

便携式干法烟气预处理装置除水效率分析

叶兵¹, 侯鹏², 吴厚荣³, 钱玮燕³, 聂新龙¹, 徐晗¹, 褚凯¹, 王克气², 李学廉⁴

(1. 江苏省南京环境监测中心, 江苏 南京 210013; 2. 江苏省生态环境监测监控有限公司, 江苏 南京 210019; 3. 建邺区环境保护监测站, 江苏 南京 210019; 4. 武汉林海仪器设备工程公司, 湖北 武汉 430012)

摘要: 利用湿度发生器与 SO₂ 标准气生成湿度梯度测试气, 比较“微压”式、半导体冷凝、Nafion 管干燥 3 种便携式烟气预处理装置中的 SO₂ 损失率; 结合各预处理装置的工作原理及特点, 分析其除水效率下降的主要原因。通过现场比对测试, 验证“微压”式和半导体冷凝烟气预处理装置的除水能力。为降低烟气湿度对测试结果的影响, 提高监测数据的准确性提供参考。

关键词: “微压”式预处理; 半导体冷凝预处理; Nafion 管干燥预处理; 除水效率; 烟气; 比对测试

中图分类号: X831

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2022)03-0059-04

Analysis on Water Removal Efficiency of Portable Dry Flue Gas Pretreatment Device

YE Bing¹, HOU Peng², WU Hou-rong³, QIAN Wei-yan³, NIE Xin-long¹, XU Han¹, CHU Kai¹, WANG Ke-qi², LI Xue-lian⁴

(1. Jiangsu Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China; 2. Jiangsu Ecological Environment Monitoring Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu 210019, China; 3. Nanjing Jianye District Environmental Protection Monitoring Station, Nanjing, Jiangsu 210019, China; 4. Wuhan Linhai Instrument and Equipment Engineering Company, Wuhan, Hubei 430012, China)

Abstract: In order to observe the water removal efficiency of portable dry flue gas pretreatment device, the humidity generator and SO₂ standard gas were used to generate humidity gradient test gas, and the SO₂ loss rates of “micro pressure” type, semiconductor condensation and Nafion tube drying were compared. Combined with the working principle and characteristics of each pretreatment device, the main reasons for the decline of water removal efficiency were analyzed. Through the field comparison test, the water removal efficiency of the “micro pressure” type and semiconductor condensation type flue gas pretreatment device was verified, which provides a reference for reducing the impact of flue gas humidity on the test results and improving the accuracy of monitoring data.

Key words: “Micro pressure” type; Semiconductor condensation; Nafion tube drying; Water removal efficiency; Comparison test

烟气中污染物浓度是指在标准状态下干烟气中该物质的含量, 便携式仪器直接测试烟气中的污染物时, 预处理装置需要起到过滤、除湿和液分离的作用^[1]。目前, 常用的烟气预处理方法有干法和热湿法 2 类。干法烟气预处理分为“微压”式、半导体冷凝和 Nafion 管干燥 3 种^[2], 均采用先

气化、再脱水的方式处理烟气中的水分和颗粒物, 测试结果为污染物干基浓度; 热湿法采用的是从抽气到分析结果全过程保持高温的方式, 无须脱水干燥, 烟气分析设备可同时测试污染物浓度和烟气湿度, 然后通过干、湿基换算公式计算得到污染物干基浓度^[3-4]。因此, 干法预处理注重烟气中水分的

收稿日期: 2021-11-18; 修订日期: 2022-01-18

基金项目: 江苏省环境监测科研基金资助项目(2007)

作者简介: 叶兵(1970—), 男, 高级工程师, 大专, 从事环境监测工作。

去除率,热湿法预处理则注重烟气湿度测试的准确性。

钢铁行业生产过程中使用的燃料大多采用本行业副产品——焦炉、高炉、转炉煤气的混合气,燃烧后烟气中水分含量较大,湿法脱硫、脱硝净化设施又进一步增加了烟气湿度,烟气呈现“高湿低排”的现象。测试期间若使用干法预处理装置,须保证高效的除水效率和排水能力,以减少水分吸附对测试结果产生影响。

为了观察便携式干法烟气预处理装置的除水效率,利用湿度发生器与二氧化硫(SO₂)标准气生成湿度梯度测试气,比较“微压”式、半导体冷凝和 Nafion 管干燥 3 种便携式烟气预处理装置中的 SO₂ 损失率。结合各预处理装置的原理及特点,分析除水效率下降的主要原因;通过现场比对测试验证“微压”式烟气预处理装置的除水能力,为降低烟气湿度对测试结果的影响,提高监测数据的准确性提供参考。

