

利用 SOF-FTIR 技术监测化工厂区 SO₂ 排放

金 岭, 高闽光, 刘志明, 童晶晶

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

摘 要:介绍了一种实时监测化工厂区域污染气体浓度分布情况的新方法,即太阳掩星法傅里叶变换红外光谱技术(SOF-FTIR),建立了复杂条件下获取背景谱、测量谱和污染区域周边大气透过率谱的简化模型。通过对欲监测污染源区域周边做闭环连续测量以获得测量光谱,最终应用非线性最小二乘拟合算法对污染源区域污染气体的柱浓度信息进行反演,并运用此方法对某化工厂区域二氧化硫气体的浓度分布情况进行了测定和分析。相对于传统的 FT-IR 监测方法,该方法操作简单、机动性强,在污染气体区域监测以及其他污染源污染排放应急监测等应用领域具有良好的应用前景。

关键词:太阳掩星法傅里叶变换红外光谱;污染浓度分布;应急监测

中图分类号:O433.4 **文献标识码:**A

Application of SOF-FTIR method in measuring SO₂ emission of chemical plant

JIN Ling, GAO Min-guang, LIU Zhi-ming, TONG Jing-jing

(Key Lab of Environment Optics & Technology, CAS, Anhui Institute of

Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: A new method is introduced to real-timely monitor the pollution gas discharge of chemical plant. The method is called Fourier Transform Infrared Spectrometry based on the Solar Occultation Flux technique(SOF-FTIR). A simplified model is also proposed to obtain background spectrum, measurement spectrum and atmospheric transmittance near the pollution gas. Measurement spectrum is obtained by continuously measuring the contaminated areas at a closed-loop manner. And density column of pollution gas is achieved by using the nonlinear least squares fitting algorithm(NLLS). Using this method, remote sensing experiments of SO₂ discharge around a chemical plant were made. Compared with traditional FTIR methods, this method is featured with convenient operation and high maneuverability, so it has a good application prospect in pollution monitoring and other contingency measurement applications.

Key words: SOF-FTIR; pollution concentration distribution; emergency monitoring

1 引 言

改革开放以来,我国经济飞速发展,工业生产规模日趋壮大,但工业生产过程中及其他途径产生的有害气体排放造成了严重的大气污染问题,工厂污染物大量排放和化工泄露等环境污染事故也不断增加。近年来,环境保护与治理工作受到国家和民众的日益重视,针对环境污染方面问题的法律、法规也

相继出台。其中,工业污染源监测是污染源监督管理的重要组成部分,是了解和掌握区域排污状况和

基金项目:国家“863”计划资源环境技术领域重点课题项目(No. 2007AA061504)资助。

作者简介:金 岭(1981-),男,在读博士研究生,主要从事光谱信号处理与分析等方面的研究。E-mail: ljin@aiofm.ac.cn

收稿日期:2010-06-08

排污趋势的手段,其监测结果和资料在环境治理的各项决策起着至关重要的作用^[1]。

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 技术是近年来迅速发展的一门综合性探测技术,已广泛地应用于污染源气体排放、突发性大气污染事故的机动应急监测^[2-3]。由于大气中大多数的微量、痕量气体都是红外活性气体,在 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ 波段范围内具有吸收和发射红外特征光谱的能力,这个波段称为中红外区或分子指纹区,对于光谱测量非常有利,因而 FTIR 在大气环境监测中应用前景非常广泛。

传统的傅里叶变换红外光谱遥测技术按参照光源的获取形式主要分为主动式和被动式两种^[4-6]。由于主动式 FTIR 系统需要人为提供红外光源,这样,在一些特殊情况下,如有毒有害物质泄漏、监测区域周边环境恶劣等,无法进行气体采样或不能安装人工光源,此时不能采用主动式 FTIR 光谱技术进行测量。被动式 FTIR 技术一般以天空为背景,但由于被动测量技术的测量灵敏度由被测目标和背景之间的温差决定,一般情况下,监测下限比主动式测量差几个量级。同时,以上两种方式在气体监测应用中,通常只是对某一点进行监测、分析,但在某一较大区域内(比如某化工区周边)污染气体的排放及分布状况测量中,普遍存在机动性能不强,难以做到真正意义上的实时、快速监测。

