

燃煤电厂超低排放气态污染物监测技术综述

杨希刚

(国电科学技术研究院,江苏 南京 210031)

摘要:介绍了燃煤电厂超低排放气态污染物监测系统的采样系统和分析单元,分析了其各自的优缺点。对稀释抽取式、冷干抽取式和热湿抽取式3种采样方法,以及非分散红外吸收法(NDIR)、非分散紫外吸收法(NDUV)、紫外差分吸收法(DOAS)、紫外荧光法(UVF)和化学发光法(CL)5种分析方法进行对比。结果表明,冷干抽取式+紫外差分法以及稀释抽取式+紫外荧光法+化学发光法可以较好地符合燃煤电厂超低排放监测的要求。

关键词:燃煤电厂;超低排放;气态污染物;监测技术

中图分类号:X831

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2018)04-0024-04

Review of Ultra Low Emission Gaseous Pollutants Monitoring Technologies from Coal-fired Power Plant

YANG Xi-gang

(Guodian Science and Technology Research Institute, Nanjing, Jiangsu 210031, China)

Abstract: Advantages and shortcomings were analyzed for the sampling and analyzing units used for the monitoring of ultra low emission gaseous pollutants from coal-fired power plant. Three different sampling methods of dilution extraction, cold dry extraction and heat humidity extraction were compared together with five different analyzing methods including NDIR, NDUV, DOAS, UVF and CL. Results showed that cold dry extraction plus DOAS and dilution extraction plus UVF and CL are more suitable for the monitoring of ultra low emission gaseous pollutants from coal-fired power plant.

Key words: Coal-fired power plant; Ultra low emission; Gaseous pollutants; Monitoring technology

因“多煤少油缺气”的资源特点及社会发展因素制约,煤电行业在我国大气污染治理中的地位举足轻重^[1]。2011年,我国颁布了史上最严格的《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011),规定了包括燃气轮机在内的火电厂大气污染物排放限值^[2]。2014年6月,国务院办公厅印发《能源发展战略行动计划(2014—2020年)》(国办发[2014]31号),首次提出“新建燃煤发电机组污染物排放接近燃气机组排放水平”(以下简称“超低排放”)^[3]。2015年12月,我国将“燃煤电厂超低排放与节能改造”提升为国家专项行动。

二氧化硫(SO₂)、氮氧化物(NO_x)作为煤电行业重点控制的大气污染物,随着超低排放的实施,其原有的监测手段、标准方法已难以满足其监测要求和管理需要^[4-6]。为做好燃煤电厂超低排放气态污染物监测,获得具有代表性、准确性的监测数据,需要结合国家排放和监测方法标准、烟气排放

特点及采样分析方法等,对不同的超低排放监测系统进行科学分析,从而为系统配置和选型提供参考。

1 超低排放监测技术综述

超低排放监测系统主要包括采样系统和分析单元。

1.1 采样系统

采样系统按照方法可分为直接抽取式、稀释抽取式和直接测量式。

1.1.1 直接抽取式

直接抽取式是指直接从烟囱或烟道内抽取烟气,经过适当的预处理后将烟气送入分析单元。直

收稿日期:2018-05-14;修订日期:2018-05-17

基金项目:江苏省科技成果转化专项资金资助项目(BA2016064)

作者简介:杨希刚(1975—),男,高级工程师,硕士,从事电力生产技术管理和节能减排科技创新研究工作。

接抽取式又可分为冷干抽取式和热湿抽取式^[7]。烟气经抽取后全过程不除湿(保持烟气在露点温度以上),分析单元直接分析热湿态样气,称为热湿抽取式。样气在进入分析单元之前经冷却除湿系统除去水分变成干态后再分析则称为冷干抽取式。冷干抽取式给出的烟气浓度为干基值,热湿抽取式给出的烟气浓度为湿基值。由于我国排放标准以干基浓度计,所以我国烟气自动监控系统(CEMS)安装的烟气分析仪以冷干抽取式居多。

1.1.2 稀释抽取式

稀释抽取式最早应用于环境空气监测,由于其极低的检测下限(10^{-9} 数量级),后来被应用于烟气浓度监测。稀释抽取式烟气连续监测系统的关键点之一在于稀释取样探头,它的主要作用是将样气精确地按比例稀释^[8]。稀释抽取式采样系统主要由稀释探头、稀释控制器、零空气发生器、分析仪器、数据采集处理系统及远程监控子系统等组成。稀释探头由零空气作为稀释气通过稀释喷射器的空气喷嘴产生真空,将样气从过滤器室吸入,经喷射器的样气石英限流孔进入稀释室内,以一定的比例被稀释(例如100:1),经稀释的烟气(样气)含水量下降,露点温度可 $< -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这样样气中的水汽在采样管路中不会冷凝。经过稀释的样气一般无须伴热管线传送,可直接送至分析单元。

