

便携式烟气预处理器技术在比对监测中的应用

林源

(苏州大学机电工程学院, 江苏 苏州 215006)

摘要:对2种便携式烟气预处理器在比对监测中的实际应用进行探讨,通过对2种烟气预处理器工作原理及在实际应用中的监测数据进行分析比较,显示在“高湿低硫”条件下,电子冷凝预处理器析出的冷凝液会造成二氧化硫的损失,在实际应用中应加快除水,减少烟气与冷凝水接触的时间,并防止冷凝液出现在伴热管线与预处理器烟气入口之间。而便携式 Nafion 预处理器由于具有独特的干燥性能,抗干扰能力,在“高湿低硫”的比对监测中具有较好的可比性和适用性。

关键词:预处理器;烟气;Nafion 干燥;电子冷凝;比对监测

中图分类号:X851

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2016)06-0037-03

Analysis of Portable Flue Gas Pre-conditioning Technology and Its Application in Comparison Monitoring

LIN Yuan

(Mechanical and Electrical Engineering Institute, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215006, China)

Abstract: Practical applications of two portable flue gas pre-conditioning instruments in comparison monitoring were discussed. By comparing the principles of the two instruments and data obtained from practical applications, it was found that under the condition of high humidity and ultra-low emission, SO₂ loss would occur as a result of condensation fluid from electronic cooler. It was suggested that water should be removed more quickly during application, and reduce the contact time period between the gas and the condensation fluid. In addition, the condensation fluid should be prevented from present in between the thermos tube and the inlet of the pre-conditioning instrument. Portable Nafion pre-conditioning instrument has unique drying performance and capability of resisting interference, and it provides good compatibility and applicability in comparison monitoring test in high humidity and ultra-low emission.

Key words: Pre-conditioning instrument; Flue gas; Nafion dryer; Electronic cooler; Comparison monitoring

随着《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011)中提出的燃煤机组“超低排放”限值的实施^[1],对进行燃煤机组烟气中低浓度污染物监测所使用的现场监测系统的灵敏度、检测限、准确度等指标提出了更高要求。尽管便携式烟气分析仪的不断发展,使检测精度得到了极大的提升,但仍常遇到“高湿低硫”烟气中监测值几乎为0的情况^[2],其主要原因是监测系统中的便携式预处理器在除湿过程中析出冷凝液,并与烟气接触,使烟气中的SO₂组分被冷凝液吸收^[3]。现针对这一现象,对2种不同除湿原理的便携式预处理器在“高湿低硫”烟气比对测试中的应用进行探讨。

1 便携式烟气预处理器——冷却除湿法

1.1 基本原理

烟气冷却除湿一般分为压缩机制冷和电子制

冷2种方式,由于便携式烟气预处理器要求便携的局限性,基本上采用的都是电子制冷器,即半导体制冷器^[4]。电子制冷器通过改变电流的大小即可控制制冷温度,因此电子制冷器具有容易控温、无机械转动部件、无工作噪声、无制冷剂的腐蚀和污染、可小型化等特点。

将电子制冷器的冷端与圆柱形薄壁热交换器外罩紧密接触,通过制冷器降低热交换器外壳的温度至设定值,烟气流经热交换器时被迅速降温,烟气中的水蒸气即被冷凝析出于热交换器的内壁上,并从内壁滑落,通过蠕动泵从排水口排出,从而达到“除湿”的目的。电子制冷器除湿后烟气的极限露点约为2~5℃。

收稿日期:2016-07-25;修订日期:2016-09-27

作者简介:林源(1985—),男,助理工程师,硕士,主要从事烟气预处理器研究开发工作。

1.2 应用分析

连接便携式采样探头,通电预热,设定冷却温度,待预处理稳定后,将采样探头放入烟道通过取样泵抽取烟气,烟气流经采样探头与伴热管线后进入烟气预处理器进行“除湿”和“除尘”,输出干燥洁净的烟气至分析仪进行分析。

在“超低排放”的实际应用中,脱硫后的烟气露点约为 $45\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。烟气经过高温采样探头和高温伴热管线后进入便携式烟气预处理器,但由于伴热管线的后端至电子制冷器入口端的管线没有任何的加温或者保温措施,烟气中的水蒸气在此段管路内会出现冷凝,造成 SO_2 组分被冷凝液吸收。其次,“高湿低硫”烟气在热交换器内进行冷却除湿的过程中,会接触热交换器内壁上析出的冷凝液而引起 SO_2 组分的损失。研究发现, SO_2 组分在电子制冷器中的损失率为 $3\%\sim 10\%$,并随着烟气含水量的增大而增大;在相同水分含量的烟气中, SO_2 组分的损失率则随着 SO_2 浓度的降低而增大^[5]。

电子制冷器的制冷效果还受外部环境的影响。环境温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时,电子制冷器可以处理含水量 30% 左右的烟气,至出口露点为 $5\sim 8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,除湿率约为 95% ;环境温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时,电子制冷器制冷效率直线降低,直接影响烟气的“除湿”效率,会将含有水蒸气的烟气送入分析仪,引起污染物浓度偏差。因此,便携式电子制冷预处理适用的烟气为:“低湿低硫”或“高湿高硫”烟气。

