

固定污染源废气中三氧化硫测试方法初探

宋祖华

(江苏省南京环境监测中心, 江苏 南京 210013)

摘要:建立了异丙醇吸收-分光光度法测试固定污染源中三氧化硫(SO₃)的方法,分别连续9次测试低、中、高3个质量浓度的SO₃烟气。测试结果表明,相对误差分别为7.5%、-2.6%和6.7%,相对标准偏差分别为3.3%、1.7%和4.1%,方法的准确度和精密度较好。方法检出限为0.1 mg/m³,测定下限为0.4 mg/m³。二氧化硫(SO₂)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)、硫化氢(H₂S)、含湿量、烟尘等因素对方法的干扰较小,方法适用于现场测试。

关键词:三氧化硫;固定污染源;分光光度法

中图分类号:O659.3

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2019)02-0034-04

Determination of SO₃ in Stationary Pollution Source

SONG Zu-hua

(Jiangsu Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: A method for determination of SO₃ in stationary sources by isopropyl alcohol absorption spectrophotometry was established. The SO₃ flue gas with low, medium and high mass concentration was tested 9 times in succession. The results showed the relative errors were 7.5%, -2.6% and 6.7% respectively, RSDs were 3.3%, 1.7% and 4.1%. The accuracy and precision of the method are good. The detection limit was 0.1 mg/m³ and the limit of quantitation was 0.4 mg/m³. The method shows slight interference from sulfur dioxide (SO₂), carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO_x), hydrogen sulfide (H₂S), moisture content, smoke and other factors. The method is suitable for field test.

Key words: SO₃; Stationary pollution source; Spectrophotometry

三氧化硫(SO₃)是硫酸(H₂SO₄)的酸酐,是表征气态硫酸污染的特征因子,其毒性是二氧化硫(SO₂)的10倍,且腐蚀性极强,危害远大于SO₂^[1-2]。公众对大气污染物的关注焦点主要集中在颗粒物(烟尘)、SO₂、氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOCs)等指标上,较少关注SO₃。SO₃主要来源于硫酸生产企业,如硫磺制酸工业及硫铁矿制酸工业^[3];燃煤电厂^[4]、石油炼化工业^[1],以及其他以煤为原料或燃料的工业企业^[5],如钢铁、水泥工业等;生产工艺中大量使用硫酸的工业,如化工、采矿冶炼工业等。SO₃对公众健康和生态环境的危害主要表现在以下几个方面:SO₃是形成酸雨的主要污染物^[6];SO₃与烟气中的水分结合形成亚微米级的硫酸雾气溶胶,进而形成二次颗粒硫酸盐,是大气中PM_{2.5}的重要来源之一^[6];SO₃是造成排烟产生蓝色、黄色烟羽的主要原因^[6]。此外,SO₃使烟气酸露点提高,导致低温烟气形成的硫酸雾腐

蚀锅炉金属受热面和空预器,且酸雾容易与飞灰反应结垢,堵塞烟道^[7],SO₃还会与SCR(Selective Catalytic Reduction,选择催化还原技术)脱硝系统中的氨反应形成硫酸铵,堵塞催化剂表面孔隙,降低SCR系统的使用寿命^[8]。

1 SO₃测试方法现状及难点

1.1 测试方法现状

目前,国内外SO₃的测试方法从原理上主要分为控制冷凝法^[9]、螺旋管法^[10]、异丙醇法^[11]、德国潘拓SO₃测试法^[11]、盐吸收法^[12-13]、棉塞法^[14]、光学法^[15]。我国标准体系中,烟气SO₃测试方法主要有:(1)《燃煤烟气脱硫设备性能测试方法》

收稿日期:2018-12-18;修订日期:2019-01-16

基金项目:南京市环保科技基金资助项目(201710)