相比而言,本文提出的基于太阳跟踪仪实现的车载 SOF-FTIR 方法很好地解决了这一问题。它是被动式 FTIR 技术的一种,但它以太阳直射光作为光源^[7],较天空等背景强度问题明显改善,并且可以在快速移动扫描污染排放区域,测量大气中污染气体的柱密度,后期结合气象数据还可进一步获取污染源的分布及扩散信息。实验中将 FTIR 光谱仪与太阳跟踪仪连接在一起并放置在监测车上,对化工厂区周边进行闭合环路连续测量。通过太阳跟踪仪的校正,使得运动过程中光谱仪仍能不间断的对太阳光谱进行记录,并结合背景谱得到测量区域内污染组分(本文以 SO_2 为例)的透过率,从而反演出化工厂区 SO_2 的气体浓度分布。实验结果真实反映了该化工厂周边某主要污染物 SO_2 的分布情况,表明 SOF-FTIR 技术在化工厂区以及其他污染气体排放源区的周边实时检测及污染气体排放总量及扩散状况分析等应用领域前景广阔。

2 实验部分

2.1 原理

SOF-FTIR 采用的光源为太阳直射光,在光源进入光谱仪进行采样之前,先后穿射了从地表、对流层到逃逸层等多层空间,而大气的温度和压力随着高度的增加发生着变化。为精确计算,根据温度压力的不同将整层大气分为若干层,依据红外物理相关知识,每一层都接收到前一层的辐射并对下一层输出辐射。因此,第 i 层输出的光谱辐射强度 $I_i(\nu)$ 可表示为:

$$I_i(\nu) = \varepsilon_i(\nu) B_i(\nu, T_i) + \tau_i(\nu) I_{i-1}(\nu) + \rho_i(\nu) \quad (1)$$

其中, $B_i(\nu, T_i)$ 与物质的温度有关,为 i 层温度 T_i 下的黑体辐射强度,表示为:

$$B(\nu, T) = \frac{C_1 \nu^3}{e^{C_2 \nu/T} - 1} \quad (2)$$

式中, $C_1 = 3.7418 \times 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2$, $C_2 = 1.4388 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$ 分别为第一辐射常数和第二辐射常数; $I_{i-1}(\nu)$ 为前一层输出的辐射强度; $\rho_i(\nu)$ 为第 i 层中所有物质的散射贡献; $\varepsilon_i(\nu)$ 为第 i 层的发射率; $\tau_i(\nu)$ 为第 i 层的透过率。

辐射在大气中传输时,除透过的能量外,部分能量被大气吸收和散射,但辐射的总能量不变,即:

$$\alpha(\nu) + \tau(\nu) + \rho(\nu) = 1 \quad (3)$$

其中, $\alpha(\nu)$ 是大气吸收率; $\tau(\nu)$ 是大气发射率; $\rho(\nu)$ 是大气散射率。

如果是长波的红外辐射,通常情况下大气的散射因素可以忽略($\rho(\nu) \approx 0$),则式(3)简化为:

$$\alpha(\nu) + \tau(\nu) = 1 \quad (4)$$

根据 Kirchhoff 定律,气体发射率等于气体吸收率,即:

$$\alpha(\nu) = \varepsilon(\nu) \quad (5)$$

由式可得:

$$\varepsilon(\nu) = 1 - \tau(\nu) \quad (6)$$

则式(1)可表示为:

$$I_i(\nu) = (1 - \tau_i(\nu)) B_i(\nu, T_i) + \tau_i(\nu) I_{i-1}(\nu) \quad (7)$$

严格来说,各个层的气体组成以及其对在其中穿射的太阳光在各个谱段的吸收状况($\tau_i(\nu)$)不尽相同。但由于污染源排放气体主要位于近地面,因此,为简化分析,我们将多层传输模型简化为两层传输模型,如图1所示,分为高层大气层和近地表及扩散层。

