

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2018.01.06

紫外烟气连续监测系统在超低排放中的应用

李峰, 张亮, 李杰

(淄博市环境监控中心, 山东 淄博 255000)

摘 要: 介绍一种基于紫外差分吸收光谱(DOAS)技术, 高温全程伴热的超低量程烟气连续监测系统(CEMS-2000L)。其技术指标达到: 量程 100 mg/m^3 , 线性误差 $\leq \pm 1\% \text{FS}$, 24 h 零点漂移、量程漂移 $\leq \pm 2\% \text{FS}$, 响应时间 $< 110 \text{ s}$ 。将该系统应用于超低排放污染源现场, 并且与非分散红外仪表进行比对测试。比对结果显示: 测量值与参比方法的绝对误差小于 3 mg/m^3 , 表明高温抽取式紫外 DOAS 技术适用于固定污染源超低排放的检测需求。

关键词: 超低排放; 高温抽取; 紫外差分吸收光谱技术

中图分类号: TB9

文献标识码: A

文章编号: 1674-5795(2018)01-0028-04

An Application of UV Gas Continuous Emission Monitoring System on Ultralow Emission Gaseous Pollutants

LI Feng, ZHANG Liang, LI Jie

(Zibo Environmental Monitoring Center, Zibo 255000, China)

Abstract: In the face of the increasingly serious air pollution, the environmental protection department proposed an ultralow emission plan of coal-fired power plants and a series of corresponding standards. This paper presents an UV gas continuous emission monitoring system which was constructed based on differential optical absorption spectroscopy (DOAS) in high temperature with heat traced pipeline. Its technical indicators were as follows: measuring range was 100 mg/m^3 , linear error $\leq \pm 1\% \text{FS}$, deviation at zero point and span point in 24 h was $\leq \pm 2\% \text{FS}$, response time was $< 110 \text{ s}$. The system was put into the application in ultralow emission plant and compared with the other gas analyzer on non-dispersive infrared method. The results showed that the absolute error was less than 3 mg/m^3 . It indicated that this system was very suitable for ultralow emission of stationary pollution monitored.

Key words: ultralow emission; heat traced pipeline; DOAS

0 引言

为了控制燃煤火电污染, 提高大气环境质量, 国内针对燃煤电厂污染排放提出了《煤电节能减排升级与改造行动计划(2014-2020 年)》, 规定烟尘、 SO_2 、 NO_x 排放限值分别为 10, 35, 50 mg/m^3 。这对现有的烟气排放监测技术提出了更高的要求。燃煤污染物超低排放改造的主流技术路线包括: 脱硫、脱硝和除尘工艺, 超低排放现场烟气特点为低温、高湿、低浓度并且具有强腐蚀性。因此, 随着超低排放改造的逐步深入, 如何准确监测超低排放污染物成为一个关键问题。原有一些仅能测量高浓度污染物和测量过程容易造成污染物有较大损失的监测系统将被逐步淘汰。

本文介绍目前超低排放监测各种主流的采样技术和分析方法, 并对其优劣进行对比, 提出超低排放污染物监测的优异的技术路线; 接着介绍一款基于

DOAS 技术紫外烟气分析仪的技术原理及其技术指标; 最后, 将该烟气分析仪应用于超低排放现场进行测试, 与采用非分散红外原理仪器的测试结果进行比对。

1 主流采样技术与分析方法

在烟气连续排放监测系统(简称 CEMS)中, 烟气的采样方法有完全抽取法、稀释抽取法和直接测量法^[1]。目前, 国内实际安装应用的固定污染源 CEMS 气态污染物监控系统主要采用完全抽取式的方法, 将样气从烟囱经过过滤器抽取至分析小屋中的仪表进行测量。

完全抽取式的预处理方法又分为冷干法以及热湿法。其中, 冷干法指的是分析仪表工作在烟气露点以下, 为避免烟气湿度对仪表测量的干扰以及腐蚀, 在烟气采样过程中增加冷凝器, 将烟气中水分去除。目前, 国内常规 CEMS 系统主要采用冷干法仪器, 但是

在超低排放领域，由于烟气中含有极低的 SO₂以及较高的水分，采用冷凝器去除水分容易造成 SO₂的损失，对测量结果产生较大影响。另外，冷干法还存在结构复杂、易腐蚀、易堵塞的缺点。热湿法是指烟气从烟囱抽出后，通过高温伴热处理，使传输管道内样气温度保存在露点以上，直至分析完成，均没有冷凝水的产生。热湿法要求测量仪表气体室运行在高温状态，对仪表高温性能提出较大要求。与冷干法相比较，热湿法具有结构简单、准确度高、寿命长、可靠性高的优点，非常适用于低浓度高湿度的超低排放现场监测。冷干法与热湿法优缺点对比如表 1 所示。