作者简介:宋祖华(1982—),男,高级工程师,硕士,从事环境监测工作。

(GB/T 21508—2008)附录 C, 烟气中 SO_3 浓度的测定; (2)《石灰石-石膏湿法烟气脱硫装置性能验收实验规范》(DL/T 998—2016)附录 A, 烟气中 SO_3 的测定; (3)《湿法烟气脱硫工艺性能检测技术规范》(DL/T 986—2016)附录 B, 烟气中 SO_3 的检测方法; (4)《车间空气中硫酸及三氧化硫的氯化钡比浊测定法》(GB/T 16026—1995)。

1.2 测试难点

由于 SO_3 化学性质特殊, 其监测技术是环境监测领域的难点, 主要原因有以下几方面: (1) SO_3 化学性质活泼, 容易与氨气等物质反应形成硫酸盐; (2) 一般烟气中 SO_3 浓度相对于 SO_2 较小, 传统测试方法(如控制冷凝法)在测试 SO_3 时, 冷凝管常常出现冷凝水, 冷凝水能明显吸收 SO_2 , 对测试产生干扰; (3) SO_3 在烟气中与水蒸气结合产生硫酸, 当温度下降时, 硫酸易冷凝, 冷凝后的硫酸会与烟道及测量管路发生反应; (4) SO_3 标准气体难以制备, 测试方法(测试仪器)的准确度、精密度等参数难以检验, 目前国内虽然有数台 SO_3 标准发生器实验平台, 但尚未形成统一的技术规范; (5) 目前市场上 SO_3 采样仪器和监测仪器开发相对滞后, 技术水平良莠不齐。因传统 SO_3 测试方法具有稳定性较差、测试效率低等缺点, 经综合分析, 现选用国内根据德国潘拓 SO_3 测试仪原理开发的仪器方法, 该方法具有稳定性好、测试效率高的特点, 并对新选仪器测试 SO_3 的方法进行了验证。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

仪器: SO_3 标准气体发生装置(浙江大学); RJ- SO_3 -M 便携式 SO_3 自动分析仪(深圳睿境环保科技有限公司)。

试剂: RJ- SO_3 -M-SS1, 2 标准溶液, RJ- SO_3 -M-AL 吸收液, 均购自深圳睿境环保科技有限公司; 异丙醇(色谱级, 美国 TEDIA 有限公司); SO_2 、一氧化碳(CO)、一氧化氮(NO)、硫化氢(H_2S)标准气体(南京天泽气体有限责任公司)。

2.2 方法原理

将加热到硫酸露点温度(280℃)以上的样气通过惰性材料内衬的采样探头及预处理单元, 以恒速抽入专用的扰流高效密闭吸收捕集单元, 捕集单元温度为 280℃, 由异丙醇吸收液 [V(异丙醇): V(水) = 8:2] 高效捕集烟气中的 SO_3 (SO_2 在异丙

醇中的溶解度较小, 因此不被吸收), 形成与 SO_3 浓度成正比的等当量硫酸根离子, 然后加入反应剂反应和加入显色剂显色, 由自动分析仪中的分光光度单元自动检测硫酸根离子的吸光度, 通过采集烟气体积计算得到 SO_3 浓度。当烟道中的 SO_3 与水结合生成 H_2SO_4 , H_2SO_4 在经过采样枪加热后能被异丙醇吸收液吸收, 作为 SO_3 的一部分被定量为 SO_3 。

2.3 SO_3 标准气体发生装置简介

SO_3 化学性质活泼, 标准气体难以制备和保存, 目前国内只有少数研究机构拥有 SO_3 标准气体发生装置。浙江大学能源工程学院国家重点研发计划课题“细颗粒物高效脱除关键技术”的配套实验室拥有该套设备, 该装置是“温湿调控颗粒物、 SO_3 协同脱除静电除尘系统”的一个组成部分, 该套系统包括 SO_3 烟气发生系统、除尘器本体、控制系统等, 设计参数见表 1。