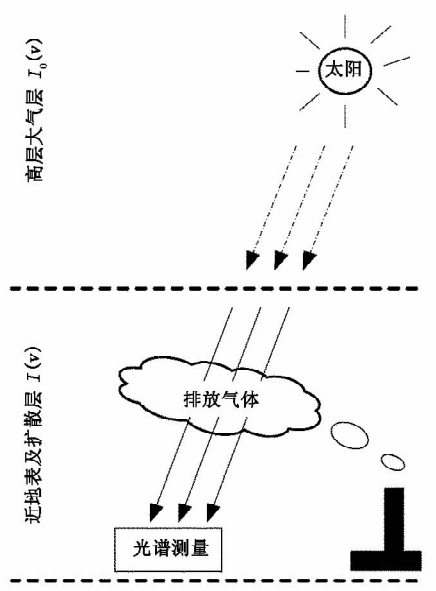


图1 两层传输模型

Fig. 1 two-layers model of atmospheric transmission

假定太阳辐射到达近地表及扩散层上方时强度为 $I_0(v)$, 经过近地表及扩散层被排放气体选择吸收后的强度为 $I(v)$ 。那么:

$$I(v) = (1 - \tau(v))B(v, T) + \tau(v)I_0(v) \quad (8)$$

其中, T 为排放气体平均温度; $(1 - \tau(v))B(v, T)$ 是排放气体自身的发射强度; $\tau(v)$ 为排放气体的透过率。太阳表面温度约为 6000 K, 当光源为太阳直射光时, 即使太阳辐射经过了长距离的发散和整层大气的衰减, $I_0(v)$ 仍然远大于 $B(v, T)$ 。通常可以忽略排放气体自身的发射强度 $(1 - \tau(v))B(v, T)$, 即:

$$I(v) = \tau(v)I_0(v) \quad (9)$$

根据 Beer-Lambert 定律, 被测物质对红外光的吸收服需从以下公式:

$$I(v) = I_0(v) \cdot e^{-\sigma \cdot N \cdot L} \quad (10)$$

式中, $I(v)$ 为气体吸收后的光强; $I_0(v)$ 为没有气体吸收时的光强; σ 为每个分子的吸收截面 ($\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$); N 为被测物质的浓度 ($\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$); L 为总的气体吸收光程长。

对照式(9), 可知:

$$\tau(v) = e^{-\sigma \cdot N \cdot L} \quad (11)$$

理论上说, $I_0(v)$ 为太阳直射光在位于近地表及扩散层上方、尚未穿过污染气体云团时的太阳直射光光强, 实际操作中, 我们在距离实验区域外围选择一处空气相对洁净、自身没有污染源排放且不受实验区域排放的污染气体扩散影响的地方(一般要求位于污染源上风向区域), 通过同套实验装置获得一条背景参考光谱作为 $I'_0(v)$, 并以此来代替 $I_0(v)$, 如图 2 所示。

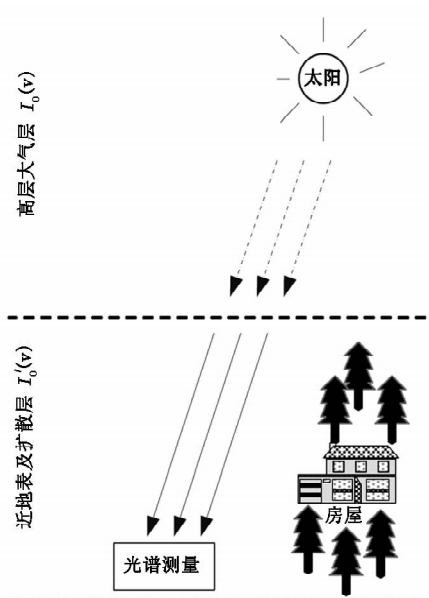


图2 获取背景谱

Fig. 2 obtain background spectra

对于获取到的经过 SO₂ 吸收后的光谱($I(v)$)和没有 SO₂ 吸收时的光谱($I_0(v)$), 通过对 SO₂ 吸收波段(主要分布在 2450 ~ 2560 cm^{-1})进行处理, 从而扣除高层大气层对于太阳光的影响, 得到近地表的大气透过率以真实反映出近地表实验局域排放的 SO₂ 对光谱的吸收作用, 反演出 SO₂ 的浓度信息。

