

钢铁企业烧结工段 SO₂ 监测的主要影响因素及解决方案

任妍冰, 张智铭, 朱文杰

(连云港市环境监测中心站, 江苏 连云港 222001)

摘要:针对钢铁企业烧结工段烟气的特点,对可能影响碘量法、定电位电解法 SO₂ 监测结果的因素进行分析,并提出相应的对策。研究表明:定电位电解法受 CO 干扰较大,根据数学模型修正后,可进行 SO₂ 浓度的快速估算;碘量法受吸收液温度、分析时间等因素影响较大,需要现场监测人员和分析人员严格控制采样和分析条件。

关键词:钢铁企业烧结烟气;SO₂;影响因素;解决方案

中图分类号: X831

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2017)01-0032-03

The Main Influence Factors of the Determination of Sulfur Dioxide in Sintering Flue Gas and Solutions

REN Yan-bing, ZHANG Zhi-ming, ZHU Wen-jie

(Lianyungang Environmental Monitoring Central Station, Lianyungang, Jiangsu 222001, China)

Abstract: According to the characteristics of the flue gas from sintering process of iron and steel enterprises, the influence factors on monitoring results of SO₂ by iodometric method and fixed-potential electrolysis method were analyzed, and the corresponding countermeasures were put forward. The results showed that the fixed-potential electrolysis method are apt to be interfered by CO, but if corrected according to the mathematical model, the method can be used for rapid estimation. While the iodometric method is greatly influenced by analysis time and the temperature of absorption liquid, so stringent sampling and analysis conditions should be controlled.

Key words: Sintering flue gas; Sulfur dioxide; Influence factor; Solutions

SO₂是形成酸雨的主要气体污染物之一,也是我国近几年污染源减排和总量控制的重要指标。工业源是 SO₂的主要排放源,其中钢铁行业 SO₂排放量占工业排放总量的 10% 左右,仅次于火电行业。而烧结烟气是钢铁企业 SO₂排放的主要来源,排放量约占钢铁企业 SO₂排放总量的 70% 以上^[1]。因此,准确地测定钢铁企业烧结烟气中 SO₂的排放浓度,是核算钢铁企业 SO₂排放总量的关键。现围绕影响钢铁企业烧结烟气中 SO₂监测结果的因素进行分析,并提出相应的控制措施,以期提高钢铁企业烧结烟气中 SO₂监测的准确度。

1 目前钢铁企业烧结烟气 SO₂测试方法

《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》(GB 28662—2012)规定的 SO₂测试方法分别为定

电位电解法和碘量法^[2]。

定电位电解法的核心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、参比电极和对电极。被测气体由进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待分析气体之中,用以为电解液中的工作电极提供恒定的电化学电位。

碘量法的原理为:烟气中的 SO₂被氨基磺酸混合溶液吸收,用碘标准溶液滴定。按滴定量计算 SO₂浓度^[3]。

收稿日期:2016-11-21;修订日期:2016-12-07

作者简介:任妍冰(1982—),女,高级工程师,本科,从事环境监测工作。

2 SO₂ 监测的影响因素及解决方案

2.1 碘量法测定 SO₂ 的影响因素及解决方案

2.1.1 吸收液温度

实际监测发现,吸收液的温度不同,所得监测结果相差也较大。用经过流量校准的废气采样器连接若干装有相同吸收液的吸收管同步采样,吸收管分别放置在 20、10 和 0 °C (冰浴) 的水中,所得监测结果见表 1。由表 1 可见,SO₂ 测定值与吸收液温度成反比,即随着吸收液温度的升高,SO₂ 吸收效率逐渐降低。因此,采样时必须严格控制吸收液的温度,在吸收瓶外使用冰浴,以提高吸收效率。

2.1.2 分析时间

表 2 分析时间不同时样品中 SO₂ 测定结果

放置时间/min	0	10	20	30	40	60	90	120	180	240	300
SO ₂ 测定值/(mg·L ⁻¹)	131	129	127	125	126	120	117	111	98.4	90.1	81.7

由表 2 可见,在 1 h 内对样品滴定,SO₂ 测定结果相差不大,相对标准偏差不超过 3.0%,样品放置 1 h 后,测定结果明显降低,因此,用碘量法对废气中 SO₂ 进行分析时,应尽可能在现场滴定,放置时间控制在 1 h 以内为宜,该结果与文献[4]要求一致。