表 1 温湿调控颗粒物、 SO_3 协同脱除静电除尘系统设计参数

项目	参数
设计风量	430 m^3/h
烟气温度调节范围	加热器在烟气流量为 200 m^3/h 时, 从室温至 200℃ 可调
烟气湿度调节范围	环境湿度至饱和湿度
粉尘流量调节范围	0 ~ 1 kg/h
SO_3 发生器设计参数	SO_2 标气流量 (0 ~ 1 L/min), 压缩空气流量 (500 ~ 1 000 L/h), 反应器温度 (200 ~ 600 $^\circ\text{C}$), SO_2 转化效率 98%

3 结果与讨论

3.1 准确度和精密度

根据目前不同污染源 SO_3 实际排放浓度水平, 利用 SO_3 发生装置产生 3 个质量浓度为 2.0, 5.0 和 15.0 mg/m^3 的标准 SO_3 烟气, 现场重复 9 次测试, 结果见表 2。由表 2 可见, 3 个质量浓度的标准 SO_3 烟气测试结果相对误差分别为 7.5%, -2.6% 和 6.7%, 方法准确度较好; 相对标准偏差分别为 3.3%, 1.7% 和 4.1%, 方法精密度较好。

表 2 方法准确度、精密度测试结果 ($n=9$) mg/m^3

编号及参数	ρ (标准 SO_3 烟气)		
1	2.12	4.96	15.9
2	2.07	4.82	16.4
3	2.08	4.81	16.7
4	2.14	4.77	16.7
5	2.30	4.77	16.6

续 表

编号及参数	ρ (标准 SO ₃ 烟气)		
6	2.21	4.95	16.0
7	2.18	4.86	15.5
8	2.17	4.93	15.1
9	2.08	4.95	15.1
平均值	2.15	4.87	16.0
标准值	2.00	5.00	15.0
相对误差(δ)/%	7.5	-2.6	6.7
标准偏差(SD)	0.07	0.08	0.65
相对标准偏差(RSD)/%	3.3	1.7	4.1

3.2 检出限

以洁净环境空气作为 SO₃ 空白样品, 根据文献 [16], 方法检出限按照公式 $MDL = S \times t_{(n-1, 0.99)}$ 计算, S 为平行测定的标准偏差, $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值。平行测定 21 次空白样品, 查表得 $t_{(20, 0.99)} = 2.528$, 测得方法检出限为 0.1 mg/m^3 , 以 4 倍检出限作为测定下限, 测定

下限为 0.4 mg/m^3 。

3.3 干扰因素测试

固定污染源废气成分复杂, 在污染源废气监测中, SO₂、CO、NO_x、H₂S、含湿量、烟尘等较为常见, 为了研究这些因素对 SO₃ 测试的干扰, 用 SO₂、CO、NO_x、H₂S 标准气体, 直接接入 SO₃ 测试系统(中间接惰性缓冲气袋, 连接管均为特氟龙材质), 测试 SO₃ 示值, 计算干扰贡献率, 结果表明, 高质量浓度的 CO、NO_x、H₂S 对 SO₃ 测试干扰贡献率均为 0.0%, 说明这 3 种物质对 SO₃ 测试无干扰; SO₂ 出现明显示值, 原因可能是 SO₂ 在 280℃ 伴热采样枪内氧化成 SO₃, 对 SO₃ 测试形成正干扰, 但干扰贡献率为 0.2%, 可以接受。

此外, 利用 SO₃ 标准气体发生装置, 产生质量浓度为 5.0 mg/m^3 的 SO₃ 标准气体, 同时利用 2.3 节装置发生不同浓度的含湿量和烟尘, 测试 SO₃ 系统误差, 结果见表 3。

表 3 干扰实验测试结果 ($n = 10$)

