

燃煤烟气治理不同阶段 SO₃ 检测方法的对比研究

梁玉兰¹, 周川², 郑芳^{3*}, 陈志杰¹

(1. 闽西职业技术学院生态环境学院, 福建 龙岩 364021; 2. 天津大学微电子学院, 天津 300072;
3. 福建龙净环保股份有限公司, 福建 龙岩 364099)

摘要:从控制冷凝法-实验室分析中的不同检测方法作为切入点, 分析不同 SO₃ 测试方法的检出限和测定下限, 结合烟气治理工艺, 从而选择适用于烟气不同治理阶段的 SO₃ 检测方法, 并将测试方法应用于实际工程测试。结果表明, 控制冷凝法-钍试剂滴定法 SO₃ 检出限为 0.100 mg/m³, 控制冷凝法-离子色谱法检出限为 0.004 mg/m³; 前者便于即时分析, 适用于烟气治理工艺中高浓度断面的测试, 后者适用于除尘器出口、烟囱等低浓度断面的测试。

关键词:控制冷凝法; 钍试剂滴定法; 离子色谱法; 检出限

中图分类号: X831

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)09-0227-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.09.046

Comparison and study on detection methods for SO₃ at different stages of coal-burning flue gas treatment

LIANG Yu-lan¹, ZHOU Chuan², ZHENG Fang^{3*}, CHEN Zhi-jie¹

(1. School of Ecology and Environment, Minxi Vocational and Technical College, Longyan 364021, China;
2. School of Microelectronics, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
3. Fujian Longking Co., Ltd., Longyan 364099, China)

Abstract: Starting from different detection methods in controlled condensation method-laboratory analysis, the detection limit and determination lower limit of different SO₃ detection methods are analyzed. Combined with flue gas treatment process, and the SO₃ detection method suitable for different flue gas treatment stages is selected, and applied in practical engineering. It is shown that the detection limit of SO₃ by control condensation method (CCM) combined with thorium reagent titration method is 0.100 mg·m⁻³, and that by CCM combined with ion chromatography is 0.004 mg·m⁻³, the former is suitable for the test of high concentration section in flue gas treatment process, the latter is suitable for the determination of low concentration section, such as outlet and chimney of wet electrostatic precipitator.

Key words: control condensation method; thorium reagent titration method; ion chromatography; detection limit

以燃煤为主的火力发电厂运行过程中产生了多种污染物, 包括氮氧化物、硫氧化物、粉尘及可凝结颗粒物等^[1]。截至 2020 年底, 电力行业烟尘、氮氧化物、二氧化硫排放量同比降低 17.5%~19.2%, 污染物的排放情况得到有效控制^[2-3]。但 SO₃ 排放浓度并未降低, 甚至因大规模 SCR 脱硝装置的运行有一定程度的升高^[4]。烟气中 SO₃、硫酸雾、可溶性硫酸盐等^[5]的存在, 导致烟气酸露点升高, 增大下游设备酸腐蚀的风险^[6-7]; 同时 SO₃ 易与 SCR 后端的逃逸氨反应, 生成硫酸铵和硫酸氢铵, 引起积灰, 堵塞设备^[8-9], 不仅增加安全隐患, 还影响设备正常运行, 造成经济损失^[10-12]; 当燃煤烟气经治理后仍未脱除的 SO₃ 排放体积分数高于 5×10⁻⁶时, 易形成蓝色烟羽和酸雨, 造成视觉冲击, 污染环境, 所以对烟

气中的 SO₃ 进行准确测定显得十分迫切。但由于 SO₃ 性质活泼, 易与烟气中的物质发生化学反应, 且因浓度较低, 市面上又无 SO₃ 标准气体, SO₃ 测试可靠性无法评估^[13]。因此, 至今烟气中 SO₃ 的准确测定一直是国内外测试的难点^[14]。