2.1.3 采样管温度

湿法脱硫技术的环保设施出口有时会出现 SO₂ 测定结果极低甚至测不出现象^[5],而经过 SO₂ 标准气体标定后的 CEMS 数据则符合常理,经分析,发现是由于湿法脱硫的烟气中含湿量较高,进行烟气采样时,会在管壁形成冷凝水而吸收 SO₂,使测定结果偏低。由于水的露点通常为 60~75 °C,酸的露点为 120 °C^[6]。因此,在采样时,采样管应连续加热,始终保持在 120 °C 以上,避免水蒸气结露。

2.1.4 采样流量和体积

碘量法测定固定污染源排气中 SO₂ 的测定范围是 100~6 000 mg/m³,由于目前钢铁企业烧结工段要求采取脱硫措施,通过脱硫塔脱硫后的 SO₂ 一般在 100 mg/m³ 以下,采样体积不足时,会造成测得值低于测定下限,且滴定量过少会影响测定的准确度。因此,需要适当增加采样体积,而采样体积由采样流量和采样时间决定。采样流量的大小直接影响排气中 SO₂ 与吸收液的接触反应程度,采样流量过大,SO₂ 与吸收液不能充分接触,使吸收反应不完全,会造成 SO₂ 结果偏低;采样流量过小,转子流量计稳定度会略差,流量不能保持平衡,使监

表 1 吸收液温度不同时样品中 SO₂ 测定结果

吸收液温度/°C	SO ₂ 测定值/(mg·m ⁻³)				平均值/ (mg·m ⁻³)	以 0 °C 为标准的偏差
	1	2	3	4		
0	127	135	155	148	141	
10	98.4	101	112	106	104	-26.0%
20	63.9	60.1	66.7	62.7	63.4	-55.1%

受现场条件和分析人员的限制,样品大都采集后送回化验室分析,路程耗时一般都超过 1 h,使得监测结果往往偏低,且与 CEMS 测得数据差异较大。现将理论值为 128 mg/L 的 SO₂ 标准样品,分别放置不同时间后进行监测,比较分析时间对 SO₂ 测定结果的影响,结果见表 2。

测结果分散,精度变差。由表 3 可见,采样流量控制在 0.5 L/min 时,SO₂ 能充分与吸收液反应,捕集效率高、流量稳定、采样精度和准确度最佳。同时,根据企业烧结工段脱硫后 SO₂ 的大致浓度,结合碘量法合适的滴定量,将采样时间延长至 60 min。

表 3 采样流量对 SO₂ 测定结果的影响

流量/ (L·min ⁻¹)	SO ₂ 测定值/(mg·L ⁻¹)				平均值/ (mg·L ⁻¹)	以 0.5 L/min 为标准的偏差
	1	2	3	4		
0.5	127	135	155	148	141	
0.8	116	125	141	136	130	-8.17%

2.2 定电位电解法测定 SO₂ 的影响因素及解决方案

定电位电解法测定 SO₂ 时,与碘量法一样也受湿度的影响,造成监测结果产生负偏差。现场测试时也需将采样管加热,或者将采样探头充分放入烟道,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,以减少 SO₂ 的损失。

定电位电解法传感器渗透膜的主要作用是防止电解液受到污染,影响电解电位,但它不能阻挡一些与 SO₂ 分子直径相近的气体分子,当这些分子与 SO₂ 共存时,将会穿透渗透膜进入电解槽,当这些分子的电解电位与 SO₂ 的电解电位相近时就会对电解造成干扰^[7]。实际监测发现,钢铁企业烧结烟气中含有大量的 CO 气体,对 SO₂ 的监测结果干扰较大。