2 便携式烟气预处理器——Nafion 干燥法

2.1 基本原理

Nafion管为烟气Nafion干燥法的核心部件。Nafion管的干燥原理完全不同于多微孔膜材料,没有物理意义上的小孔,且不会基于气体分子的大小来迁移气体。相反,Nafion管中气体的迁移以其对磺酸基的化学亲和力为基础。由于磺酸基具有很高的亲水性,所以Nafion管壁吸收的气态水分子,会从一个磺酸基向另一个磺酸基传递,直至到达另一侧的管壁,然后被干燥的反吹气带走^[6]。反吹气由空气干燥管抽取环境空气进行干燥制得。

因此,Nafion管除湿的驱动力是管内外的湿度差。只要管内外湿度差存在,水分子的迁移就可以进行,因此Nafion的“除湿”过程,没有任何机械传动,无能量耗损,具有除湿反应快速等特点。Nafion管除湿后烟气的露点突破了电子制冷器的极

限,到达 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 乃至 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 应用分析

便携式Nafion干燥预处理器由于采用的是气态除湿将烟气内的水分子迁移走,因此需要杜绝烟气中水蒸气发生冷凝。为此,便携式预处理器内设立了一个独立的加温区域,通常设定为 $70\sim 75\text{ }^{\circ}\text{C}$,烟气干燥管的一半位于此区域。

在实际应用中,便携式的高温采样探头和高温伴热管线连接至预处理器的烟气入口,通电预热并稳定后,采样探头伸入烟道内抽取烟气。伴热管线的末端管线虽然没有加温或保温,但是连接在便携式烟气预处理的烟气入口上,位于预处理的独立加温区,这样就防止了此段管线上冷凝水的出现,同时减少了 SO_2 组分的损失。另外,其独特的Nafion干燥技术在烟气管路内不会产生冷凝水,再次降低了 SO_2 组分的损失率。研究发现, SO_2 组分在Nafion干燥管中的损失率为 $1\%\sim 2\%$,且受烟气含水量及 SO_2 浓度变化的影响不大^[7]。

便携式Nafion干燥预处理器可以处理含水量 40% 左右的烟气,至出口露点约 $-5\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$,除湿率约为 $98\%\sim 99\%$,并且受环境温度影响较小,尤其适用于“高湿低硫”烟气的监测。尽管Nafion便携式预处理器的除湿性能优于冷凝便携式预处理器,但是Nafion材质的特性对其使用还有着些许限制。当Nafion管内附着大量颗粒污染物或油类聚集时,将导致除湿性能的急速衰减;虽然Nafion可以快速的迁移水分子,但是对于液态水却无法迅速排出从而造成 SO_2 组分丢失;此外,氨气会导致Nafion管不可逆的破坏,因此Nafion管无法使用在氨法脱硫场合。

3 现场 CEMS 比对监测实例分析

选用2套便携式污染物浓度监测系统,1套使用便携式电子制冷预处理器,1套使用便携式Nafion干燥预处理器,2套系统均采用便携式PG-350型NDIR分析仪,以及相同型号的便携式采样探头和伴热管线。对常熟某燃煤电厂4号发电机组烟气中的 SO_2 、 NO_x 和 O_2 测定结果进行比对分析。该发电机组的CEMS污染物监测系统使用ABB红外分析仪,利用气态污染物吸收光谱的特征进行直接测量。比对监测位置与CEMS监测孔位均位于湿法脱硫后排放管道上。

采样分析时,2套系统采样探头和伴热管线设

定温度、NDIR 分析仪量程及采样流量均一致,且 NDIR 分析仪与 CEMS 时钟校正同步。使用标气对 手工比对系统进行校准。

比对监测期间,锅炉稳定运行,电除尘和湿法 脱硫设施运行正常,无 GGH 系统,烟气含湿量为

15% 左右,烟气温度为 55 °C 左右。按照文献[8] 的相关要求,进行污染物浓度准确度的比对测试。 每组测试时间为 5 min,重复测试 9 组,将获得的 SO₂、NO_x 和 O₂ 数据与同时段烟气 CEMS 的分钟平 均值进行准确度计算,结果见表 1。