表 1 冷干法与热湿法优缺点对比

优点		缺点
冷干法	仪表运行在常温状态	SO ₂ 损失较大、结构复杂、易腐蚀、易堵塞
热湿法	结构简单、准确度高、寿命长、可靠性高	仪表测量池运行在高温状态

在气体污染物分析方法上，可以分为吸收光谱技术和激发光谱技术两类。吸收光谱技术有红外光谱和紫外光谱，激发光谱技术有紫外荧光法和化学发光法^[1]。烟气中气态污染物含量为 PPM 量级，大部分采用吸收光谱技术进行测量。其中，在红外波段，主要有非分散红外 (NDIR) 技术与傅里叶红外 (FTIR)^[2] 技术。红外光波存在大量的水汽吸收，水汽吸收对待测 SO₂，NO 有较大的干扰，对测量结果的准确性和稳定性产生较大影响。而水在紫外波段不存在吸收，因此，在存在大量水汽的超低排放领域，采用紫外波段进行测量，可以完全避免烟气中水分的干扰。紫外光谱测量技术又分为紫外差分吸收光谱技术 (DOAS)^[3-4] 以及基于气体过滤相关的紫外吸收技术 (GFC, NDUV)^[5]。其中，紫外差分吸收光谱技术可以有效扣除烟尘中的米氏散射和瑞利散射带来的干扰，抗干扰能力强，测量结果准确度高。

表 2 对吸收光谱法的各种技术路线进行对比，从中可以看出 NDIR 与 NDUV 技术基于冷干法的测量原理，在高湿、低浓度的超低排放现场容易造成 SO₂的丢失。而同样基于热湿法的 FTIR 由于造价昂贵，并不适用于超低排放的燃煤电厂领域。对比结果表明，紫外 DOAS 技术是超低排放气态污染物监测中较优的技术路线与解决方案。

表 2 吸收光谱法技术路线对比

技术路线	红外吸收		紫外吸收	
	NDIR	FTIR	NDUV	DOAS
水分干扰	受水分干扰		不受水分干扰	
采样方法	冷干法	热湿法	冷干法	热湿法
是否存在 SO ₂ 丢失	是	否	是	否
价格	中等	高	较高	中等
代表产品	西门子 U6	Gasmet CEMS	SICK DEFOR	聚光科技 CEMS-2000

2 紫外 DOAS 超低烟气分析仪

2.1 测量原理

紫外差分吸收光谱技术 (DOAS) 是利用分子的窄带吸收光谱来分辨气体的成分，通过其吸收光谱中窄带吸收光谱强度来推导被测气体的浓度^[6]。其基本原理是基于气体吸收的 Lambert-Beer 定律。

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-L \sum_i \sigma_i(\lambda) C_i]$$

式中：I₀(λ) 为光源入射光强；I(λ) 为出射光强；λ 为光波波长；σ_i(λ) 为第 i 种气体的标准吸收截面；C_i 为第 i 种气体浓度；L 为光程。考虑到不同气体分子间的吸收以及颗粒物带来的瑞利散射和米氏散射等影响，出射光强 I(λ) 变为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-L \sum_i \sigma_i(\lambda) C_i + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)]$$

式中：ε_R(λ) 和 ε_M(λ) 分别为瑞利散射与米氏散射的消光系数。研究表明：瑞利散射与米氏散射等干扰随波长是缓慢变化的，而气体分子的吸收则是随着波长快速变化的。因此，可以从总的吸收光谱中剔除缓慢变化的干扰部分，只使用与气体分子浓度相关的快变部分进行计算，即可以得到准确的气体浓度信息。DOAS 算法通过数字滤波的方法，将气体吸收截面分为快变化部分与慢变化部分。

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_i^f(\lambda) + \sigma_i^l(\lambda)$$

另外，再通过滤波手段提取吸收光谱中的快变部分 D'。可以得到

$$D' = -L(\sum_i \sigma_i^f(\lambda) C_i)$$

最后，利用最小二乘法进行线性拟合，可以反演得到对应气体的浓度 C_i。

2.2 仪表技术指标

本文采用聚光科技自主研发的基于紫外 DOAS 技术的烟气连续监测系统 (CEMS-2000L 型)。该系统预

处理部分采用高温全程伴热的手段，将样气从烟囱中抽取入分析小屋，全程保持 180 ℃ 伴热，避免采样过程中的水分冷凝现象。核心气体污染物烟气分析仪部分由紫外光源、气体室、光谱仪等部件组成。光源与光谱仪运转在常温状态，而气体室则运转在 180 ℃ 高温状态。样气进入气体室保持高温状态进行测量。通过光谱仪读取气体吸收光谱，采用 DOAS 算法进行光谱处理，反演出气体浓度。