烟气中 SO₃ 的测试方法主要有碱液吸收-滴定法、异丙醇吸收-滴定法、控制冷凝 (CCM)-钍试剂滴定法、CCM-铬酸钡分光光度法、CCM-离子色谱法。其中, 碱液吸收-滴定法主要采用氢氧化钠或氢氧化钾等稀溶液进行吸收, 用标定后的盐酸进行滴定, 但烟气中存在大量的 SO₂ 易被碱液吸收, 导致测试结果偏高^[6]; 异丙醇吸收-滴定法采用 80% 的异丙醇吸收 SO₃^[15], 用钍试剂进行滴定, 在一定程度上可以防止 SO₂ 氧化成 SO₃^[16], 但由于高温烟气

收稿日期: 2022-10-26; 修回日期: 2023-07-11

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2016YFC0203703); 福建省质量技术监督局科技项目资助 (FJQ12017041); 龙岩市科技计划项目 (2017LY61)

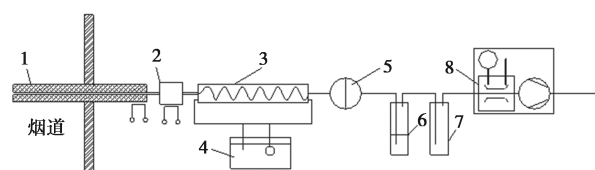
作者简介: 梁玉兰 (1976-), 女, 硕士, 教授, 研究方向为环境监测与治理, 287405377@qq.com; 郑芳 (1987-), 女, 学士, 工程师, 研究方向为检测技术开发与环境治理技术, 通讯联系人, zhengfang1019@126.com。

进入吸收液后,易造成异丙醇挥发,部分 SO_3 未冷凝吸收随流性逸出,导致测试结果偏低;CCM 联合实验室分析法钼试剂滴定法、CCM 联合铬酸钡分光光度法、CCM 联合离子色谱法在采样过程中通过控制烟气的冷凝温度从而分离 SO_3 和 SO_2 、 NO_x ,可以有效减少干扰。刘含笑等^[13]、Yang 等^[17]的研究表明,采用 CCM 采样时, $1\ 000 \times 10^{-6}$ 高浓度的 SO_2 对 SO_3 的吸收效率测试准确性无明显影响,实验室分析法对烟气中 SO_3 的捕集效率更高,有利于提高 SO_3 测试的准确性。现阶段,国内外普遍采用 CCM 采集 SO_3 ,如 DL/T 1990—2019^[18]、DL/T 998—2006^[19]、GB/T 21508—2008^[20]、Method 8A^[21] 等。

实验室分析法由现场采样和实验室分析构成,前者对烟气中 SO_3 的捕集效率对测试的准确性有重要影响,后者的分析方法有钼试剂滴定法、铬酸钡分光光度法和离子色谱法,对吸收液浓度分析的准确性直接影响烟气中 SO_3 测试结果的可靠性。目前已有许多学者对 CCM 的现场采样技术进行研究^[22-23],虽然燃煤烟气中 SO_3 的测试方法,包括 CCM 采样的具体参数,甚至 SO_3 在电厂中的迁移规律、控制技术^[22-23] 等都已学者进行详细研究,但采样后的实验室分析方法的适用性,以及各方法的适用性却鲜有报道。针对上述问题,本文中从实验室分析法中实验室分析原理切入,评估钼试剂滴定法、铬酸钡分光光度法和离子色谱法等分析方法的检出限和测定下限,以 CCM 作为采样方法为前提,结合测试现场和试剂的管控情况,分析 3 种分析方法在燃煤烟气治理不同阶段的适用性,为 SO_3 测试技术的选择和应用提供参考。

1 不同实验室分析方法对比

CCM 的采样流程见图 1,通过控制水浴温度介于水露点和酸露点之间,使烟气中的 SO_3 冷凝成 $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{SO}_3$ 液滴,冷凝后的烟气流经冷凝管时,由于离心力作用,烟气中的 $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{SO}_3$ 液滴吸附在冷凝管内壁^[24],用 80% 异丙醇或蒸馏水将目标物洗出。根据不同介质的吸收液选择不同的实验室分析方法测定吸收液中 SO_4^{2-} 浓度。当采用 80% 异丙醇吸收时,实验室通常采用钼试剂滴定法分析;当采用蒸馏水吸收时,则实验室可采用铬酸钡分光光度法或离子色谱法进行分析。而不同的实验室分析方法对应的检出限和测定下线不同,进一步影响烟气中 SO_3 测定的准确性和精确度。



