制日益受 到关注。与此同时,各种测量方法和监测手段不断涌现^[3]。 其中,具有代表性的是 20 世纪 70 年代末由德国 Heidelberg 大学环境物理研究所的 Platt 等^[4,5]提出的差分吸收光谱技 术 (DOAS),由于其大范围、实时、在线和多组分同时测量等 优点,使其广泛应用于大气痕量气体和固定污染源烟气排放 浓度监测中。

DOAS技术以被测气体在紫外和可见光波段的差分吸收 光谱为基础,根据差分吸收光谱的结构来鉴别被测气体的种 类,通过差分吸收光谱的强度来反演气体的浓度。传统 DOAS算法中,应用最小二乘法对气体浓度进行最优估 计^[610]。传统 DOAS算法在大气痕量气体监测中可以通过增 加光程获取较低的测量下限,对于短光程下的低浓度烟道气 排放浓度监测,由于其信噪比较低,气体和粉尘谱线重叠严 重,应用传统 DOAS算法已无法准确测量出气体浓度^[10,11]。 本文首次提出根据差分吸光度的最大值设定阈值,将传统 DOAS算法和基于卡尔曼滤波的 DOAS算法相结合,针对算 法各自的特点,设定相应的适用范围。本文进行了基于算法 融合的 DOAS 系统的烟气浓度测量试验,试验结果表明系统 具有较宽的动态测量范围并极大的提高了测量下限。

1 DOAS 的基本原理

DOAS 技术的基本原理是基于 Lambert-Beer 定律, 数学 模型可以表示(图 1) 为



Fig 1 Schematic of Lambert-Beer law

DOAS技术的特点在于将方程(1)中的吸收截面 ;分成 了两部分:仅仅由待测气体引起的随波长快速变化的窄带吸 收截面 ;和由待测气体、干扰气体和粉尘颗粒引起的随波 长缓慢变化的宽带吸收截面 "

(2)

通过数字滤波将来自其他气体和粉尘的干扰消除,将方程(2)代入方程(1),经过简化^[10]可得

i = i + ib

收稿日期: 2008-06-18,修订日期: 2008-09-20 基金项目:国家自然科学基金项目(50576010)资助 作者简介:汤光华,1980年生,东南大学能源与环境学院博士后 e-mail:tgh164@163.com $D() = \ln[I_0(, l)/I(, L)] = L_i(, T, P)C_i$

(3)

 $I_0()$ 表示不存在任何窄带吸收情况下由气体和粉尘共同引起宽带吸收。对获得的吸收光谱 I()进行低阶多项式拟合(1 ~ 6 阶)^[12]来获得 $I_0()_0 D()$ 为对吸光度 $\ln \frac{I_0()}{I()}$ 进行高 通滤波以后的差分吸光度。

2 气体浓度反演算法

2.1 传统 DOAS 算法

根据被测气体对象,选择具有明显差分吸收结构的波段,在此波段上选择一些具有较强吸收的离散波长及与之对 应的吸收光谱强度,根据方程(3)联立关于浓度和波长的方 程组

$$\ln \frac{I_{0}(1)}{I(1)} =$$

$$[C_{1} \cdot 1(1) + C_{2} \cdot 2(1) \dots + C_{n} \cdot n(1)]L$$

$$\ln \frac{I_{0}(2)}{I(2)} =$$

$$[C_{1} \cdot 1(2) + C_{2} \cdot 2(2) \dots + C_{n} \cdot n(2)]L$$

$$\dots$$

$$\ln \frac{I_{0}(1)}{I(1)} =$$

$$[C_{1} \cdot 1(1) + C_{2} \cdot 2(1) \dots + C_{n} \cdot n(1)]L$$

其中, m表示所选波段上离散波长的数目; n表示待测 气体的种类。传统 DOAS 算法对方程组(4)采用最小二乘法 来进行求解。

2.2 基于卡尔曼滤波的 DOAS 算法

在大气污染物监测中,由于光程较长,在污染物浓度很低的情况下测量结果也能具有较高的精度。作者研究发现, 当将 DOAS 技术应用于烟道等短光程下的低浓度气体监测时,由于光程、浓度和粉尘等众多因素的影响,吸收光谱中 包含的被测气体浓度的信息量较少,信号的信噪比较低。如 果仍然采用传统 DOAS 算法,将会产生较大的测量误差。本 文提出了在信噪比较低的情况下使用基于卡尔曼滤波的 DOAS 算法,较好的解决了信噪比较低和谱线严重重叠给测 量结果带来的影响。