1 干燥原理

1.1 “微压”式预处理

SO₂、二氧化氮(NO₂)、氨气(NH₃)、硫化氢(H₂S)、一氧化氮(NO)、氧气(O₂)、一氧化碳(CO)在一个标准大气压下的沸点分别为-10、-21.2、-33.5、-60.4、-151、-183和-192℃;水的熔点为0℃^[5]。利用这一物理特性,采用全封闭旋转式直流变频微型压缩机和1,1,1,2-四氯乙烷(HFC-14a)冷媒制冷。工作期间,低温干燥室在冷媒的作用下将温度保持在0~-10℃,当

含湿烟气进入后,在低温作用下将其中的水分迅速凝结成固态霜,从而达到干燥烟气的目的。

1.2 半导体冷凝预处理

半导体冷凝一般采用两级制冷(单级制冷温差约为45~60℃)^[6],设置出气口露点温度为2~5℃。使用半导体制冷片包贴气体干燥室外壁,当温控电路与半导体材料联结成的热电偶产生电流时,半导体制冷片的两面产生温差,对干燥室壁进行热交换。通过风扇散热降温,保持半导体制冷片两极的温差,可持续为干燥室内的气体进行降温冷凝,从而达到干燥烟气的目的。

1.3 Nafion 管干燥预处理

Nafion 管属氟碳聚合物,所含的磺酸基具有很强的亲水性^[7],当测试气中的气相水接触到 Nafion 管内壁时,内壁的磺酸基可迅速将水束缚,吸水后的磺酸基对水的亲和力小于外壁干燥的磺酸基,气相水则由 Nafion 管内壁向外壁转移,形成水气分离,从而达到干燥烟气的目的。

2 湿度梯度实验

2.1 仪器与试剂

仪器: testo 350 烟气分析仪(SO₂量程为200×10⁻⁶,上海德图); PHG 60H 便携式湿度校准仪(南京埃森);“微压”式、半导体冷凝、Nafion 管干燥预处理装置各1台,型号和主要性能指标见表1。

试剂:高纯氮气(>99.99%)、SO₂标准气(78×10⁻⁶,扩展不确定度优于±2%),均购于南京天泽,用于校准仪器零点和量程点。

表 1 3 种烟气预处理装置主要性能指标

预处理方式	仪器型号	仪器厂商	处理后烟气最低露点/℃	1 L/min 流量对应的最大湿度/%	SO ₂ 损失率/%	脱水效率/%	最大功率/W
“微压”式	TX-10	武汉林海	-10(环境温度<55℃)	40	<5	>95	70
半导体冷凝	MH3010	青岛明华	2(环境温度<45℃)		<10	>90	200
Nafion 管干燥	MH3010-N	青岛明华	5(环境温度<45℃)	30	<2	>90	200

2.2 实验方法

实验前,开机预热表1中仪器,用高纯氮气校准 testo 350 烟气分析仪零点和 SO₂ 标准气校准仪器量程点(78×10⁻⁶),待“微压”式、半导体冷凝、Nafion 管干燥 3 种预处理装置的采样管、伴热管温度分别升至 160 和 120℃;“微压”式、半导体

冷凝预处理装置低温干燥室温度分别降至-8和2℃,Nafion 管干燥装置提示工作状态正常后开始实验。

实验过程中,将 SO₂ 标准气通入便携式湿度校准仪,设置其测试腔温度为 180℃,出气量为 2 L/min,参与实验的 3 种预处理装置均保持工作

状态,各预处理装置与烟气分析仪连通 10 min,待 SO₂示值稳定后,记录 5 min SO₂均值和湿度值,依次交替直至实验完成,各仪器实验流量选择为 1 L/min,湿度梯度设置为 0.1%,5%,10%,15%,20%,25%和30%,实验频次为每个湿度梯度测试 6 组 SO₂数值。整个测试过程保证各仪器不关机、不校准。