CEMS-2000L 型烟气连续监测系统的主要技术指标如表 3 所示。

表 3 聚光科技 CEMS-2000L 型烟气分析仪主要技术指标

型号	CEMS-2000L
量程	NO: 0~100 mg/m ³ SO ₂ : 0~100 mg/m ³
示值误差	≤±5%
线性误差	≤±1%FS
零点漂移	≤±2%FS(24 h)
量程漂移	≤±2%FS(24 h)
重复性	≤1%FS
响应时间	≤120 s
稳定性	≤5%/h

3 紫外超低烟气连续监测系统现场应用

将上述高温抽取式紫外烟气连续监测系统安装在超低排放现场进行监测。该燃煤电厂工程采用脱硝-布袋除尘-石灰石脱硫-湿电除尘的超低排放工艺，污染物排放已达超低排放标准。

烟气采样采用全程高温伴热采样方法，伴热温度全程为 180 ℃，烟气到达分析小屋分析仪表中进行测量，分析仪测量池保持 180 ℃ 进行测量，保证测量的稳定性。所有测试均采用全流程配气的手段，保证测量的准确性。现场对仪表的零点、量程、响应时间、线性度进行了测试。其中，零点、量程漂移测试进行了 5 天，测试期间仪表不进行任何手动或自动的调零校准操作。其零点漂移、量程漂移、响应时间、线性度测试结果如图 1 所示，测试结果表明，其零点漂移、量程漂移达到≤±2%FS(24 h)。

线性误差测量结果如表 4 所示，高、中、低三个浓度线性误差均满足≤±1%FS 的要求。对其响应时间进行测试，测试结果如图 2 所示，结果表明：系统响应时间快，小于 110 s。

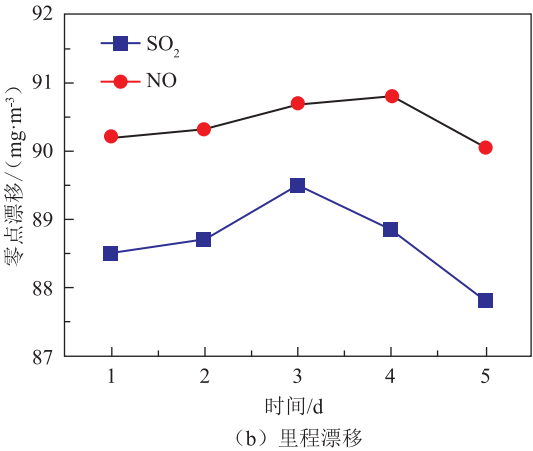
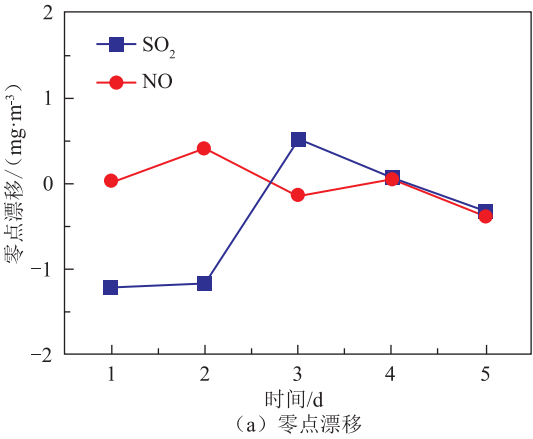


图 1 CEMS-2000L 的零点漂移和量程漂移

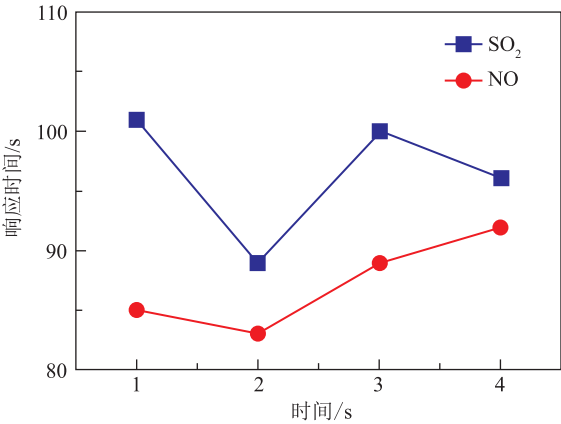


图 2 CEMS-2000L 响应时间

表 4 CEMS-2000L 线性误差测试

浓度	标准浓度 (mg·m ⁻³)	SO ₂		NO	
		测量结果	线性误差	测量结果	线性误差
		/(mg·m ⁻³)	/%FS	/(mg·m ⁻³)	/%FS
高浓度	85	85.83	0.83	85.61	0.61
中浓度	55	55.89	0.89	55.54	0.54
低浓度	25	25.64	0.64	25.01	0.01