这样处理的另一个优点是: 可以扣除背景参考谱和测量光谱中相同浓度的常规气体的影响, 透过率谱中只剩下常规气体变化部分的吸收和排放气体的吸收。

2.2 实验设备与方法

实验选用自行开发研制的车载 SOF-FTIR 装置, 其中光谱仪分辨率 1 cm^{-1} , 1 次扫描平均, 液氮制冷型碲镉汞 (MCT), 仪器 NESR = $5.0 \times 10^{-9} \text{ W}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sr} \cdot \text{cm}^{-1})$ 。实验将光谱仪与太阳跟踪仪以及 GPS 设备连接在一起并放置在车中(如图 3 所示), 在某化工厂外围上风向某处空气相对洁净的

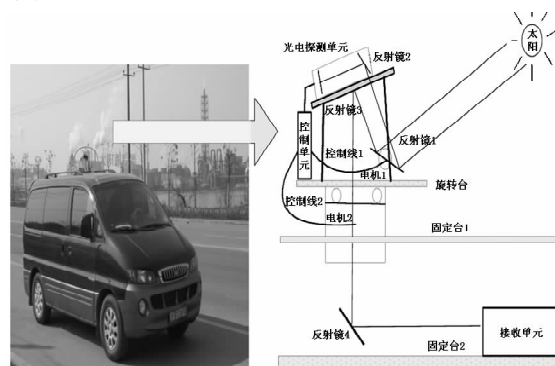


图3 SOF-FTIR 及太阳跟踪仪简图

Fig. 3 sketch of SOF-FTIR & sun-tracker

地方先采一条光谱作为背景谱 $I_0(\nu)$ 。

由于实验获取光谱的光源为太阳光,故将式(10)中 L 设为定量1参与后期浓度反演运算,最终所得的浓度为柱浓度。在2010年1月13日14时04分00秒至14时18分51秒时间段内,围绕该化肥厂进行车载全自动跟踪测量,连续获取测量光谱(获取一条测量光谱的时间在4~6 s),车速约30 km/h。

该化工厂区年产高纯阴极铜40万吨,工业硫酸100万吨以及一定数量的金、银等冶炼副产品。主要排放气体为二氧化硫、一氧化碳等。通过对此闭合路径上各个点所获取的光谱进行系统处理,从而对该化工厂周边的二氧化硫分布情况进行反演、分析。

3 实验结果与讨论

3.1 结果

图4所示为实验数据分析选用的光谱数据库中二氧化硫的特征吸收光谱,即式(10)中的 σ 。由图中可见,二氧化硫在 $2440 \sim 2540 \text{ cm}^{-1}$ 内有较明显的吸收特征。

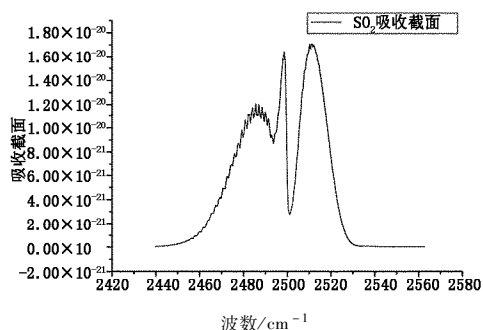


图4 二氧化硫吸收特征谱

Fig. 4 characteristic absorption band of SO_2

为便于说明问题,我们从车载实验不间断获取的光谱中选取地理坐标为北纬 $30^\circ 55' 71.06''$ 、东经 $117^\circ 46' 41.02''$ 这一点采集到的光谱进行分析,其他测量谱的分析过程与此相同。

