

定电位电解法测定烟气中 SO₂ 的干扰问题及解决方法

谢 馨,柏 松
(南京市环境监测中心站,江苏 南京 210013)

摘 要:烟气的含湿量、负压、干扰气体都会对 SO₂ 监测数据产生一定干扰,有时甚至会严重偏离实际值。基于定电位电解法测定烟气中 SO₂ 的原理,提出采样管设置加热冷凝功能;测试过程注意采样流量变化,当负压超过 2.3 kPa 临时压力时需采取前置抽气泵消除压力;以及计算干扰气体临界浓度,进行软件修正等解决方法。

关键词:二氧化硫;含湿量;负压;干扰气体

中图分类号: X830 **文献标识码:** B **文章编号:** 1674-6732(2010)-05-0025-02

Problems and Solution on the Interference in Sulfur Dioxide Analysis with Fixed-potential Electrolysis

XIE Xin, BAI Song
(Nanjing Environmental Monitoring Central Station, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

ABSTRACT: Gas pressure, moisture content and interference gas could affect sulphur dioxide concentration monitoring, and sometimes even produce a gravely deviates. Based on the principle of sulfur dioxide measured by fixed-potential electrolysis, we proposed several solutions: adding heating/condensing function on the sampling tube, keeping a suitable sampling flow and using prepositive pump to reduce the subpressure when it is beyond 2.3 kPa, calculating the critical concentration, modifying the software, and so on.

KEY WORDS: sulfur dioxide; moisture content; negative pressure; interference gas

1 定电位电解法工作原理

2000 年 12 月国家环境保护总部发布了《固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法》标准(HJ/T 057—2000)。定电位电解法的核心就是定电位电解传感器。

定电位电解传感器主要由电解槽、电解液和电极组成,传感器的 3 个电极分别称为敏感电极(sensing electrode)、参比电极(reference electrode)、对电极(counter electrode),简称 S. R. C^[1]。被测气体由气孔通过渗透膜扩散到敏感电极表面,在敏感电极、电解液、对电极之间进行氧化反应;参比电极在传感器中不暴露在被分析气体之中,它为电解液中的工作电极提供恒定的电化学电位^[1]。被测气体通过渗透膜进入电解槽,与传感器电解液中扩散吸收的 SO₂ 发生氧化反应。

基于这种原理,烟气的含湿量、负压、干扰气体都会对 SO₂ 监测数据产生一定干扰,有时甚至会使测定结果严重偏离实际值,这就对现场测试提出更

高的要求,要学会对监测结果进行科学的分析。

2 测试过程中的干扰及控制

主要从湿度、负压、干扰气体 3 方面对 SO₂ 测试过程中的干扰情况进行分析。

2.1 湿度对 SO₂ 测试的干扰

问题:含湿量高的烟气进入取样管路后,当温度降低低于露点温度时,取样管会产生冷凝水,采样枪设置的烟尘过滤器亦极易出现冷凝现象,导致烟气中的 SO₂ 会被吸收,进入传感器的 SO₂ 浓度降低,造成监测结果产生负偏差。

对策:要确保采样管内不得有冷凝水。采样管应有加热预冷凝功能,若无加热预冷凝功能,则须将采样探针充分放入烟道,利用烟道的温度加热,并尽可能缩短采样管和仪器之间的距离,减少误差。

收稿日期:2009-11-17; 修订日期:2009-12-16

作者简介:谢馨(1982—),女,助理工程师,本科,从事环境监测工作。

2.2 负压对 SO₂ 测试的干扰

问题:现场监测时,由于烟气负压过高,导致进入气路压力过低,造成 SO₂ 进入电解池的流量减弱,厂方为了克服这种压力变化导致测试结果的误差,在气路中采用了微孔稳流器并在电路设计上给以补偿,但是当负压达到一定极限时这种抗压措施将失去作用^[2]。

对策:采样流量的变化将影响测试仪器的准确性。测试过程中,应时刻注意采样流量的变化,确保仪器的采样流量与标定流量一致,对于平时实际使用的青岛崂山应用 3022 烟气测试仪,当负压增至 2.3 kPa 时,其监测的相对误差大于 5%。负压 2.3 kPa 是监测的临界压力,如果烟气的负压超过 2.3 kPa 则要考虑采样前置抽气泵以消除负压,或者更换监测点位,选取在增压风机后端进行取样测试^[3]。