1—带热管的采样枪;2—过滤器;3—冷凝管;4—水浴装置;
5—滤膜;6—吸收瓶;7—干燥瓶;8—采样装置

图 1 CCM 采样流程

1.1 钼试剂滴定法的检出限

在 pH 为 3.5 的水环境中,以钼试剂为指示剂,用高氯酸钡溶液滴定含有 SO_4^{2-} 的清洗液,滴定过程中过量的 Ba^{2+} 和钼试剂形成配合物,溶液颜色由橙黄色变为红色即为滴定终点^[18]。参考 HJ 168—2020^[25],滴定法的检出限 (MDL) 根据所用滴定管产生的最小液滴的体积计算,具体见式 (1)。

$$\text{MDL} = k\lambda(\rho V_0 M_1 / M_0 V_1) \quad (1)$$

结合钼试剂滴定 SO_4^{2-} 过程为一次滴定, k 取 1; λ 为 SO_4^{2-} 与 Ba^{2+} 的摩尔比,取 1; ρ 为高氯酸钡的摩尔浓度,取 0.001 mol/L; V_0 为滴定管所产生的最小液滴体积,取 0.05 mL; V_1 为清洗液取样体积,取 10 mL; M_1 为三氧化硫摩尔质量,为 80 g/mol。计算得到钼试剂滴定法的检出限为 0.400 mg/L,测定下限为 1.600 mg/L。

1.2 铬酸钡分光光度法的检出限

铬酸钡分光光度法主要参考水中硫酸盐的分析方法^[26],于清洗液中加入适量铬酸钡悬浊液,蒸干,滴加氨水,过滤后用分光光度计进行分析。根据检出限的一般确定方法,按空白试剂中检出目标物考虑^[25],参考 DL/T 1990—2019^[18] 要求,采集 7 个空白样品,用 UV2550 进行实验室分析,分析结果见表 1,计算铬酸钡分光光度法的检出限,具体见式 (2)。

$$\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (2)$$

查阅 t 值分布表,7 次独立实验, $t_{(n-1,0.99)}$ 取 3.143。

表 1 铬酸钡分光光度法检出限数据 mg/L

测试编号	1	2	3	4	5	6	7
浓度	2.211	2.481	2.948	2.852	3.035	2.563	2.327

根据表 1 计算得铬酸钡分光光度法的相对标准偏差为 0.121 mg/L,检出限为 0.380 mg/L,测定下限为 1.52 mg/L,符合 HJ/T 342—2007^[26] 的要求,与钼试剂滴定法对比可知,铬酸钡分光光度法在检出限方面没有明显优势。

1.3 离子色谱法检出限

标准 HJ 544—2016^[27] 规定了固定污染源废气

中硫酸雾测定时实验室分析方法采用离子色谱法, 该法操作简单, 人为影响因素小, 准确性高, 甘杰等^[28]、朱敏等^[29]的研究均体现了较高的准确性和精密度; 但实验所用设备昂贵, 现场即时采样测试有一定难度^[22]。根据 DL/T 1990—2019^[18] 要求采集 11 个全程空白样品, 用蒸馏水清洗, ICS-900 作为分析仪器开展检出限实验, 测试结果见表 2。从表中 2 可知, 用离子色谱法作为分析方法, 测试空白的平均值为 0.134 mg/L, 相对偏差为 0.006 mg/L, 检出限为 0.018 mg/L, 测定下限为 0.072 mg/L, 与 HJ 84—2016^[30] 中的检出限一致, 检测灵敏度高, 且线性范围宽, 高、低浓度的测定都适合。

表 2 离子色谱法检出限数据 mg/L

测试编号	1	2	3	4	5	6
浓度	0.135	0.135	0.134	0.133	0.134	0.134
测试编号	7	8	9	10	11	
浓度	0.135	0.135	0.136	0.134	0.134	