Vanveen 等首次将卡尔曼滤波用于 ICPAES 的多组分 分析^[13-15]。卡尔曼滤波是一种递推性质的线性滤波算法,其 基本思想是利用前一次计算所得到的结果及当前测量的观测 值进行递推计算。对于被测对象已知的情况下,差分吸收光 谱法通过数字滤波的方法可以较好地滤除干扰气体和粉尘等 引入的噪声,信号中的噪声基本呈现白噪声特点。

卡尔曼滤波算法基于两个基本方程,即状态方程和观测 方程。

状态方程为

$$c(k) = Ic(k - 1)$$

观测方程为
$$x(k) = s^{T}(k) C(k) + n(k)$$
 (6)

基于卡尔曼滤波的 DOAS 法气体浓度反演公式中各参数的意义如下。

状态方程(5)中的 c(k) 为在系统测量得到的响应信号基础上,利用滤波算法得到分析系统的状态估计。本模型中 c(k) 代表在波长 k 处被测物的浓度; x(k) 为在波长 k 处得到 的响应测量值即差分吸光度; $s^{T}(k)$ 是测量值与状态之间关 系的系数,是由差分吸收截面组成的所谓的系统状态的转移 矩阵,它表示分析系统由 k - 1 点处的状态过渡到 k点状态时 的关系; n(k) 为具有零均值的白色测量噪声。卡尔曼滤波的 算法公式及算法步骤可参考文献[16]。

3 实验系统与结果分析

3.1 实验系统

实验装置如图 2 所示,包括配气部分、预加热管段和测量主体部分。光源为氙灯,探测器光谱范围为 200~1 100 nm,分辨率为 0.4 nm。



Fig. 2 Schematic diagram of DOAS system

1: 光源; 2: 光纤; 3、7: 透镜; 4: 粉尘单元; 5: 温控装置; 6: 加热带; 8: 光谱仪; 9: PC; 10: 高纯氮; 11: 发尘装置; 12: 收尘装置; 13: 真空泵; 14: K型热电偶; 15: 压力表; 16: 烟气分析仪; 17: 废气吸收装置; 18: 预热管段; 19: 混合单元; 20: 流量计; 21 标准气

氙灯发出的光经光纤由透镜准直后先通过直径为 6 cm、 长度为 50 cm 的不锈钢管粉尘单元,两端用石英窗口加以密 封。出射光进入同等长度的气体测量单元,其效果等同于光 通过同等长度的粉尘和气体的混合单元^[10,11]。透射光经透 镜聚焦后由光纤导入光谱仪,光谱仪输出信号送入计算机进 行数据处理。系统中的发尘装置采用了流化床的原理,将铜 粉和粉尘按照质量进行配比,用高纯氮气对床料流态化。由 于铜粉和粉尘密度存在较大的差异,因此可以产生均匀且连 续的粉尘,改变氮气流量可以获得不同浓度的粉尘。

在常温常压流动状态下,应用基于算法融合的 DOAS 技术对烟气中的 SO₂ 浓度进行了测量试验。在 290~310 nm 波段上对 SO₂ 浓度进行反演,光程为 0.5 m。

3.2 实验结果与分析

3.2.1 基于不同算法的 SO₂ 纯组分浓度测量比较

基于不同算法的 SO₂ 浓度反演误差如图 3 所示。图中实 线表示基于传统 DOAS 算法的反演误差,与左边的纵坐标相 对应; 虚线表示基于卡尔曼滤波的 DOAS 算法的反演误差,

(5)

与右边的纵坐标相对应。底部的横坐标表示 SO₂ 浓度,顶部的横坐标是对应浓度下的差分吸光度的最大值,用 *OD* _m 表示。





从试验结果来看,当 SO₂ 浓度为 20 mg ·m⁻³时,基于 传统 DOAS 算法的反演误差高达 229 %;与之相比,基于改 进 DOAS 算法的反演误差接近于零。随着浓度的逐渐增大, 前者的反演误差先是逐渐减小,当浓度增加到 326 mg ·m⁻³ 时,浓度进一步增加,反演误差的绝对值基本保持在 10 %以 内,当浓度超过 7 877 mg ·m⁻³时,反演误差逐渐增大。在 固定光程下逐渐增加气体浓度相当于在气体浓度不变的情况 下增加其光程,其试验结果与文献^[5]一致。对于改进算法, 当气体浓度低于 7 877 mg ·m⁻³时,其反演误差的绝对值低 于 10 %,随着浓度继续增加,误差逐渐增大,且大于相同浓 度下传统 DOAS 算法的反演误差,两种算法对气体浓度反演 结果的规律截然相反。