2.3 结果与分析

3 种烟气预处理的 SO₂损失结果见表 2。

表 2 3 种烟气预处理的 SO₂损失结果

烟气湿度/ %	项目	预处理方式		
		“微压”式	半导体冷凝	Nafion 管干燥
0.1	均值/ 10^{-6}	77.2	77.2	76.7
	绝对损失/ 10^{-6}	0.83	0.83	1.33
	相对损失/%	1.07	1.07	1.71
4.9	均值/ 10^{-6}	76.2	75.5	75.2
	绝对损失/ 10^{-6}	1.83	2.50	2.83
	相对损失/%	2.35	3.21	3.63
10.1	均值/ 10^{-6}	75.5	75.3	75.2
	绝对损失/ 10^{-6}	2.50	2.67	2.83
	相对损失/%	3.21	3.42	3.63
14.9	均值/ 10^{-6}	75.2	71.2	67.7
	绝对损失/ 10^{-6}	2.83	6.83	10.3
	相对损失/%	3.63	8.76	13.2
20.0	均值/ 10^{-6}	75.2	67.2	63.5
	绝对损失/ 10^{-6}	2.83	10.8	14.5
	相对损失/%	3.63	13.9	18.6
24.5	均值/ 10^{-6}	72.2	63.2	54.5
	绝对损失/ 10^{-6}	5.83	14.8	23.5
	相对损失/%	7.48	19.0	30.1
29.5	均值/ 10^{-6}	68.7	56.7	44.3
	绝对损失/ 10^{-6}	9.33	21.3	33.7
	相对损失/%	12.0	27.4	43.2

由表 2 可见,(1)“微压”式预处理。全湿度区间内 7 个测试点的 SO₂平均损失率为 4.76%;其中湿度为 0.1%~20.0% 区间内的 5 个测试点 SO₂损失率为 1.07%~3.63%;湿度为 24.5% 时损失率为 7.48%;湿度为 29.5% 时损失率为 12.0%。当湿度增至 25% 时,除水能力开始下降,主要原因是该装置在工作期间不化霜、不排水,长时间、高湿度的测试环境使得低温干燥室内凝结霜的厚度增加,减弱了冷却、干燥的能力。

(2)半导体冷凝预处理。全湿度区间内 7 个测试点 SO₂平均损失率为 11.0%;其中湿度在 0.1%~10.1% 区间内的 3 个测试点 SO₂损失率为

1.07%~3.42% 之间;湿度在 14.9% 时损失率为 8.76%;湿度在 20.0% 时损失率为 13.9%;湿度在 24.5% 时损失率为 19.0%;湿度在 29.5% 时损失率为 27.4%。当湿度增至 20% 时,除水能力开始下降,主要原因是该装置的低温干燥室体积偏小,高温、高湿测试气在低温干燥室内滞留时间短,尚未冷却至设定的冷凝温度已流出干燥室。

(3)Nafion 管干燥预处理。全湿度区间内 7 个测试点 SO₂平均损失率为 13.9%;其中湿度为 0.1%~10.1% 区间内的 3 个测试点 SO₂损失率为 1.71%~3.63%;湿度在 14.9% 时损失率为 13.2%;湿度在 20.0% 时损失率为 18.6%;湿度在 24.5% 时损失率为 30.1%;湿度在 29.5% 时损失率为 43.2%。当湿度增至 15% 时,除水能力开始下降,主要原因是该装置中的 Nafion 管长度不够,测试气中的水分子尚未及时从 Nafion 管内壁移动至外壁已流出管体。

3 现场验证测试

3.1 仪器与试剂

仪器: testo350 烟气分析仪;“微压”式、半导体冷凝预处理装置各 1 台;环境温度计。

试剂: SO₂气体(19.7×10^{-6} ,扩展不确定度优于 $\pm 2\%$),用于校准仪器。

3.2 测试方法及结果分析

使用同 1 台烟气分析仪,选择烟气湿度分别为 <15%,15%~20%,>25% 的 3 种烟气排放口进行测试。测试前预热各仪器,利用现场清洁空气对烟气分析仪进行零点校准,选择 19.7×10^{-6} 的 SO₂标准气体校准仪器量程点。设置“微压”式、半导体冷凝预处理装置冷凝温度分别为 -8 和 2℃。测试过程中 2 台预处理装置均保持工作状态,每台预处理装置交替与烟气分析仪连接,待 SO₂示值稳定后,记录 15 min 均值,此为 1 次测试结果,共测试 4 次,计算均值,同时记录烟气温度、湿度、环境温度,测试结果见表 3。