表 1 CEMS 与比对方法数据比较^①

| 监测时段 | $\varphi(\text{SO}_2)/(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})$ | | | $\varphi(\text{NO}_x)/(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})$ | | | $\varphi(\text{O}_2)/\%$ | | | 含湿量/% |
|-------------|------------------------------------------------------------|-------|--------|------------------------------------------------------------|-------|-------|--------------------------|------|------|-------|
| | CEMS | 1# | 2# | CEMS | 1# | 2# | CEMS | 1# | 2# | |
| 12:30—12:35 | 24.08 | 23.37 | 16.68 | 27.80 | 27.53 | 26.15 | 5.71 | 5.74 | 5.94 | 15.50 |
| 12:35—12:40 | 24.51 | 24.31 | 19.06 | 27.64 | 27.14 | 25.66 | 6.00 | 6.07 | 6.13 | 15.10 |
| 12:40—12:45 | 20.05 | 18.77 | 14.27 | 28.15 | 27.87 | 26.73 | 5.89 | 5.99 | 6.19 | 14.70 |
| 12:45—12:50 | 18.26 | 18.13 | 13.64 | 29.01 | 28.69 | 27.08 | 5.87 | 5.93 | 6.04 | 14.60 |
| 12:50—12:55 | 17.93 | 17.69 | 13.14 | 27.57 | 27.42 | 26.31 | 6.08 | 6.09 | 6.26 | 14.80 |
| 12:55—13:00 | 17.23 | 16.53 | 12.48 | 27.64 | 27.36 | 26.19 | 5.98 | 6.04 | 6.20 | 14.90 |
| 13:00—13:05 | 16.11 | 15.86 | 11.67 | 28.38 | 28.05 | 26.57 | 6.05 | 6.08 | 6.19 | 15.20 |
| 13:05—13:10 | 16.74 | 16.57 | 12.20 | 27.31 | 27.24 | 25.87 | 5.77 | 5.79 | 6.03 | 14.50 |
| 13:10—13:15 | 19.41 | 18.78 | 14.64 | 28.54 | 28.04 | 26.79 | 5.86 | 5.92 | 6.02 | 14.60 |
| 平均值 | 19.37 | 18.89 | 14.20 | 28.00 | 27.70 | 26.37 | 5.91 | 5.96 | 6.11 | 14.88 |
| 绝对误差 | | -0.48 | -5.17 | | -0.30 | -1.63 | | 0.05 | 0.20 | |
| 相对误差/% | | -2.54 | -36.42 | | -1.08 | -6.19 | | 0.82 | 3.25 | |
| 相对准确度/% | | 4.09 | 41.54 | | 1.47 | 6.92 | | 1.19 | 3.98 | |
| 判定结果 | | 合格 | 合格 | | 合格 | 合格 | | 合格 | 合格 | |
| 判定标准值 | ≤20 μmol/mol 时,绝对误差不 超过 ±6 μmol/mol; | | | >20 μmol/mol ~ ≤250 μmol/mol 时,相对误差不超过 ±20% | | | 相对准确度 ≤15% | | | |

①1#系统采用的是便携式 Nafion 干燥预处理器,2#系统采用的是便携式电子冷凝预处理器。

由表 1 可见,2 套便携式污染物浓度监测系统 与 CEMS 进行比对监测,得到 SO₂、NO_x、O₂ 结果均 符合文献[8]的相关要求。但 Nafion 预处理器监 测系统相对于电子制冷预处理器监测系统,监测结 果更接近 CEMS 的测量值。其中,SO₂ 的浓度差异 相对于 NO_x 和 O₂ 含量更加明显,原因是电子制冷 预处理器在干燥烟气的过程中析出了大量的冷凝 液,造成了 SO₂ 组分的损失,但 NO_x 和 O₂ 含量不会 因冷凝液的产生而被吸收。

4 结语

比对监测工作是保证污染源自动监测系统有 效性的一个重要质控环节,便携预处理器作为烟气 冷-干抽取式比对监测中的核心,将直接影响比对 监测的结果和有效性的判定。

在“高湿低硫”条件下,电子冷凝预处理器析 出的冷凝液会造成 SO₂ 的损失,应加快除水,减少 烟气与冷凝水接触的时间,并防止冷凝液出现在伴 热管线与预处理器烟气入口之间。

便携式 Nafion 预处理器具有独特的干燥性

能,可以为 NDIR 分析仪提供良好的抗干扰能力, 在“高湿低硫”的比对监测中具有较好的可比性和 适用性。

[参考文献]

[1] 中华人民共和国国家发展和改革委员会办公厅 煤电节能减 排升级与改造行动计划(2014-2020年)[Z]. 2014-09- 12

[2] 徐宏. 大气污染源低浓度二氧化硫监测方法比较[J]. 环境 监控与预警, 2012,4(3):18-20.

[3] 谢馨,柏松. 定电位电解法测定烟气中的 SO₂ 的干扰问题及 解决方法[J]. 环境监控与预警, 2010,2(5):25-26.

[4] 徐德胜. 半导体制冷与应用技术[M]. 上海:上海交通大学 出版社, 1992.

[5] 陈莹,章曙,刘德允. 冷-干直接抽取法 CEMS 冷凝器的选 型[J]. 中国环保产业, 2010(5):48-51.

[6] 金义忠,夏黎明. 在线分析样气除湿新技术的应用研究[J]. 分析仪器, 2010(2):65-70.

[7] 李峰. 一种创新的冷干直抽法 CEMS 样气预处理技术的应 用研究[J]. 分析仪器, 2013(2):71-76.

[8] 国家环境保护总局. 固定污染源烟气排放监测技术规范(试 行):HJ/T 75-2007[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2007.