

# 大气污染源低浓度二氧化硫监测方法比较

徐宏

(上海市环境监测中心, 上海 200030)

**摘要:** 燃煤电厂烟气脱硫大多采用湿法脱硫原理, 导致脱硫尾部烟气排放温度低、湿度高、二氧化硫浓度低, 现有的二氧化硫监测采样系统和仪器无法准确测定其排放浓度。通过对不同方法和仪器的对比实验, 确定了适合在低温、高湿、低二氧化硫排气情况下的采样分析方法。

**关键词:** 湿法脱硫; 低浓度; 二氧化硫; 监测方法

**中图分类号:** X831

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1674-6732(2012)-03-0018-04

## The Selection of the Monitoring Methods of Low Concentration of SO<sub>2</sub> Emitted from Stationary Sources

XU Hong

(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

**ABSTRACT:** The wet desulfurization method has been normally used in coal-fired power plants, which causes low temperature, high moisture and low concentration of SO<sub>2</sub> in emission gas. Thus, the existing sampling systems and instruments cannot measure the SO<sub>2</sub> emission concentration exactly. The best sampling and analyzing methods through different experiments were confirmed.

**KEY WORDS:** wet desulfurization method; low concentration; SO<sub>2</sub>; monitoring method

### 0 引言

《中华人民共和国国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》要求到2010年, 全国二氧化硫排放总量比2005年减少10%。电力工业二氧化硫排放占全国总排放量的一半以上且容易做到集中控制<sup>[1]</sup>。因此, 电力行业是实现二氧化硫减排目标的重点控制行业。

上海市制定的《关于本市“十一五”期间燃煤电厂脱硫工程实施方案》, 要求上海市在“十一五”期间有14家燃煤电厂共计约40台燃煤机组实施脱硫工程, 涉及装机容量650万千瓦, 占总装机容量的53.9%。

目前, 现有燃煤机组以湿法脱硫(石灰石/石膏法)为主, 经过脱硫后烟气含湿量达到10%~14%, 而二氧化硫去除效率可以达到95%, 排放的二氧化硫浓度普遍都低于50 mg/m<sup>3</sup><sup>[2]</sup>。这导致现有的国标方法无法准确测定低浓度的二氧化硫排放浓度, 从而影响烟气治理设施脱硫效率的测定。该文通过对不同方法和仪器的对比试验, 确定了最佳的采样分析方法。

### 1 试验方案

#### 1.1 试验选择方法

(1) 碘量法: HJ/T 56-2000。

(2) 甲醛-盐酸副玫瑰苯胺法: 《空气和废气监测分析方法(第四版)》。

(3) 定电位电解法: HJ/T 57-2000; T 350型分析仪, TH 990型分析仪。

(4) 非分散红外吸收法: 《空气和废气监测分析方法(第四版)》; Model 3080型分析仪。

(5) 傅立叶变换红外光谱法: DX-4000型分析仪。

#### 1.2 试验步骤

在实验室用上述5种方法分别测定高、低浓度为887 mg/m<sup>3</sup>和28.4 mg/m<sup>3</sup>的标准气体, 根据测试结果, 筛选出进行现场测试的方法或仪器, 以现场测试的结果确定最佳的采样分析方法。

收稿日期: 2011-05-04

作者简介: 徐宏(1981—), 男, 工程师, 本科, 从事环境监测与工业区环境污染评估工作。

### 1.2.1 标气测定

分别对浓度为  $887 \text{ mg/m}^3$  和  $28.4 \text{ mg/m}^3$  的标准气进行测定, 每种方法或仪器测定 3 个样品, 以均值作为测定结果。

(1) 碘量法: 用 2 个 75 mL 多孔玻板吸收瓶串联采样, 每瓶各加入 30 mL 吸收液, 以  $0.5 \text{ L/min}$  流量采样, 采集样气浓度为  $887 \text{ mg/m}^3$ , 采样时间 20 min, 样品送实验室分析。

(2) 甲醛-盐酸副玫瑰苯胺法: 串联 2 个装有 50 mL 吸收液的多孔玻板吸收瓶, 以  $0.5 \text{ L/min}$  流量采样, 采集样气浓度为  $28.4 \text{ mg/m}^3$ , 采样时间 20 min, 样品送实验室分析。

(3) 定电位电解法 (T 350 型分析仪、TH 990 型分析仪)、非分散红外吸收法 (Model 3080 型分析仪)、傅立叶变换红外光谱法 (DX-4000 型分析仪): 通入纯净氮气和标准气进行清洗和标定, 分别测试浓度为  $887 \text{ mg/m}^3$  和  $28.4 \text{ mg/m}^3$  的标准气体, 以规定的采样流量连续自动采样。