由表 3 可见,烟气湿度在 <15% 且环境温度不高时,经 2 种烟气预处理装置得到的 SO₂示值基本一致;当烟气湿度在 17.5% 和 23.2% 时,“微压”式比半导体冷凝预处理得到的 SO₂示值分别高出 1.7×10^{-6} 和 2.1×10^{-6} 。当环境温度在 42 和 38℃ 时,因半导体制冷片无法得到良好的散热,冷凝器温度分别是 9 和 7℃,比预设冷凝温度高出 7

和5℃,预处理装置出口的连接管可见明显水雾或 小水滴,除水能力明显下降,SO₂示值偏低。

表3 2种烟气预处理的现场测试结果^①

序号	排口名称	烟气温度/ ℃	烟气湿度/ %	环境温度/ ℃	总测试时间/ min	冷凝温度/℃		SO ₂ 均值/10 ⁻⁶	
						“微压”式	半导体冷凝	“微压”式	半导体冷凝
1	HG220/100-YM10(3#)	54	23.2	42	60	-5.5	9	2.1	—
2	3#烧结机头	87	17.5	38	60	-5.0	7	8.8	6.9
3	360 m ² 烧结机头(2#)	135	12.5	18	60	-5.0	2	4.3	4.2

①:“—”代表未检出。

4 结语

比较“微压”式、半导体冷凝和Nafion管干燥3种便携式干法烟气预处理装置的除水效率。“微压”式预处理装置利用0~-10℃的低温以“气、霜”形式干燥烟气,可在测试环境温度高、烟气湿度大时,仍保持较高的除水效率,有效降低除湿后污染物的损失,适合与多种烟气分析设备配套使用;当烟气湿度较大且烟气分析设备进气量也较大时,可根据需求相应增加低温干燥室容积,避免霜凝结过快、过厚而影响除水效率。半导体冷凝预处理装置是目前应用最广泛的方法,其结构较简单但受环境影响大。环境温度达到35℃以上时,电子制冷器制冷效率直线下降,直接影响烟气的除湿效率,引起污染物浓度偏低^[8],此次现场测试也得到了验证。Nafion管干燥预处理装置须配置管内增压、管外吹扫和排水单元,设备结构复杂,受环境影响较大;烟气中若有氨,易形成羟胺,导致Nafion管被破坏,影响吸、排水能力。因此,使用时应记录有氨的累计工作时间,并及时更换Nafion管以保证干燥性能。

综上所述,当3种烟气预处理装置在最大功率状态下工作时,烟气湿度<10%,SO₂最大损失率为3.63%,满足除湿装置除湿后气体中污染物的损失不大于5%的要求^[2];当湿度达到15%时,半导体冷凝、Nafion管干燥2种预处理装置的除水效率下降,SO₂损失率增至8.76%和13.2%;当湿度达到20%时,这2种预处理装置的除水效率进一

步下降,SO₂损失率更加明显,增加至13.9%和18.6%。

实际工作中,大部分烟气的湿度<15%,各种烟气预处理装置的除水效率基本能够满足使用需求。但当烟气湿度>15%且环境温度较高时,选用烟气预处理装置应综合考虑烟气、环境的温度和湿度,以及测试流量等因素。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护局. 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法:GB/T 16157—1996[S]. 北京:中国环境科学出版社,1996.
- [2] 叶兵,侯鹏,聂新龙,等. 一种微压式便携烟气预处理装置:CN113092214A[P]. 2021-07-09.
- [3] 生态环境部. 固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式紫外吸收法:HJ 1131—2020[S]. 北京:中国环境科学出版社,2020.
- [4] 生态环境部. 固定污染源废气 氮氧化物的测定 便携式紫外吸收法:HJ 1132—2020[S]. 北京:中国环境科学出版社,2020.
- [5] 化学物质索引数据库(Cheical Index Database)[DB/OL]. [2021-11-10]. <http://www.dragfuture.com/chemdata/>.
- [6] 周锦寅. 半导体冷凝除湿在箱式设备内的研发和应用[J]. 农村电气化,2018(7):75-77.
- [7] 赵金宝,赵珊,李峰. Nafion干燥器除湿技术在VOC监测上的应用[J]. 分析仪器,2018(2):6-13.
- [8] 林源. 便携式烟气预处理器技术在比对监测中的应用[J]. 环境监控与预警,2016,8(6):37-39.

栏目编辑 王湜 周立平