图5为该测量谱与背景谱在二氧化硫主要的吸收截面($2440 \sim 2540 \text{ cm}^{-1}$)范围内的对照图。由图中可以看出,相对于背景谱,测量谱在二氧化硫主要的吸收截面内有较明显的吸收特征。用得到的二氧化硫吸收谱除以背景参考谱即可获得二氧化硫透过率谱,如图6所示。图7为对得到的透过率谱应用非线性最小二乘拟合算法进行拟合后得到的拟合谱与透过率谱的对照结果,由图中可以看出达到了很好的拟合效果;图8为残差光谱,其值较小并且呈噪声特性。

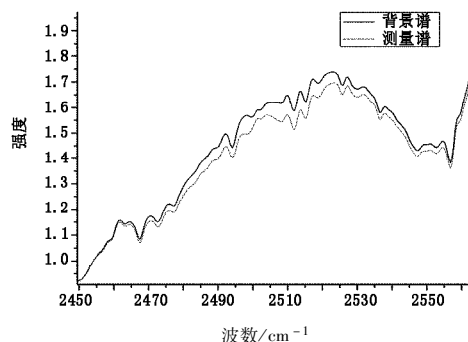


图5 测量谱与背景谱对照图

Fig. 5 comparison of measured spectra & background spectra

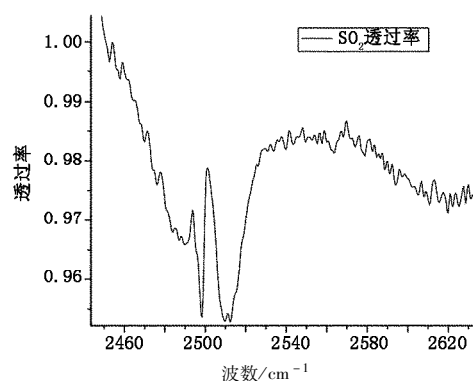


图6 透过率谱

Fig. 6 transmittance spectra

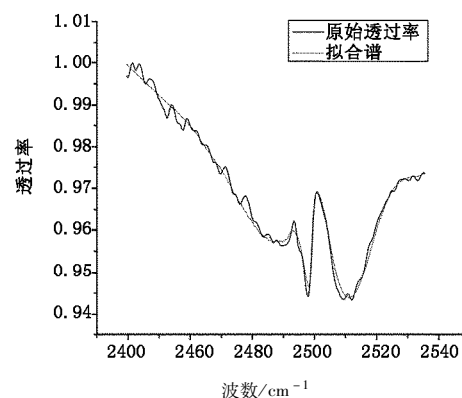


图7 拟合结果

Fig. 7 fitting spectra

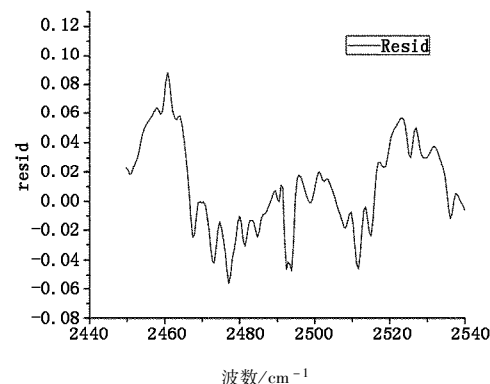


图8 残差光谱

Fig. 8 residual spectra

将拟合处理得到的数据带入数据库处理软件,按照 Beer-Lambert 定律,反演出此点的二氧化硫柱浓度信息为:762.87 ppm·m,误差范围为 ± 6.431697 ppm·m。

其他光谱均类似处理,并将各光条谱获取点位置信息与其对于算得的柱浓度结果显示如图9所示。图中,在以上事例光谱的采集位置北纬30°55′71.06″、东经117°46′41.02″附近测量到一个二氧化硫主排放源,且浓度分布依中心最大值处向监测路径两边呈逐渐下降趋势,这与该厂区主要位于闭合路径内该位置附近也基本吻合。