### 1.2.2 现场测定

根据标气测定结果, 选定碘量法、甲醛-盐酸副玫瑰苯胺法、T 350 型定电位电解法分析仪、Model 3080 型非分散红外吸收法分析仪、DX-4000 型便携式傅立叶红外气体分析仪作为现场比对测试对象。在同一时间段内同时进行 6 组数据的测定, 以均值作为测定结果。

碘量法、甲醛-盐酸副玫瑰苯胺法、T 350 型定电位电解法分析仪、Model 3080 型非分散红外吸收法分析仪分别连接聚四氟乙烯采样管和不锈钢加热采样管进行采样, 以上 4 种采样分析方法分别使用两种不同的连接管同时进行采样分析, 对比不同方法之间测试结果的差异。不锈钢加热采样管温度加热至  $120^\circ\text{C}$ , DX-4000 型便携式傅立叶红外气体分析仪使用仪器配套的加热采样系统, 温度加热至  $180^\circ\text{C}$ 。

(1) 碘量法: 用单个 75 mL 多孔玻板吸收瓶采样, 加入 50 mL 吸收液, 5 mL 淀粉指示剂, 0.3 mL 碘溶液, 以  $0.5 \text{ L/min}$  流量采样至吸收瓶中溶液由蓝色变为无色, 记录采样时间。

(2) 甲醛-盐酸副玫瑰苯胺法: 用单个装有 50 mL 吸收液的多孔玻板吸收瓶, 以  $0.5 \text{ L/min}$  流量采样, 采样时间 20 min, 样品送实验室分析。

(3) 定电位电解法 (T 350 型分析仪)、非分散红外吸收法 (Model 3080 型分析仪)、傅立叶变换

红外光谱法 (DX-4000 型分析仪): 通入纯净氮气和标准气进行清洗和标定, 以规定的采样流量连续自动采样。

### 1.2.3 结果判断

为了判断 5 种方法对低浓度二氧化硫监测结果的合理性, 在对二氧化硫排放浓度监测的同时, 测定脱硫设施进口二氧化硫浓度, 进、出口烟气排放量, 并根据脱硫设施的设计效率 95% 和上海市发改委对全市电厂脱硫电价补贴的最低脱硫效率值 90%, 推算合理的脱硫设施出口的二氧化硫排放浓度范围, 以此来判断以上 5 种方法获得的实测结果的相对合理性。

## 2 结果及讨论

### 2.1 标气测定

#### 2.1.1 监测结果

不同方法或仪器对标准气体测定结果均值见表 1、表 2。

表 1 高浓度  $\text{SO}_2$  标气 ( $887 \text{ mg/m}^3$ ) 比对试验结果

| 编号 | 测试方法       | 测试结果及吸收效率                                   |   |   |            |            |
|----|------------|---|---|---|------------|------------|
|    |            | 第一级/<br>( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) | 第二级/<br>( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) | 总浓度/<br>( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) | 吸收效率/<br>% | 相对偏差/<br>% |
| 1  | 碘量法        | 820   | 23  | 843   | 95         | -5.0       |
| 2  | T 350      | /   | /   | 895   | /          | 0.9        |
| 3  | DX-4000    | /   | /   | 884   | /          | -0.3       |
| 4  | TH 990     | /   | /   | 892   | /          | 0.6        |
| 5  | Model 3080 | /   | /   | 880   | /          | -0.8       |

表 2 低浓度  $\text{SO}_2$  标气 ( $28.4 \text{ mg/m}^3$ ) 比对试验结果

| 编号 | 测试方法        | 测试结果及吸收效率                                   |   |   |            |            |
|----|-------------|---|---|---|------------|------------|
|    |             | 第一级/<br>( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) | 第二级/<br>( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) | 总浓度/<br>( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) | 吸收效率/<br>% | 相对偏差/<br>% |
| 1  | 甲醛-盐酸副玫瑰苯胺法 | 26.3  | 0.4   | 26.7  | 94         | -6.0       |
| 2  | T 350       | /   | /   | 22.9  | /          | -19.4      |
| 3  | DX-4000     | /   | /   | 25.7  | /          | -9.5       |
| 4  | TH 990      | /   | /   | 22.0  | /          | -22.5      |
| 5  | Model 3080  | /   | /   | 25.0  | /          | -12        |

#### 2.1.2 小结

(1) 使用化学法测定时, 第一级吸收瓶的吸收效率均可达到 92% 以上。因此, 使用一级吸收瓶就可以满足现场测定的要求。

(2) 5种测试方法对高浓度气体测定结果的平均相对偏差(绝对值,下同)为1.5%,对低浓度气体测定结果的平均相对偏差为13.9%,5种测试方法对高浓度气体的测定准确度要高于对低浓度气体的测定。

(3) 化学法测定结果的平均相对偏差为5.5%,略低于仪器法的8.3%。

(4) TH 990型定电位电解法分析仪对低浓度标气测定结果的相对偏差为-22.5%,要高于同类型的T 350型定电位电解法分析仪,所以选用T 350型定电位电解法分析仪进行现场比对测试<sup>[3]</sup>。

