

Problems and Solutions in the Process of Monitoring Sulfur Dioxide from Exhaust Gas

Qingli Xu, Guohua Lan

Chenzhou Environmental Monitoring Station, Chenzhou
Email: qinglixu1982@163.com

Received: Jun. 15th, 2014; revised: Jul. 18th, 2014; accepted: Jul. 26th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Temperature, humidity ratio, high negative pressure and interfering gas of the exhaust gas interfere with constant potential electrolysis' monitoring sulfur dioxide. Different solutions are being proposed according to different disturbing causes. And non-dispersive infrared absorption method which is being widely adopted is also recommended to monitor the sulfur dioxide.

Keywords

Sulfur Dioxide, Fixed Potential Electrolysis Technology,
Non-Dispersive Infrared Absorption Technology, Exhaust Gas

废气监测二氧化硫过程中遇到的问题及解决方法

徐庆利, 兰国华

郴州市环境监测站, 郴州
Email: qinglixu1982@163.com

收稿日期: 2014年6月15日; 修回日期: 2014年7月18日; 录用日期: 2014年7月26日

摘要

废气的温度、含湿量、高负压和干扰气体都会对定电位电解法监测二氧化硫产生干扰，根据不同的干扰原因提出了不同的解决方法，并推荐应广泛采用非分散红外吸收法对废气二氧化硫进行监测。

关键词

二氧化硫，定电位电解，非分散红外吸收，废气

1. 引言

定电位电解法测定固定污染源废气中二氧化硫是目前常用的测量方法，环保部早在 1999 年就制定了《定电位电解法二氧化硫测定仪技术条件 HJ/T 46-1999》，并于 2000 年颁布了《固定污染源排气中二氧化硫的测定定电位电解法 HJ/T 57-2000》。该法和碘量法、中和滴定法、盐酸副玫瑰苯胺分光光度法相比，定电位电解法有着明显的优势，比如仪器便于携带，可直接测出二氧化硫的浓度，测出范围非常宽，操作和维护都方便等等[1] [2]，但在实际操作过程中也存在着诸多的因素影响其稳定性和准确性。比如，高温度和高含湿量的烟气进入采样管后水汽冷凝成液态水会吸收 SO₂，导致监测结果偏低[3]；高负压会减缓采样烟气的流量，减缓 SO₂ 进入电解池的速率，导致监测结果偏低[4]；不同的气体对 SO₂ 的干扰也不尽相同[5] [6]，定电位电解法已无法排除复杂多变的烟气干扰。文章就不同的干扰因素进行了分析处理，可极大提高烟气分析的准确度，并从根本上解决了干扰气体的影响。

2. 定电位电解法的工作原理

抽气系统将烟气从污染源中引进分析系统，进行定电位电解分析，定电位电解传感器由电解槽、电解液和电极组成。被测气体通过渗透膜进入电解槽，在恒电位工作电极上发生氧化反应[3]，如(1)式所示，同时产生极限扩散电流 i ，在一定范围内，其大小与二氧化硫浓度成正比，所以二氧化硫浓度可由极限电流 i 来测定。



在整个监测过程中，要保证进入分析系统的烟气组成和烟道里的一致，保证抽气流速使其不断通过渗透膜，保证只有被测气体进入电解槽，才能确保数据的准确性，否则就会引起误差。

3. 定电位电解法测定二氧化硫的干扰因素及解决方法

3.1. 温度和含湿量对二氧化硫的干扰及解决方法

工艺废气在采用湿法脱硫后含湿量往往大于 5%，甚至更高，高温和高含湿量的烟气进入取样管路后，由于温度下降水汽会在取样管路将冷凝成液态水，并吸收烟气中的 SO₂，导致进入传感器的 SO₂ 浓度降低，监测结果出现负偏差。另外，水蒸汽容易在渗透膜表面凝结，影响其透气性，被测组分不能完全扩散到工作电极上，使测量结果出现负偏差。

在《定电位电解法二氧化硫测定仪技术条件 HJ/T 46-1999》[7]4.1.3 中明确规定了采样管的制作要求，如图 1 所示。其中 a 型采样管适用于不含水雾的气态污染物的采集，b 型采样管在气体入口处装有斜切口的套管，同时装滤料的滤尘管也进行加热，套管的作用是防止废气中的水滴进入采样管内，滤尘器加热

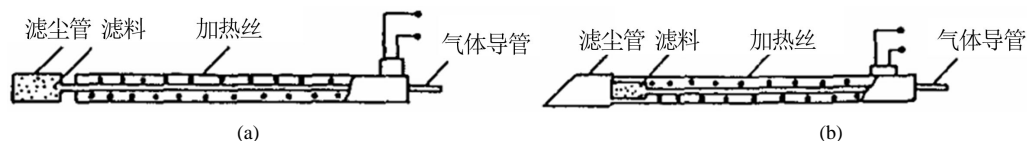


Figure 1. Exhaust gas sampling tube of heating type

图 1. 加热式烟气采样管

是防止近饱和状态的排气滤料浸湿，影响采样。该方法可极大降低温度过高和湿度过大对定电位电解法测定 SO_2 的影响，提高数据的准确度。

建议废气监测设备生产厂家继续制造并推广符合 HJ/T 46-1999 要求的采样管。检测机构在购买定电位电解法测定 SO_2 的设备时要选择配备了加热除湿采样管的装置。