根据对实验结果的分析和研究发现,可以将差分吸光度 的最大值 *OD* m 作为阈值,如图 3 中顶部的横坐标所示,将 传统 DOAS 算法和改进 DOAS 算法相结合,充分利用各自 算法的特点。由 DOAS 技术的特点可知,实际测量过程中 *OD* m 值的计算不受粉尘和干扰气体的影响。文中提出了两 个阈值,将 SO₂ 浓度测量分成了 3 个区域:当 *OD* m < 0.048 1时,采用改进 DOAS 算法;当 0.048 1 < *OD* m < 0.927 2 时,采用传统 DOAS 算法;当 *OD* m > 0.927 2 时,两 种算法相对误差的绝对值均超过 10%,且随着 *OD* m 值的增 大误差逐渐增大。

3. 2. 2 存在 NO 干扰时的 SO2 浓度测量结果比较

图 4 给出了存在 NO 干扰时的 SO₂ 浓度测量结果对比, 实线与左边的纵坐标对应, 虚线与右边的纵坐标对应, 底部 的横坐标表示 OD_m 。标准浓度为 2 783 mg ·m⁻³的 NO 气体 以 3 L ·min⁻¹的流量通过长度为 0.5 m、直径为 0.06 m 的 测量单元。从图 4 中可以很明显地看出, OD_m 值属于文中 划定的第二个区域,基于传统 DOAS 算法的反演结果要优于 基于改进 DOAS 算法的反演结果, 与 3.2.1 节中得出的结论 相一致。尽管存在 NO 气体的干扰, 图 4 中给出的基于传统 DOAS 算法的最大反演误差小于9%。



based on different algorithms

3. 2. 3 含尘气流中的 SO2 浓度反演

采用两种算法分别对含尘气流中的 SO2 浓度进行了反 演,实验工况及图 5 说明见表 1。从图 5 可以清晰地看出,只 有粉尘存在的情况下,与原始光谱比较,透射光谱的结构没 有发生变化,只是在幅值上有一个平移;当有气体存在的时 候,光谱的结构和幅值都发生了变化。



Fig 5 Comparison of original and transmitted spectrum

Table 1Experimental conditions

曲线 气体浓度 粉尘浓度 光程 分辨率 编号 /(mg · m ⁻³) /(mg · m ⁻³) /m /m 1 0 0 2 134 800 3 0 800 0.5 4 689 800 5 182 800			1		
1 0 0 2 134 800 3 0 800 0.5 0.4 4 689 800 5 182 800	曲线 编号	气体浓度 / (mg ⋅m ⁻³)	粉尘浓度 / (mg ⋅m ⁻³)	光程 / m	分辨率 / nm
2 134 800 3 0 800 0.5 0.4 4 689 800 5 182 800	1	0	0		
3 0 800 0.5 0.4 4 689 800 5 182 800	2	134	800		
4 689 800 5 182 800	3	0	800	0.5	0.4
5 182 800	4	689	800		
	5	182	800		

由图 6 可知,表 1 中给出的气体浓度所对应的 *OD*_m 值 跨越了上文提出的第一和第二区域,基于改进 DOAS 算法在 第一区域的测量结果要明显优于传统 DOAS 算法,在第二区 域正好相反。当处于表 1 中给出的第 3 种工况即不存在任何 气体时,基于改进 DOAS 算法的测量结果为 - 1.1 mg · m⁻³,而基于传统 DOAS 算法的测量结果却高达 40 mg · m^{-3} ,此时对应的 OD_m 值为 0.005 8。上述试验结果再一次 说明了根据差分吸光度值最大值判别法进行精确测量烟气浓 度的可行性。





4 结 论

本文对传统 DOAS 算法和基于卡尔曼滤波的 DOAS 算 法进行了研究,并进行了烟气浓度测量实验。实验研究表 明,在有粉尘和干扰气体存在的情况下,基于改进 DOAS 算 法系统的 SO₂ 浓度检测下限可扩展到低于 28.6 mg·m⁻³。 进一步研究发现,DOAS 法烟气浓度测量可以根据差分吸光 度值的最大值 *OD*^m 设定阈值,将传统 DOAS 算法和改进 DOAS 算法相结合。当 *OD*^m < 0.048 1 时,采用改进 DOAS 算法;当 0.048 1 < *OD*^m < 0.927 2 时,采用传统 DOAS 算 法;当 *OD*^m > 0.927 2 时,两种算法反演结果的相对误差均 较大,必须进行线性度校正。在没有 SO₂ 气体输入的情况 下,基于改进 DOAS 算法的浓度输出为 - 1.1 mg·m⁻³。因 此,本文提出的基于算法融合的 DOAS 技术对烟道等短光程 下的烟气污染物浓度能够实现精确测量,且不易受粉尘和干 扰气体的影响。