2.3 干扰气体对 SO₂ 测试的干扰

每种传感器对应一种特定的监测气体,SO₂ 传感器设置的渗透膜主要作用是防止电解液受到污染,影响电解电位发生变化,但是渗透膜不能阻挡一些与 SO₂ 分子直径相近的气体分子,当烟气中这些分子与 SO₂ 共存时,将会穿透渗透膜进入电解槽,当物质的电解电位与 SO₂ 的电解电位相近时就会发生电解造成干扰^[4]。现场采样时,烟气中的 H₂S、NO_x 和 CO 气体均会对 SO₂ 产生影响。

对于现场实际监测使用的崂山应用 3022 型烟气测试仪,崂应公司测试提供的对两种不同浓度干扰气体测试结果如表 1 所示。

表 1 SO ₂ 电化学传感器(带 H ₂ S 过滤)干扰参考数据			
干扰 气体	$\varphi/\times 10^{-6}$	SO ₂ 传感器 响应/ $\times 10^{-6}$	SO ₂ 传感器响 应/(mg·m ⁻³)
CO		< 3.5	< 8
H ₂ S	100	0	0
NO		0	0
NO ₂		≈ -125	≈ -174

2.3.1 H₂S 干扰

正常情况下锅炉烟气中 H₂S 含量一般较少,其干扰可以忽略不计,而垃圾焚烧炉中会含有较高的 H₂S 气体,因此,在测定 SO₂ 之前,必须要考虑去除 H₂S 气体,可用乙酸铅棉消除 H₂S 的干扰。

2.3.2 NO_x 干扰

NO_x 主要包括 NO 和 NO₂。NO 对 SO₂ 的测试影响很小,可以不考虑。主要是 NO₂ 对 SO₂ 的测

试产生负干扰。对于一般燃烧烟气,NO₂ 的排放浓度与燃料有关^[5]。干扰气体的临界浓度值可以通过气体干扰数据近似计算得到,其计算方法是用允许偏差 5% 除以干扰值的百分数。例如 NO₂ 的干扰百分数为 -125%,临界质量分数 = 0.05/1.25 = 4%,因此当 NO₂ 浓度超过临界质量分数 4% 时,SO₂ 的监测结果会大于允许偏差,考虑用软件程序进行修正,确保监测结果的准确性。

2.3.3 CO 干扰

CO 对 SO₂ 的影响是正干扰,一般测试过程中,CO 的排放浓度与燃烧的工况有关。正常情况下,锅炉测试中 CO 浓度的差别值非常大,在很短时间内从零到几千毫克每立方不等。建议在测试锅炉、水泥窑、烧结机烟气时,同时测试 SO₂ 和 CO,当 CO 超过临界浓度时,可以考虑用非分散红外吸收法进行测试。

3 结论

通过试验和理论计算,对定电位电解法测试仪器的湿度干扰、负压干扰和干扰气体对 SO₂ 测试结果的影响进行系统分析和探讨,得出以下结论:

- (1) 现场测试,采样管要有加热预冷凝功能,或采样时将采样探针充分放入烟道,利用烟道的温度加热,防止烟气中水汽冷凝。
- (2) 测试过程中,时刻注意采样流量的变化,当负压增至 2.3 kPa 时,其监测的相对误差大于 5%,负压为 2.3 kPa 是监测的临界压力。
- (3) 测试过程中,对于气体干扰,主要通过烟气预处理装置和计算临界浓度修正结果,来确保监测数据的准确性。

[参考文献]

[1] 国家环保总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法[M]. 4 版增补版. 北京:中国环境科学出版社,2007.

[2] 金丽莎. 烟道气中二氧化硫的干扰消除[J]. 中国环境监测, 1996,12(1).

[3] 黄维. 烟道气中 SO₂ 质量控制的研究[J]. 中国环境监测, 1998,14(4).

[4] 张爱萍. 烟气中二氧化硫测定方法的研究[J]. 云南化工, 2009,36(2).

[5] 姜汉山,赵辉. 定电位电解法测定烟道内二氧化硫准确性探讨[J]. 辽宁城乡环境科技,2006,26(3):35-36.

(本栏目编辑 熊光陵)