1.4 测试方法检出限对比

燃煤烟气中 SO₃ 测定方法由现场采样和实验室分析 2 部分组成, 两者皆对烟气中 SO₃ 测定的检出限产生影响。结合 DL/T 1990—2019^[18] 和 HJ 544—2016^[27], 以采样体积 0.5 m³, 清洗液定容体积 250 mL 为例, 计算 CCM-钍试剂滴定法、CCM-铬酸

钡分光光度法和 CCM-离子色谱法的检出限和测定下限, 具体见表 3。从表 3 中可知, CCM-钍试剂滴定法的方法检出限最高, 能保证准确性的测定下限为 0.400 mg/m³, 显然对于终端排放的低浓度测试误差较大, 适合 SO₃ 高浓度断面的测试; 而 CCM-离子色谱法的检出限最低, 为 0.004 mg/m³, 测定下限为 0.016 mg/m³, 更适合终端排放测试。

表 3 测定方法检出限对比

测试方法	CCM-钍试剂滴定法	CCM-铬酸钡分光光度法	CCM-离子色谱法
实验室分析检出限/(mg·L ⁻¹)	0.400	0.380	0.018
采样体积/m ³	0.5	0.5	0.5
清洗液定容体积/mL	250	250	250
烟气中 SO ₃ 测定检测限/(mg·m ⁻³)	0.100	0.095	0.004
烟气中 SO ₃ 测定下限/(mg·m ⁻³)	0.400	0.380	0.016

2 工程应用

以某燃煤电厂 600 MW 亚临界机组为例, 为保证烟气中各污染物达标排放, 机组配套了 SCR 脱硝装置、空气换热器、低低温电除尘器、湿法脱硫装置以及湿式电除尘器, 分别在 SCR 脱硝装置进出口、湿式电除尘器和烟囱的进口断面测定烟气中 SO₃ 的浓度, 监测点位布置见图 2, 测试结果见表 4。

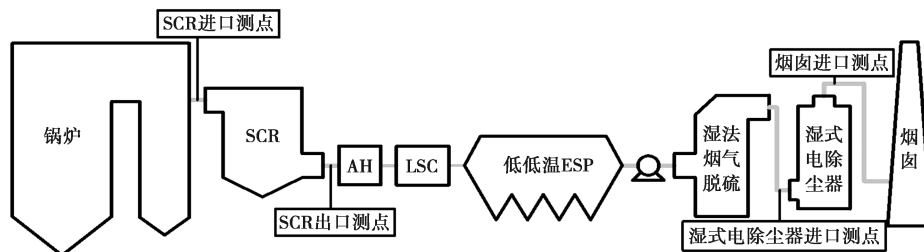


图 2 燃煤烟气治理工艺流程

表 4 某电厂烟气中 SO₃ 浓度测试结果

测试位置	测试方法	SO ₃ 浓度/偏差/标准		相对偏差/标准
		(mg·m ⁻³)	(mg·m ⁻³)	
SCR 脱硝进口	CCM-钍试剂滴定法	11.89	0.39	3.25
	CCM-铬酸钡分光光度法	11.37	0.44	3.90
	CCM-离子色谱法	12.01	0.23	2.12
CCM 脱硝出口	CCM-钍试剂滴定法	18.42	0.38	2.04
	CCM-铬酸钡分光光度法	17.01	0.66	3.86
	CCM-离子色谱法	17.03	0.09	0.51
湿式电除尘器进口	CCM-钍试剂滴定法	4.85	0.56	11.47
	CCM-铬酸钡分光光度法	3.77	0.56	14.76
	CCM-离子色谱法	4.40	0.16	3.60

测试位置	测试方法	浓度	偏差	标准
烟囱进口	CCM-钍试剂滴定法	3.16	0.45	14.27
	CCM-铬酸钡分光光度法	2.02	0.59	20.93
	CCM-离子色谱法	2.26	0.09	3.98