## 2.2 现场测定

### 2.2.1 监测结果

使用5种方法测定脱硫设施出口的二氧化硫浓度均值见表3。

表3 现场比对试验结果

| 编号 | 采样管类型  | 碘量法 | 甲醛-盐酸副玫瑰苯胺法 | T 350 | Model 3080 | DX-4000* |
|----|--------|-----|-------------|-------|------------|----------|
| 1  | 聚四氟乙烯管 | 61  | 40          | 23    | 未检出        | 43       |
| 2  | 不锈钢加热管 | 54  | 36          | 14    | 未检出        |          |

\*注:DX-4000使用配套的加热采样系统,未使用聚四氟乙烯和不锈钢加热管采样。

### 2.2.2 排放浓度计算结果

二氧化硫排放浓度通过以下公式计算:

$$Q_1 = C_{进口} \times Q_{进口}; \quad [1]$$

$$Q_2 = C_{出口} \times Q_{出口}。 \quad [2]$$

$$\eta_1 = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \times 100\% \quad [3]$$

式中: $Q_1$ ——进口SO<sub>2</sub>排放量,kg/h; $Q_2$ ——出口SO<sub>2</sub>排放量,kg/h; $C_{进口}$ ——进口SO<sub>2</sub>浓度,mg/m<sup>3</sup>; $Q_{进口}$ ——进口烟气流量,m<sup>3</sup>/h; $C_{出口}$ ——出口SO<sub>2</sub>浓度,mg/m<sup>3</sup>; $Q_{出口}$ ——出口烟气流量,m<sup>3</sup>/h。

将现场测定结果分别代入公式[1]、[2]

$$Q_1 = C_{进口} \times Q_{进口} = 652 \times 940\,000 \times 10^{-6} = 612.88$$

$$Q_2 = C_{出口} \times Q_{出口} = C_{出口} \times 980\,000 \times 10^{-6}$$

该湿法脱硫设施脱硫效率设计值为95%,但随着脱硫设施投运时间的延长,其脱硫效率会有一

定程度的下降。另外根据上海市发改委对全市电厂脱硫电价补贴的要求,其脱硫效率必须达到90%,故该脱硫设施合理的脱硫效率范围为90%~95%,代入公式[3],计算得到合理的出口浓度值范围为 $C_{出口合理值} = 31 \sim 63 \text{ mg/m}^3$ 。

5种不同方法现场测定的脱硫设施出口二氧化硫浓度值、对应的脱硫效率值以及按照90%和95%脱硫效率计算得到的脱硫设施出口理论推算值见表4。

表4 5种方法实测SO<sub>2</sub>排放浓度及对应脱硫效率

| 方法                                    | 碘量法  | 甲醛-盐酸副玫瑰苯胺法 | T 350 | Model 3080 | DX-4000 | 理论推算值 |
|---------------------------------------|------|-------------|-------|------------|---------|-------|
| 出口浓度<br>平均值/<br>(mg·m <sup>-3</sup> ) | 61   | 40          | 23    | 0          | 43      | 63    |
| 脱硫效率/%                                | 90.2 | 93.6        | 96.3  | 100        | 93.1    | 90.0  |

### 2.2.3 小结

(1) 除Model 3080型非分散红外吸收法分析仪外,其余方法对脱硫设施出口二氧化硫排放均有不同浓度的检出,可能是由于该非分散红外吸收法分析仪中水冷凝前处理装置处理效率下降所致。

(2) 使用不锈钢加热采样管检出的二氧化硫浓度普遍低于使用聚四氟乙烯采样管的检出浓度,碘量法、甲醛-盐酸副玫瑰苯胺法、T 350型定电位电解法分析检出浓度相对偏差分别为-11.5%,-10.0%,-39.1%,不锈钢材质的采样管对二氧化硫有吸附作用,导致检出浓度偏低。

(3) 该湿法脱硫设施脱硫效率设计值为95%,但随着脱硫设施投运时间的延长,其脱硫效率会有一定程度的下降。另外根据上海市发改委对全市电厂脱硫电价补贴的要求,其脱硫效率必须达到90%,故该脱硫设施合理的脱硫效率范围为90%~95%。根据公式计算得到合理的脱硫设施出口二氧化硫排放浓度范围为31~63 mg/m<sup>3</sup>。

从实测结果看,碘量法、甲醛-盐酸副玫瑰苯胺法和DX-4000型便携式傅立叶红外气体分析仪测定结果可信度较高。但碘量法和甲醛-盐酸副玫瑰苯胺法操作相对繁琐,受操作技能等人为因素的影响较大;DX-4000型傅立叶红外分析仪器不属于国家标准采样分析方法,所以不能用于日常的监测工作。

(下转第23页)