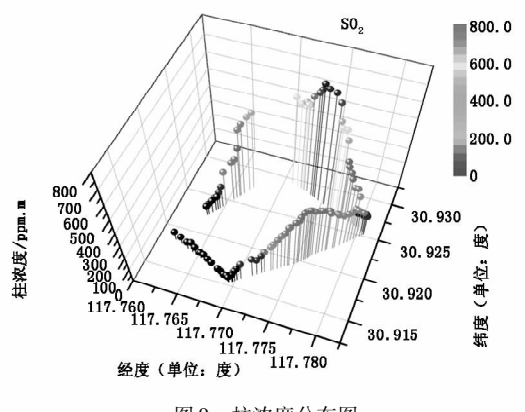


图9 柱浓度分布图

Fig. 9 column density distribution

3.2 误差与讨论

测量时间内主要风向为西南风,风速2 m/s左右。由于城市建筑物中风向及风速的复杂性以及垂直高度上的不稳定性,各种参数不容易精准获得,对实验结果的准确性有一定影响。通过对同一污染源排放区域在同一时间段或短时间间隔内做不同半径的闭合回路连续测量,并结合风速风向对不同闭环路径测量结果进行综合分析处理,从而对污染源气体排放的扩散状况进行定性定量分析是本课题下一步工作的重点方向。

实验用车运行过程中,应尽量做到平稳行驶,限于太阳跟踪仪机械部分运转速度,车速应控制在30 km/h左右。对于由于车辆颠簸、建筑物或其他障碍物遮挡造成的无效光谱采集后期数据处理时要加以剔除。这也是在图9中有部分路段没有柱浓度信息的原因所在。

此外,实验中应选用准确度较高的GPS设备以获取高精度的经纬度,以准确反映出各个采样光谱对应的实际地理位置。

4 结论

实验中对某化工厂区进行闭合路径上的连续光

谱采集,并结合先前在该区域周边上风向处测得的相对干净的背景参考谱进行分析,利用本文提出的方法反演得到的柱浓度结果很好的反映了该化工厂区二氧化硫的排放及分布状况,从而验证了车载SOF-FTIR装置在车载运动过程中具有良好的太阳跟踪精度,浓度反演方法可真实体现出监测气体的分布、扩散状况。这种方法操作相对简单且具有很好的机动性,在化工厂区等污染源区对污染气体浓度分布进行实时、在线检测以及污染源应急监测等场合可广泛开展应用。

参考文献:

- [1] 工业污染源监测管理办法(暂行)[Z].北京:国家环境保护局,1991-2-22.
- [2] 李昊,谢华,殷盛江. FTIR法在大气污染物监测中的应用研究及进展[J]. 科协论坛,2008,9:103-104.
- [3] Wu Jin-guang. Modern fourier transform infrared spectroscopy and its application [M]. Beijing: Scientific and Technical Documents Publishing House, 1994:443-461, 497-499. (in Chinese)
吴谨光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用[M]. 北京:科学技术文献出版社,1994:443-461,497-499.
- [4] Michael B Esler, David W T Griffiths, Stephen R. Wilson, Precision trace gas analysis by FT-IR spectroscopy. 1. Simultaneous analysis of CO₂, CH₄, N₂O, and CO in Air [J]. Analytical Chemistry, 2000, 72(1):206-214.
- [5] C Oppenheimer, P Francis, M Burton, et al. Boardman, Remote Measurements of Volcanic Gases by Fourier Transform Infrared Spectroscopy [J]. Appl. Phys. B, 1998, 67(4):505-515.
- [6] Gao Min-guang, Liu wenqing, Zhang tianshu, et al. Passive FTIR remote sensing of gaseous pollutant in heated plume [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(1):47-50. (in Chinese)
高闽光,刘文清,张天舒,等. FTIR被动遥测热烟羽中污染气体[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(1):47-50.
- [7] Cao Ting-ting, Luo Shi-rong, Zhao Xiao-yan, et al. Measurement and analysis of direct sunlight and skylight spectra [J]. Acta Physica Sinica, 2007(56):5554-5557. (in Chinese)
曹婷婷,罗时荣,赵晓艳,等. 太阳直射光谱和天空光谱的测量与分析[J]. 物理学报, 2007(56):5554-5557.