从测试结果可知, 对于 SCR 脱硝装置进、出口断面测试, 3 种测试方法的相对偏差均小于 5%, 满足 GB/T 27417—2017^[31] 中变异系数的要求。

结合工程现场, SCR 进、出口断面 SO₃ 浓度较高, 测试准确性受检出限的影响较小; 但高浓度断面易发生腐蚀设备、堵塞管道现象, 对测试结果的及时性要求较高。而 CCM-钍试剂滴定法分析过程简单, 实验室分析对仪器要求较低, 适合现场即时采样测定, 适用于燃煤烟气治理工艺中前端设备的测试。

对于湿式电除尘器和烟囱进口等低浓度断面测试, CCM-钼试剂滴定法和 CCM-铬酸钡分光光度法的相对标准偏差均大于 10%, 甚至高达 20.93%, 显然不满足测试要求。分析发现, 钼试剂滴定过程颜色未发生突变, 终点难以判断, 实验结果受人为影响大, 对于低浓度的测试偏差较大, 且钼试剂滴定法的清洗液为异丙醇, 有机液体试剂携带不便; 铬酸钡分光光度法分析步骤烦琐, 其中蒸干和过滤过程容易造成损失, 导致分析结果偏低, 相对标准偏差大, 因此 CCM-钼试剂滴定法和 CCM-铬酸钡分光光度法不适用于 SO_3 低浓度断面的测试。但当采用 CCM-离子色谱法时, 2 个低浓度断面的测试偏差均最低, 且满足要求。相比于钼试剂滴定法和铬酸钡分光光度法, 离子色谱法更适合终端排放的测试, 且清洗液为蒸馏水, 过程所用耗材容易满足, 同时终端排放对测试的即时性要求相对宽松, 离子色谱法分析所需时间虽然较长但能满足准确测试的要求, 所以对于湿式电除尘器和烟囱进口等低浓度断面的测试, CCM-离子色谱法更为适用。

3 结论

燃煤烟气中 SO_3 易与 SCR 后端的逃逸氨反应, 堵塞设备, 造成安全隐患和经济损失, 或形成蓝烟, 污染环境, 所以对烟气中的 SO_3 进行排放控制和准确测试迫在眉睫。目前已有学者对 SO_3 现场采样装置和参数做了大量的分析, 然而对各种测试方法的适用性特别是直接影响测试结果的实验室分析却少有研究。结合燃煤烟气治理工艺, 分析采用控制冷凝法-实验室分析中不同实验室分析方法的检出限和测定下限, 选择适用于烟气治理不同阶段的测试方法。实验结果表明, CCM-钼试剂滴定法便于现场即时测试分析, 虽然测定下限较高, 但对于 SO_3 浓度较高的测试断面, 测试准确性影响不大, 相对标准偏差分别为 3.25% 和 2.04%, 满足要求, 适用于 SCR 脱硝装置进、出口等高浓度断面的测定; CCM 铬酸钡分光光度法可选择用去离子水进行清洗, 但实验室分析过程烦琐, 易导致测试浓度偏低, 适用于 SO_3 浓度较高的测试断面; CCM-离子色谱法所需试剂便于携带, 且具有测定下限和检出限低、灵敏度高、线性范围宽等优点, 能适用于 SO_3 高、低浓度断面的测试。

参考文献

[1] 杨江毅, 陆强, 曲艳超, 等. 选择性脱除三氧化硫技术研究[J].

环境工程, 2019, 37(1): 106-112.