干扰因素		$\rho(\text{SO}_3)/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$										$\bar{\rho}(\text{SO}_3)/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	示值误差/%
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
含湿量	0%	4.9	4.9	4.8	4.8	4.8	5.0	5.3	5.2	5.1	4.9	5.0	0.0
	10%	5.3	5.3	5.4	5.4	4.8	5.5	4.9	4.9	4.9	4.9	5.1	2.6
	20%	5.3	5.2	4.9	4.9	5.1	5.1	5.2	5.3	4.8	4.7	5.1	1.0
ρ (烟尘)	15 mg/m^3	5.0	4.9	5.0	5.0	4.9	4.9	4.9	5.0	4.8	4.8	4.9	-1.0
	106 mg/m^3	4.9	4.5	4.5	4.5	4.7	4.5	4.5	4.4	4.8	4.6	4.6	-8.2
ρ (烟尘), 含湿量	106 mg/m^3 , 15%	4.9	5.1	5.1	5.0	5.2	5.2	5.6	5.3	5.6	5.7	5.3	6.0

由表 3 可见, 测试 SO₃ 质量浓度为 5.0 mg/m^3 , 含湿量为 0%、10% 和 20% 的烟气, SO₃ 示值误差为 0.0%、2.6% 和 1.0%, 说明含湿量对测试干扰较小; 烟尘质量浓度为 15 和 106 mg/m^3 的烟气, SO₃ 示值误差为 -1.0% 和 -8.2%, 说明烟尘对 SO₃ 测试产生负干扰, 可能是因为 SO₃ 被烟尘吸附, 或 SO₃ 与烟尘发生反应, 导致结果略微偏低, 干扰可以接

受; 烟尘质量浓度为 106 mg/m^3 , 含湿量为 15% 的烟气, SO₃ 示值误差为 6.0%, 干扰可以接受。

3.4 现场监测

根据 SO₃ 的来源, 选择硫酸工业、燃煤电厂、石油炼化-催化裂化装置、钢铁烧结装置 4 个典型 SO₃ 污染源进行现场测试, 结果见表 4。

表 4 典型 SO₃ 来源行业企业监测结果

项目	某硫铁矿制酸企业		某燃煤电厂			某石油炼化企业	某钢铁企业
	处理装置进口	处理装置出口	SCR 脱硝进口	SCR 脱硝出口	氨法脱硫出口	催化裂解炉出口	烧结出口
$\rho(\text{SO}_3)$	22.6 ~ 29.4	7.1 ~ 8.9	19.3 ~ 37.6	27.1 ~ 34.7	4.2 ~ 5.1	9.0 ~ 12.1	7.0 ~ 22.8
$\bar{\rho}(\text{SO}_3)$	26.5	7.9	22.6	30.5	4.6	10.9	16.1
协同处理效率/%	70.2		84.9				

由表4可见,这些典型SO₃污染源均有一定程度的SO₃检出。某燃煤电厂SCR脱硝装置进口SO₃质量浓度低于出口SO₃质量浓度,很好地解释了文献[1-2]和[6]中提到的SCR脱硝系统中催化剂有催化氧化SO₂生成SO₃的现象。某硫铁矿制酸企业和燃煤电厂现有废气治理设施对SO₃的协同处理效率分别为70.2%和84.9%,处理效果较好。某石油炼化企业和某钢铁企业最终排放烟气中检出SO₃质量浓度均值为10.9和16.1 mg/m³,现场观察2个排气筒烟气,均出现与文献[6]中相似的烟气拖尾现象,说明较高浓度的SO₃是产生烟气拖尾的主要原因。

4 结语

利用异丙醇吸收-分光光度法测试SO₃,方法准确度高、精密度好,方法检出限为0.1 mg/m³,测定下限为0.4 mg/m³,SO₂、CO、NO_x、H₂S、含湿量、烟尘等因素对方法的干扰可以接受,现场测试效果较好。

[参考文献]