现场采用 Horiba 便携式 PG-350 型烟气分析仪进行比对测试,其预处理采用 Nafion 管进行除水,现场比对测试时间为 1 h。比对测试结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,两台仪器测试结果保持非常好的一致性,曲线基本吻合,SO₂ 绝对误差 < 3 mg/m³ (1 mg/L), NO 绝对误差 < 3 mg/m³ (2 mg/L), 误差非常小,符合 HJ/T 76-2007《固定污染源烟气排放连续监测系统技术要求及监测方法》^[7] 的要求。设备在现场进行长期运行,运行结果如图 4 所示。比对以及长期运行结果表明:紫外烟气分析仪可以满足超低排放现场在线监测的需求。

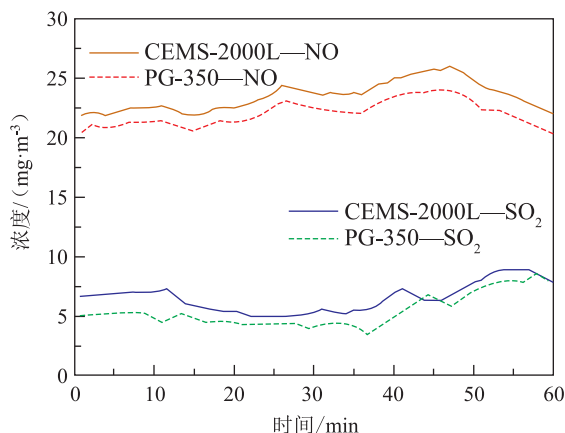


图3 CEMS-2000L与PG-350 比对测试结果

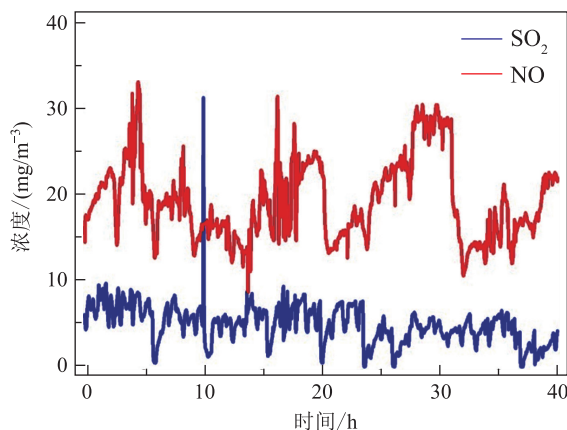


图4 CEMS-2000L 某电厂长期运行曲线图

4 结论

采用高温抽取式采样手段可以有效的避免烟气水分较大带来的损失,全热法的测量手段,可以达到对超低浓度 SO₂, NO 的无损测量,而紫外 DOAS 测量技术可以完全扣除烟气中颗粒物和水汽的测量干扰,使得测量结果更为精确。超低排放现场运行结果表明:基于高温抽取式紫外烟气连续分析系统具有响应时间快、检测限低、抗干扰性强等优点。与 PG-350 的比对测试表明,基于高温抽取式的紫外 DOAS 技术的 CEMS-2000L 测量准确度高,完全可以满足低浓度、高湿的超低排放现场的准确监测的需求,是超低排放监测的良好解决方案。

参考文献

- [1] 王强,杨凯. 烟气排放连续监测系统(CEMS)监测技术及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2015.
- [2] Phan H, Auth J. Measurements of chemical emissions using FTIR spectroscopy, American Laboratory, 1993(25): 13.
- [3] PLATT U, PERNER D. Direct measurements of atmospheric CH₂O, HNO₂, O₃, NO₂, and SO₂ by differential optical absorption in the near UV [J]. Journal of Geophysical Research, 1980, C85(12): 7453-7458.
- [4] PLATT U. Differential optical absorption spectroscopy(DOAS) in Air Monitoring by Spectroscopic Techniques [J]. Chemical Analysis, 1994, 127: 27-84.
- [5] 高奎喜. 在线分析系统工程技术[M]. 北京:化学工业出版社,2013.
- [6] 刘文清,崔志成,刘建国,等. 空气质量监测的高灵敏差分吸收光谱学技术[J]. 光学技术, 2005, 31(2): 288-291.
- [7] HJ/T 76-2007 固定污染源烟气排放连续监测系统技术要求及检测方法[S]. 2007.

收稿日期:2017-05-23



李峰(1975-), 环境监测工程师。就职于淄博市环境监控中心 大气环境监控科。从事废气污染源及环境空气自动监测管理工作。