- [2] 唐仲恺, 安凤霞, 柏源, 等. 新建超低排放燃煤机组 SO_3 协同控制及排放特性研究[J]. 电力科技与环保, 2020, 36(5): 15-20.
- [3] 中国电力企业联合会. 中国电力行业年度发展报告(2019年)[M]. 北京: 中国电力企业联合会中国建材工业出版社, 2019.
- [4] 边哲, 陆波, 董乃勇. 工业烟气三氧化硫排放现状概述[J]. 能源与环境, 2021, 41(1): 111-112.
- [5] 李滨, 杨阳. 烟气 SO_3 建册控制冷凝法采样方法[J]. 中国电力, 2020, 53(1): 140-146.
- [6] 李欣怡, 岳修鹏, 张亚平, 等. 湿法脱硫后高湿烟气中 SO_3 酸雾监测方法研究[J]. 环境监控与预警, 2020, 12(2): 24-30.
- [7] 胡宇峰, 薛建明. 燃煤电站烟气中 SO_3 对机组运行的影响及对策研究[J]. 电力科技与环保, 2017, 33(1): 21-24.
- [8] 张军梅, 李学栋, 孟镇. 超低排放燃煤电站 SO_3 生成及全流程分布特性[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(28): 11818-11823.
- [9] 郑方栋. SCR 脱硝烟气中硫酸氢铵的生成机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016: 46-49.
- [10] 崔娟玲, 郭昭胜. 150 m 高钢筋混凝土烟囱及烟道腐蚀检测及分析[J]. 中国电力, 2015, 48(5): 7-11.
- [11] 陈威祥, 郭俊, 叶兴联, 等. 燃煤烟气 SO_3 测试捕集效率试验研究[J]. 中国电力, 2019, 52(3): 43-48.
- [12] 张悠. 烟气中 SO_3 测试技术及其应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [13] 刘含笑, 姚宇平, 酆建国, 等. 燃煤电厂烟气中低浓度 SO_3 采样方法研究[J]. 环境工程, 2017, 35(11): 91-93.
- [14] 杨丁, 陈永强, 陈威祥, 等. SO_3 采样技术改进及烟气处理设备 SO_3 脱除能力测试[J]. 中国电力, 2018, 51(7): 157-161.
- [15] 宋祖华. 固定污染源废气中三氧化硫测试方法初探[J]. 环境监测与预警, 2019, 11(2): 34-37.
- [16] 陈招妹, 沈敏超, 刘含笑, 等. 燃煤电厂烟气中 SO_3 的采样方法研析[J]. 山东化工, 2019, 48(9): 252-254.
- [17] Yang Ding, Zheng Fang, Ye Xinglian, et al. Validation and accuracy study of SO_3 detection using the controlled condensation method[J]. Pol J Environ Stud, 2020, 29(1): 1-10.
- [18] DL/T 1990—2019. 火电厂烟气中 SO_3 测试方法 控制冷凝法[S].
- [19] DL/T 998—2006. 石灰石-石膏湿法烟气脱硫装置性能验收试验规范[S].
- [20] GB/T 21508—2008. 燃煤烟气脱硫设备性能测试方法[S].
- [21] EPA method 8A. Determination of sulfuric acid vapor or mist and sulfur dioxide emissions from kraft recovery furnaces[S].
- [22] 李小龙, 段玖祥, 李军状, 等. 燃煤电厂烟气中 SO_3 控制技术 & 测试方法探讨[J]. 环境工程, 2017, 35(5): 98-102.
- [23] 陶君. 燃煤烟气中 SO_3 的控制及测量技术[C]. 北京: 环境工程, 2019: 179-186.
- [24] 王凤阳, 钟犁, 吕海生, 等. 燃煤电厂烟气三氧化硫控制冷凝法测试分析[J]. 洁净煤技术, 2017, 23(4): 58-62.
- [25] HJ 168—2020. 环境监测分析方法标准制定技术导则[S].
- [26] HJ/T 342—2007. 水质 硫酸盐的测定 铬酸钡分光光度法(试行)[S].
- [27] HJ 544—2009. 固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法[S].
- [28] 甘杰, 黄淑梅, 罗岳平, 等. 离子色谱法测定固定污染源废气中的硫酸雾[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(12): 126-128.
- [29] 朱敏, 胡雅琴. 碳酸根离子对离子色谱法测定废气中硫酸雾的干扰及其消除[J]. 安徽建筑大学学报, 2015, 23(1): 52-56.
- [30] HJ 84—2016. 水质 无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})的测定 离子色谱法[S].
- [31] GB/T 27417—2017. 合格评定 化学分析方法确认和验证指南[S]. ■