- [1] 胡敏. 催化裂化烟气SO₃排放问题分析与对策[J]. 炼油技术与工程, 2016, 46(9): 1-7.
- [2] 郭链, 刘含笑, 郦建国, 等. 固定源SO₃测试技术研究[J]. 中国环保产业, 2016(11): 42-43.
- [3] 赵普琇. 硫磺制酸工艺中炉气SO₃和水分测定方法的改进[J]. 云南化工, 2010, 37(1): 68-70.
- [4] 肖雨亭, 贾曼, 徐莉, 等. 烟气中SO₃及硫酸雾滴的分析方法[J]. 环境科技, 2012, 25(5): 43-48.
- [5] 陈圆圆. 固定源硫酸雾国内外采样方法优劣分析[J]. 中国环境监测, 2015, 31(4): 95-99.
- [6] 胡敏, 郭宏昶, 李宗余. 催化裂化烟气蓝色烟羽形成原因分析与对策[J]. 炼油技术与工程, 2015, 45(11): 7-12.
- [7] 李彦, 武彬, 徐旭常. SO₂、SO₃和H₂O对烟气露点温度影响的研究[J]. 环境科学学报, 1997, 17(1): 126-130.
- [8] 罗汉成, 潘卫国, 丁红蕾, 等. 燃煤锅炉烟气中SO₃的产生机理及其控制技术[J]. 锅炉技术, 2015, 46(6): 69-72.
- [9] AHN J, OKERLUND R, FRY A, et al. Sulfur trioxide formation during oxy-coal combustion[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011(5): 127-135.
- [10] FUJISHIMA H, NAGATA C. Experiences of Wet Type Electrostatic Precipitator Successfully Applied for SO₃ Mist Removal in Boilers Using High Sulfur Content Fuel[C]. Ninth International Conference on Electrostatic Precipitation, 2004.
- [11] FLEIG D, VAINIO E, ANDERSSON K, et al. Evaluation of SO₃ Measurement Techniques in Air and Oxy-Fuel Combustion[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(9): 5537-5549.
- [12] VAINIO E, FLEIG D, BRINK A, et al. Experimental Evaluation and Field Application of a Salt Method for SO₃ Measurement in Flue Gases[J]. Energy & Fuels, 2013, 20(7): 210-234.
- [13] COOPER D. Optimization of a NaCl Adsorbent Tube Method for SO₃ Measurements in Combustion Flue Gases[J]. Inst. Vatten Luftvardsforsk, IVL Rep, 1995(5): 98-115.
- [14] 化学工业部化肥司. 硫酸生产分析规程[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993: 304-307.
- [15] SONNENFROH D M, ALLEN M G, RAWLINS W T, et al. Pollutant emission monitoring using QC laser-based mid-IR sensors[C]//Environmental and Industrial Sensing. International Society for Optics and Photonics, 2001: 86-97.
- [16] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

专刊征稿启事

“生态环境遥感监测与预警”专刊征稿启事

2019年《环境监控与预警》编辑部与江苏省环境监测中心生态部联合开展2019年“生态环境遥感监测与预警”专刊(正式出版,非增刊)征稿工作,并计划于2019年第5或6期(9或11月)出版。现诚挚邀请国内各级环境监测中心、高等院校及科研院所等从事生态环境遥感监测及研究工作的专家、学者及技术人员踊跃投稿!

一、**征文主题**: 主要征集生态环境遥感监测领域的新技术、新方法及应用研究等方面的论文,包括以下领域:(1)卫星遥感数据在生态环境监测中的应用;(2)环境生态综合遥感应用与地面生态环境监测;(3)区域大气污染遥感精准监测;(4)水生态环境遥感监测;(5)生态保护红线遥感监测;(6)区域污染遥感预警预报研判;(7)污染源排放水平遥感动态评估;(8)环境网格监管动态遥感监测及业务平台应用;(9)无人机遥观测平台、数据处理与应用。

二、**征文截止日期**: 2019年7月15日

三、**投稿方式**: 登录《环境监控与预警》主页 <http://www.hjjkyyj.com>, 进行网络投稿(首次投稿的作者需先完成作者注册), 投稿备注中请注明“生态环境遥感监测与预警”。

四、**联系方式**: 江苏省环境监测中心《环境监控与预警》编辑部, 地址: 南京市建邺区中和路99号对面, 邮编: 210019, 电话: 025-69586548, 邮箱: hjkyyj@163.com。