1.1.3 直接测量式

直接测量式是指利用直接安装在烟道内的传感器或穿过烟道的光束,无须对被测成分进行采样和预处理而直接测定烟气中污染物浓度的系统^[9]。目前应用最为广泛的直接测量式气态污染物监测系统的分析仪主要采用紫外差分光谱吸收法。直接测量式比较通用的设计是在烟道两侧分别安装发射装置和接收装置,发射装置发出一束红外或紫外光穿过烟道到达接收装置,利用烟道作为样品气室,对特征吸收光谱进行采集和分析。这种方法的优点是不需要将烟气抽取出来,减少了中间环节,因此,设备结构简单、成本低廉,但由于直接测量法的分析系统直接安装在烟囱或烟道,现场恶劣的工作环境使系统的稳定性和可靠性变差,系统的维护难度大,而且无法对全系统进行在线标定。

1.2 分析单元

目前,超低排放气态污染物监测系统的分析单元普遍采用光学分析方法,主流分析方法有非分散红外吸收法、非分散紫外吸收法、紫外差分吸收法、

紫外荧光法、化学发光法、光声光谱法和傅里叶红外光谱法等。其中,光声光谱法在现场应用较少,且易受到振动的影响,傅里叶红外光谱法成本太高,因此这两种方法及其他未列举的方法市场占有率不到2%。

1.2.1 非分散红外吸收法

非分散红外吸收法采用宽波段光源,用两个窄带滤光片分别在检测器之前滤光,两个检测器一个作为传感器,另一个作为参比。对比两个检测信号,通过信号的衰减值计算被测对象的浓度^[10]。该方法的优点是成本低,红外吸收组分较多,选取不同的红外光源即可实现不同组分的测量。但由于不同组分吸收峰较近或存在光谱重叠问题,所以如何做好交叉干扰修正是该方法的难点之一;另外,传感器多采用薄膜电容微音器或碲化铟探测器(InSb)等,受温度、振动影响较大,因此对环境要求较高。

1.2.2 非分散紫外吸收法

非分散紫外吸收法从测量原理上讲与非分散红外吸收法相同,只有测量光源不同。由于 H_2O 、 CO_2 等在紫外波段不被吸收,采用非分散紫外吸收法的系统不受 H_2O 、 CO_2 干扰,但在分析仪的光路设计、器件选取等方面需要考虑如何提高光探测能力和紫外短波的响应特性。

1.2.3 紫外差分吸收法

紫外差分吸收法是利用气体分子在紫外波段的差分吸收结构来鉴别气体成分,并根据差分吸收强度来计算气体浓度。该方法采用特征吸收信号进行浓度反演,因此受环境温度变化、振动和组分干扰较小^[11];另外,该方法灵敏度高,可实现多组分同时监测,且仪器结构简单、造价适中,综合维护成本小。但由于该方法所用探测器较为精密,测量性能与算法关系极高,因此要实现高性能、高稳定性开发难度较大,正因如此,我国紫外差分仪器厂商虽多,但水平参差不齐。

1.2.4 紫外荧光法

紫外荧光法是用紫外光源(连续光源或者线光源)发射具有特征信号的光,照射含有一定浓度的待测气体的原子蒸气后,其中的自由原子被激发跃迁到较高能级,然后去激发跃迁到某一较低能级(基态)或去激发跃迁到不同于原来能级的另一较低能级而发射出各种特征原子荧光光谱,由此可以辨别被测气体的存在,并根据测量的荧光强度求出

待测样品中气体的含量^[12]。紫外荧光法的优点是仪器灵敏度高、荧光光谱简单、干扰较小,但一台仪器仅可测量一种组分,且价格昂贵;另外,由于其灵敏度太高,可达到 10^{-9} 数量级,所以在测量 10^{-6} 数量级的组分时必须先进行稀释然后再测量,因此该方法常用于环境空气或工业污染源监测。