- 考文献
- [1] XU Xiang-de, ZHOU Xiurji, SHI Xiao-hui(徐祥德,周秀骥,施晓晖). Science in China, Ser. D(中国科学 D 辑), 2005, 35(supplement 1): 1.
- [2] State Environmental Protection Administration, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine (国家环境保护 总局,国家质量监督检验检疫总局). China Cement (中国水泥), 2005, (2): 7.
- [3] Kim K H, Kim M Y. Atmospheric Environ., 2001, 35: 4059.
- [4] Platt U, Perner D, et al. J. Geophys. Res., 1979, 84(10): 6329.
- [5] Platt U. Chemical Analysis Series. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- [6] Platt U, Perner D, Harris GW. Geophys. Res. Lett., 1980, 7:89.
- [7] Platt U, Perner D. J. Geophys. Res., 1980, 85(12): 7453.
- [8] PENG Furmin, XIE Pinrhua, SHAO Shiryong, et al (彭夫敏, 谢品华, 邵士勇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱 分析), 2008, 28(3): 507.
- [9] XIE Pirrhua, FU Qiang, LIU Jian-guo, et al (谢品华, 付 强, 刘建国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(9): 1584.
- [10] TANG Guang-hua, XU Chuan-long, SHAO Li-tang, et al (汤光华, 许传龙, 邵理堂, 等). Journal of Engineering Thermophysics (工程热物理学报), 2008, 29(3): 456.
- [11] TANG Guang-hua, XU Chuan-long, SHAO Li-tang, et al (汤光华, 许传龙, 邵理堂, 等). Chinese Journal of Aparatus and Instrument (仪器仪表学报), 2008, 29(2): 244.
- [12] Mellqvist J, Rosen A. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1996, 56(2): 209.
- [13] Vanveen E H, Oukes F J, Deloosvollebregt M T C. Spectrochimca Acta, 1990, 45B: 1109.
- [14] Vanveen E H, Deloosvollebregt M T C. Analytical Chemistry, 1991, 63: 1441.
- [15] Vanveen V H, Bosch S, Deloosvollebregt M T C. Spectrochimca Acta, 1993, 48B: 1691.
- [16] SHEN Lan-sun, et al (沈兰荪,等). ICPAES: Compensation of Spectral Interference (ICPAES:光谱干扰校正方法的研究). Beijing: Beijing University of Technology Press(北京:北京工业大学出版社), 1997. 134.

Research on In-Situ Monitoring of SO₂ Concentration in the Flue Gases with DOAS Method Based on Algorithm Fusion

TANG Guang-hua, XU Chuan-long, SHAO Li-tang, YANG Dao-ye, ZHOU Bin, WANG Shi-min School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China

Abstract Valuable achievements on differential optical absorption spectroscopy (DOAS) for monitoring atmospheric pollutants gas have been made in the past decades. Based on the idea of setting the threshold according to the maximum value, symbolized as $OD_{\rm m}$, of differential optical density, the algorithm of traditional DOAS was combined with the DOAS algorithm based on the kalman filtering to improve the detection limit without losing measurement accuracy in the present article. Two algorithms have different inversion accuracy at the same ratio of signal to noise and the problem of inversion accuracy was well resolved by combining two algorithms at short light path length. Theoretical and experimental research on the concentration measurement of SO₂ in the flue gases was carried out at the normal temperature and atmospheric pressure. The research results show that with the $OD_{\rm m}$ less than 0. 048 1, the measurement precision is very high for SO₂ with the improved DOAS algorithm. The measurement lower limit of SO₂ is less than 28. 6 mg $\cdot m^{-3}$ and the zero drift of the system is less than 2. 9 mg $\cdot m^{-3}$. If the $OD_{\rm m}$ is between 0. 048 1 and 0. 927 2, the measurement precision is high with the traditional DOAS algorithm. However, if the $OD_{\rm m}$ is more than 0. 922, the errors of measurement results for both two DOAS algorithms are very large and the linearity correction must be performed.

Keywords DOAS; Kalman filtering; Algorithm fusion; Maximum value of differential optical density; Monitoring of flue gases; Measurement lower limit

(Received Jun. 18, 2008; accepted Sep. 20, 2008)