3.2. 高负压对二氧化硫的干扰及解决方法

在现场监测中，烟气综合分析仪中采样流量一般设定 1.0~1.4 L/min 之间，如果烟道气体压力出现高负压时，会减缓 SO_2 进入电解池的速率，从而导致监测结果偏低[4]。谢馨[8]模拟高负压研究了不同流量对定电位电解法测定二氧化硫的干扰。结果发现流量在 0.4 L/min 的时候监测结果相对误差最大，监测结果严重偏小，对于低、中、高浓度相对误差分别为-23.14%、-20.18%和-21.14%；在流量为 1.4 L/min 的时候监测结果相对误差最小。

由此可见，在测量水泥厂窑尾等烟囱出现高负压情况时，如果烟气流速不能达到设定值，会严重影响结果的准确性。现场监测时可以选择配备大功率的抽气泵或者更换采样地点，在增压风机后端进行取样，从根本上避免流量过小对 SO_2 测量数据造成误差。

3.3. 其它气体对二氧化硫的干扰及解决方法

烟气中的二氧化硫会通过渗透膜进入电解槽，渗透膜的主要作用是防止电解液受到污染，影响电解电位发生变化，但渗透膜不能阻挡一些与 SO_2 分子直径相近的气体进入电解槽，如 NO_2 、 CO 、 HF 、 H_2S 、 NH_3 等。其中 NO_2 、 CO 电解电位与 SO_2 的电解电位相近，会进行电解，造成正干扰。一般烟气中 NO_2 的浓度不足 10%，对高浓度的 SO_2 的测定影响不大，可以不予考虑[7]。不同浓度的 CO 对定电位电解法测定 SO_2 的干扰程度不同，随着 CO 浓度的升高，对 SO_2 的影响会逐渐增强[5] [6]。 HF 、 H_2S 、 NH_3 能与电解液发生反应，导致 SO_2 电解电位发生改变，从而造成传感器永久性损伤。虽然已知这些气体的干扰，但由于干扰值的非线性和非重复性，电化学仪器无法对干扰值进行有效补偿，将导致监测结果出现较大偏差。

2011 年，环保部发布了《固定污染源废气二氧化硫的测定非分散红外吸收法 HJ 629-2011》，该方法利用 SO_2 气体在 6.82~9 μm 波长的红外光谱中具有选择性吸收作用，在恒定波长 7.3 μm 的红外光通过 SO_2 时，其光通量的衰减和 SO_2 浓度符合郎伯-比尔定律。即：

$$A = kcd \quad (2)$$

式中：

A ——吸光度；

k ——光被吸收的比例系数；

c ——样品浓度；

d ——光程，即盛放溶液的液槽的透光厚度；

当 7.3 μm 的平行红外光垂直通过均匀的 SO_2 时，且光程 d 恒定不变，其吸光度 A 与 SO_2 的浓度 c 成

正比。

根据量子力学原理,光是由光子所组成,当气体受到红外光束照射时,光子作用于气体分子,该分子选择性地吸收某些频率的光子,发生振动能级和转动能级的跃迁。从宏观上看,表现为透射光的强度变小,这种现象称为吸收,得到的光谱称为红外吸收光谱。由于不同气体分子选择性吸收光子的频率不同,所以非分散红外吸收法测定 SO_2 可完全消除 NO_2 、 CO 、 HF 、 H_2S 、 NH_3 等气体的干扰,提高监测的准确性,从根本上解决了干扰气体对定电位电解法测定 SO_2 时造成的影响。

4. 结论

定电位电解法在废气监测过程中面临着诸多的干扰和不准确性,温度和含湿量的影响采取对采样管添加加热和除湿装置进行解决,高负压的影响可以增加大功率抽气泵或者更换采样地点进行解决,而干扰气体的影响则要更换分析方法,选择非分散红外吸收法,从根本上解决干扰气体的影响。尤其测定高浓度 CO 和 HF 生产企业的废气时,对定电位电解法测定 SO_2 的影响非常大。建议监测机构配备非分散红外吸收仪,针对不同的污染源废气采用不同的监测方法,提高监测数据的准确性,以免出现错误的数据误导企业盲目添加更换环保设施,造成不必要的浪费。

参考文献 (References)

- [1] 易江,戴天有 (1996) 碘量法与定电位电解法测定 SO_2 的比较与讨论. *上海环境科学*, **1**, 37-38.
- [2] 肖慧鹰,吴任宇 (2001) 定电位法测定工业废气中二氧化硫深度技术改进. *江西石油化工*, **1**, 43-47.
- [3] 固定污染源排气中二氧化硫的测定电位电解法 HJ/T 57-2000.
- [4] 汪楠,王同健,许亮等 (2009) 定电位电解法测定烟道气 SO_2 过程中的干扰和对策. *城市环境与城市生态*, **22**, 8.
- [5] 姜汉山,赵辉 (2006) 定电位电解法测定烟道内二氧化硫准确性探讨. *辽宁城乡环境科技*, **3**, 35-36.
- [6] 夏纯洁,苏骐,李泽清,莫建松 (2013) 烧结烟气中二氧化硫检测手段的研究. *工业安全与环保*, **12**, 65-67.
- [7] 定电位电解法二氧化硫测定仪技术条件 HJ/T 46-1999.
- [8] 谢馨,贾从峰 (2013) 烟道中高负压对二氧化硫测定影响及对策研究. *环境科学与管理*, **38**, 133-136.