1.2.5 化学发光法

化学发光法是基于 NO 与 O₃ 的化学发光反应生成激发态的 NO₂ 分子,在返回基态时放出与 NO 浓度成正比的光。用光电倍增管接收此光即可测得 NO 浓度,对于 NO_x 的测定,需先将样气中的 NO₂ 转化为 NO,再与 O₃ 反应后进行测定,两次测定值的差值即为 NO₂ 的浓度^[13]。

化学发光法的优点是检测下限极低,可实现 10^{-9} 数量级的测量,但其应用于工业污染源监测时必须搭配稀释装置;另外,此方法仅能实现 NO_x 的

测量,且测量结果易受到温度的影响,仪器气路较复杂,维护成本较高。

2 超低排放监测技术比较

燃煤电厂进入超低排放监测时代,其对监测技术提出了新要求。原适用于高浓度的监测技术及仪器,在低浓度监测时普遍出现了测量准确度差、零点和量程漂移大、检测下限高、仪表线性度差等共性问题,难以满足超低排放监测需求。现分别对采样方式和分析方法进行对比分析。

2.1 采样方式对比

从采样方式的原理来看,直接测量法由于受现场振动、烟气的温度和压力波动等众多因素的影响,不适用于我国的超低排放监测,现仅对稀释抽取式、冷干抽取式和热湿抽取式 3 种采样方式进行比较,见表 1。

表 1 采样方式对比

采样方式	稀释抽取式	冷干抽取式	热湿抽取式
技术关键	稳定和精确控制稀释比、稀释气的品质、恒定的稀释气温度和压力	避免传输过程中的水分凝结、减少除水过程中的 SO ₂ 损失、防止管路泄漏	需要解决水分干扰问题,全程高温处理
伴热	取样探头需要加热,管线不需要加热	取样探头及管线都需要加热	从取样探头、探杆,直至分析仪,全程高温伴热
湿基/干基	湿基测量	干基测量	湿基测量
水分处理	稀释后露点极低,无须处理	探杆和伴热管线加热,经冷凝器除水和蠕动泵排水	测量前不做处理
取样流量	0.05 L/min	1.5 ~ 2 L/min	1.5 ~ 2 L/min
探头过滤精度	0.1 μm	2 μm	2 μm
维护量	定期更换采样探头滤芯和稀释气过滤装置滤芯,定期清洗稀释小孔,维护零气发生装置	定期更换滤芯	定期更换滤芯
综合成本	高	低	低

从表 1 可以看出,稀释抽取法具有管线无须加热、SO₂ 损失率小等优点,但相对于其他两种方法更为复杂,对运行、维护要求较高,且测量结果与稀释比例的精确控制及稀释气的品质直接相关,要求较高;热湿抽取式同样具有 SO₂ 损失小的优点,但全系统包括分析仪需要高温加热,导致其维护难度大大增加,实际应用效果不佳;冷干抽取式存在 SO₂ 损失的问题,但采用加酸制冷器或纳芬管技术可以解决该问题,该系统简单,维护成本和难度低,市场占有率高。

2.2 分析方法对比

超低排放烟气具有浓度低、温度低和湿度高的

特点,要做好超低排放监测,对系统的预处理和监测仪器均提出了更高的要求。目前主流的分析方法对比见表 2,我国的烟气 CEMS 标准是干基测量,湿基测量是目前公认的难题。

由表 2 可见,非分散红外吸收法、非分散紫外吸收法 + 非分散红外吸收法的检测下限高,且非分散红外吸收法在使用过程中受 H₂O、CO、CO₂ 等干扰较大,因此这两种方法难以实现超低排放的准确测量。相比而言,紫外差分吸收法具有检测下限低、零点漂移和量程漂移小、环境温度和振动影响小以及干扰小等优点,可实现低浓度准确测量;对于紫外荧光法 + 化学发光法,在稳定和精确控制稀

表 2 不同 SO₂、NO_x 分析方法比较

测量方法	非分散红外吸收法 (SO ₂ /NO _x)	非分散紫外吸收法(SO ₂) + 非分散红外吸收法(NO _x)	紫外差分吸收法 (SO ₂ /NO _x)	紫外荧光法(SO ₂) + 化学发光法(NO _x)
检测下限	高	高	低	极低
零点漂移	大	大	小	小
量程漂移	大	大	小	小
受温度、振动影响	大	大	小	小
抗干扰能力	受 H ₂ O、CO、CO ₂ 等干扰严重	受 SO ₂ 干扰小, 受 NO 干扰严重	干扰小	干扰小, 受稀释比例、稀释气温度和 压力等因素影响较大
湿基/干基	干基测量	干基测量	干基测量	湿基测量
定期校准	可以对仪表校准	可以对仪表校准	可以对仪表校准	无法对仪表直接校准
维护难度	小	小	小	大
适用场合	低烟尘、低湿度、中高浓度	低烟尘、低湿度、中高浓度	低烟尘、高湿度、低浓度	低烟尘、高湿度、低浓度