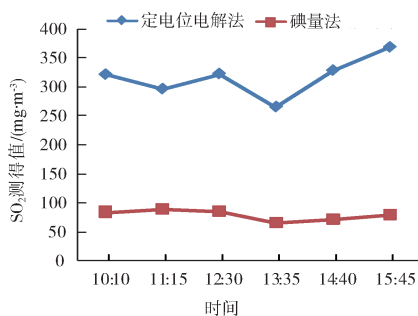
张迪生等^[8]根据 CO 标准气体干扰 SO₂ 测定

的规律建立了数学模型,利用数据散点趋势以及相关系数检验法对数据进行了分段线性回归:第一质量浓度范围:0~600 mg/m³,拟合方程 $y = 0.116x - 7.37$,相关系数 r 为 0.940 2;第二质量浓度范围:600~4 000 mg/m³,拟合方程 $y = 0.0614x + 39.5$,相关系数 r 为 0.997 1;第三质量浓度范围:4 000 mg/m³ 以上,拟合方程 $y = 0.0416x + 72.2$,相关系数 r 为 0.953 3。现将 CO 质量浓度为 6 249, 4 165 和 3 122 mg/m³ 的 SO₂ 气体采用以定电位电解法为原理的仪器进行分析,然后根据张迪生等^[8]拟合的区间反应曲线进行验证,CO 标气对仪器 SO₂ 示值的拟合值见表 4。由表 4 可见,用定电位电解法监测 SO₂ 时,CO 对 SO₂ 监测结果存在正干扰,运用张迪生等^[8]建立的数学模型计算得到的拟合值和仪器示值间的相对偏差 < 10%。因此,在运用定电位电解法对钢铁企业烧结工段等 CO 含量较高的烟气进行 SO₂ 测定时,可以按照上述数学模型进行修正。

表 4 CO 标气对仪器 SO₂ 示值的拟合值

$\rho(\text{CO})$ /(mg·m ⁻³)	仪器 SO ₂ 示值 /(mg·m ⁻³)	SO ₂ 计算值 /(mg·m ⁻³)	相对标准偏差 /%
6 249	350	332	3.7
4 165	271	245	7.1
3 122	242	231	3.3

在某钢铁厂烧结机机头脱硫后分别用碘量法、定点位电解法进行 SO₂ 测试,测定结果见图 1。对碘量法做了加标回收测试,加标回收率为 92%。

图 1 2 种方法 SO₂ 同步比对结果

由图 1 可见,碘量法和定电位电解法同步测定的 SO₂ 均值分别为 79.5 和 318 mg/m³,2 种方法测得数据差异较大。分析产生这种差异的主要原因是烟气中存在高浓度 CO 气体,现利用张迪生等^[8]

建立的数学模型对 SO₂ 进行修正,结果见表 5。修正后的 SO₂ 值与同步用碘量法测得的值相对标准偏差均 < 10%,两组数据无明显差异。

表 5 修正后 SO₂ 监测结果

CO 测定值 /(mg·m ⁻³)	SO ₂ 测定值/(mg·m ⁻³)		碘量法 测定值 /(mg·m ⁻³)	相对标准 偏差 /%
	仪器示值	修正后值		
3 150	322	89	84.4	3.8
2 700	297	92	89.4	2.0
3 180	323	88	85.9	1.7
2 590	266	67	65.5	1.6
3 410	329	80	71.6	7.8
3 950	369	87	80.0	5.9

3 结语

测定钢铁企业烧结烟气中 SO₂ 时,碘量法主要受采样管温度、吸收液温度、分析时间和采样体积影响,可通过使采样管保持在 120 ℃ 以上、在吸收瓶外用冰浴控制温度、尽量现场滴定、适当增加采样体积等措施提高结果准确度;定电位电解法受烟道中 CO 干扰较大,可根据张迪生等^[8]建立的模型进行 SO₂ 测定值的修正,但当烟气中含有其他干扰时该模型是否适用尚属未知,且 CO 值还有待监测,所以定电位电解法测定 + 数学模型修正的方法可作为快速测定估算法。

[参考文献]

- [1] 中国产业信息. 2014 年我国钢铁烧结烟气处理产业技术路线及市场投资需求规模分析 [EB/OL]. (2014-11-04) [2016-11-21]. <http://www.chyxx.com/industry/201411/291258.html>, 2014-11-4.
- [2] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准: GB 28662—2012 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [3] 国家环境保护总局《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. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 451-473.
- [4] 国家环境保护总局. 固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法: HJ/T 56—2000 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.
- [5] 徐宏. 大气污染源低浓度二氧化硫监测方法比较 [J]. 环境监测与预警, 2012, 4(3): 18-23.
- [6] 赵永志. 碘量法测定烟道气中 SO₂ 监测质量控制探讨 [J]. 贵州环保科技, 1999, 5(4): 22-24.
- [7] 谢馨, 柏松. 定电位电解法测定烟气中 SO₂ 的干扰问题及解决方法 [J]. 环境监测与预警, 2010, 2(5): 25-26.
- [8] 张迪生, 谢馨. CO 对定电位电解法测定 SO₂ 的影响及对策探讨 [J]. 环境监测管理与技术, 2014, 26(2): 60-62.