释比例、稀释气温度和压力的情况下,可在低烟尘条件下实现低浓度烟气的准确测量。

此外,非分散紫外吸收法 + 非分散红外吸收法受环境影响较大,但维护量及维护难度较小;紫外荧光法 + 化学发光法测量稀释后的烟气,其维护量也较小,但其维护难度较大;而紫外差分吸收法同时具有环境适应能力强,维护量和维护难度小的特点。

3 结语

针对现有的超低排放要求,从测量准确度和环境管理角度,基于采样预处理系统和分析单元,综合比较系统的性能指标、维护量和维护难度、系统造价和适应场合等方面,现阶段超低排放监测系统易优先考虑冷干抽取式 + 紫外差分吸收法的系统配置,其次考虑稀释抽取式 + 紫外荧光法 + 化学发光法的系统配置。

[参考文献]

[1] 陈建鹏,李佐军. 中国大气污染治理形势与存在问题及若干政策建议[J]. 发展研究,2013(10): 6-16.
[2] 朱法华,王圣,赵国华,等.《火电厂大气污染物排放标准》

(GB 13223—2011) 分析与解读[M]. 北京: 中国电力出版社,2013.
[3] 朱法华. 火电厂污染防治技术手册[M]. 北京: 中国电力出版社,2017.
[4] 廖平德,王云龙,卢秋. 定电位电解法测定 SO₂ 过程中出现的问题及解决方式[J]. 北方环境,2011,23(11): 48-51.
[5] 汪楠,王同健,许亮,等. 定电位电解法测定烟道气 SO₂ 过程中的干扰和对策[J]. 城市环境与城市生态,2009,22(4): 66-70.
[6] 汤光华,许传龙,邵礼堂,等. 差分吸收光谱法在线测量烟气浓度实验研究[J]. 仪器仪表学报,2008,29(2): 244-249.
[7] 杨凯,周刚,王强,等. 烟尘烟气连续自动监测系统技术现状和发展趋势[J]. 中国环境监测,2010,26(5): 21-29.
[8] 张弛. 烟气连续监测系统关键技术的研究[D]. 天津: 天津大学,2014.
[9] 朱法华,李辉,邱曙光. 烟气排放连续监测技术的发展及应用前景[J]. 环境监测管理和技术,2010(4): 14-18.
[10] 王相如. 非分散红外烟气二氧化硫浓度监测系统的设计与实现[D]. 太原: 中北大学,2011.
[11] 汤光华. 差分吸收光谱法在线测量烟气浓度实验研究[J]. 仪器仪表学报,2008,29(2): 244-248.
[12] 王书涛,王志芳,刘铭华,等. 基于光谱吸收法和荧光法的甲烷和二氧化硫监测系统研究[J]. 环境科学与资源利用,2016(1): 291-295.
[13] 易江,梁永,李虹杰. 固定源排放废气连续自动监测[M]. 北京: 中国标准出版社,2010.

· 简讯 ·

南通海事给外国籍船舶开罚单

7月5日,南通海事局对一艘巴拿马籍外轮违规排放生活污水入江的违法行为做出行政处罚决定,这是该局2018年对外国籍船舶违规排放生活污水开出的首张罚单。

据了解,近期南通海事局 PSCO 在对该轮实施 PSC 检查中发现,该轮因生活污水处理装置上方“三通阀”阀芯卡死、通往舷外的截止阀关闭不严等问题,初步认定该轮在港期间船舶生活污水已直接排入长江。为慎重起见,南通海事局 PSCO 与船方积极沟通,与该轮船级社验船师现场验证,确认该轮生活污水直排事实,依法对该轮实施滞留。该局现场执法人员立即组织取证并立案调查,责令其立即纠正,在 PSCO 验证通过后方可办理离港手续。调查结束后,南通海事局依据《中华人民共和国水污染防治法》《中华人民共和国防治船舶污染内河水域环境管理规定》等相关法律规定给与该轮行政处罚款人民币 2.9 万元。