



金典,彭逸,王海波.Nafion 干燥管在火电厂烟气超低排放监测中的应用[J].能源环境保护,2019,33(4):22-24+32.
JIN Dian, PENG Yi, WANG Haibo. Application of Nafion dryer in ultra-low emission monitoring in thermal power plants [J]. Energy Environmental Protection, 2019, 33(4): 22-24+32.

Nafion 干燥管在火电厂烟气超低排放监测中的应用

金 典,彭 逸,王海波

(重庆市生态环境监测中心,重庆 401147)

摘要:为提高便携烟气分析仪对超低排放烟气的测试效果,采用 Nafion 干燥管进行选择性气态除湿。应用结果表明:在实验室标准气体测试中,当水分含量在 10 %~18 %范围内,NDIR 和定电位电解法分析仪测试状况稳定, SO_2 回收率稳定在 95 %以上;在现场监测应用中,便携式预处理系统与 NDIR 配合使用后,测试数据与 FTIR 基准数据变化趋势一致,相对误差小于 10 %;相比加热冷凝脱水,Nafion 干燥管除湿技术能够彻底解决冷凝水析出问题,避免因 SO_2 溶入冷凝水而导致的损失,有效满足火电厂实施超低排放改造后对高湿度、低浓度 SO_2 环境下的现场烟气监测要求。

关键词:超低排放;除湿技术;加热冷凝脱水;Nafion 干燥管

中图分类号:X701 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-8759(2019)04-0022-03

Application of Nafion dryer in ultra-low emission monitoring in thermal power plants

JIN Dian, PENG Yi, WANG Hai-bo

(Ecological and Environmental Monitoring Center of Chongqing, Chongqing 401147, China)

Abstract: In order to improve the performance of portable flue gas analyzer for ultra-low emission, Nafion dryer was adopted for selective gas-dehumidification. The results showed that in laboratory standard gas test, when the water content was between 10 %~18 %, Non-Dispersive Infrared (NDIR) analyzer and fixed potential electrolysis analyzer performed stable and SO_2 recovery rate was higher than 95 %. In filed test, when portable pre-treatment system was used together with NDIR, the test data had the same trend as the baseline data of fourier transform infrared (FTIR) and the relative error was smaller than 10 %. Compared with heating condensation dehydration, Nafion dryer could completely solve condensation problems and avoid the SO_2 loss caused by dissolving into condensate water. Thus, Nafion dryer could fully meets the requirements for on-site monitoring in thermal power plants after ultra-low emission reconstruction which had high humidity and low SO_2 concentration.

Key words: Ultra - low Emission; Dehumidification technology; Heating condensation dehydration; Nafion Dryer

0 引言

自《煤电节能减排升级与改造行动计划(2014-2020年)》(发改能源[2014]2093号)发布后,国家出台了一系列文件、措施和鼓励性政策支持火

电厂实施超低排放改造^[1]。“十三五”期间将在全国范围内实施火电厂超低排放改造。改造后烟气排放限值执行标准为烟尘 $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ ^[2]、二氧化硫 $35 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、氮氧化物 $50 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。火电厂实施超低排放改造后,烟气污染物浓度大幅降

低^[3],烟气水分含量增大,烟气特性发生了较大改变^[4],对监测的精确性提出了更高的要求。

便携烟气分析仪作为目前各级环境监测部门在污染源废气排放监督性监测和验收监测过程中广泛使用的现场监测仪器,超低排放改造完成后,这种低浓度、高含湿量的排放现状^[5]对其仪器灵敏度、检测限、准确度等指标提出了更高要求。目前常用的方法有定电位电解法和非分散红外法(NDIR)^[6]。这两种方法由于技术成熟,仪器便携,操作灵活,成本较低等优势,在国内外应用十分广泛,但当烟气水分含量较高时,易受干扰。测定结果往往远低于预期结果,甚至出现低于检出限的异常情况^[7]。因此,样气进入分析单元之前的除湿过程就显得尤为重要,选用高效的除湿技术^[8],也是目前现场监测中亟待解决的难点问题。

1 Nafion 干燥管除湿技术

目前便携式烟气分析仪常用的除湿方法为加热冷凝脱水。现场监测时发现,当烟气含湿量高,烟气温度与环境温度差异大时,冷凝水量大大增加^[9],使浓度很低的 SO₂又被大量吸收导致监测结果异常,无法满足火电厂超低排放高含湿量低浓度的监测环境。近年来,Nafion 半渗透干燥管除湿法越来越广泛地应用于环境监测领域。

Nafion 分子结构中的磺酸基具有较高的亲水性,Nafion 管壁吸收的水分,会从一个磺酸基向另一个磺酸基传递,直到最终到达另外一侧的管壁,水分蒸发到干燥的反吹气中被带走,这一现象称为过蒸发(Pervaporation)^[10]。

采用 Nafion 干燥管,通过 Nafion 膜选择性气态除湿的方式不会有冷凝水析出,Nafion 管在连续的除湿过程中,完全保留烟气中的 SO₂、SO₃、NO、NO₂、HCl、HF、O₂、CO、CO₂ 等待测气体,即只选择性的去除烟气中的水分^[11]。由于 Nafion 干燥管没有机械运动部件,气态除湿且无冷凝水析出,所以对比常见的冷凝器有更多优点^[12]。

2 实验室标准气体测试

2.1 实验准备

火电厂经过超低排放改造之后,SO₂浓度达到 35 mg/m³以下,因此选取 SO₂ 标准气体(35 mg/m³)与水汽配比模拟火电厂超低排放环境,分析单元分别采用 KANE KM9106 烟气分析仪(定电位电解法)和雪迪龙 model 3080 烟气分析仪(NDIR)。

样气预处理分别采用博纯 GASS C-25 便携式预处理系统和加热冷凝脱水。

博纯 GASS C-25 便携式预处理系统采用气态除水的 Nafion 干燥管技术,无需外接反吹气源,即可处理高湿度、低 SO₂ 浓度的排放烟气,除水过程中无冷凝水析出^[13]。烟气经过高温探杆后,经除氨器和精密过滤器后进入 Nafion 干燥管除湿,再把样气送入分析仪。特殊回流吹扫设计,保证了经过 Nafion 干燥管渗透出的水汽能够持续地被带走,从而实现连续稳定运行。该预处理系统烟气处理流量可达 1.5 L/min(在 1 L/min 时,可处理 40 % V/V 水分含量的烟气)。处理后烟气露点低于 0 ℃,避免了低浓度 SO₂(<35 mg/m³) 在冷凝除水过程中的溶解损失,确保了便携式分析仪(包括光学、电化学等机理的分析仪)在高湿度、低浓度 SO₂ 情况下的稳定性和准确性,保证了较高的测试响应速度。

2.2 结果与讨论

对该混合气体测试结果如表 1 所示,样气经 GASS C-25 便携式预处理系统进行预处理后,NDIR 和定电位电解法分析仪在高湿度环境下对低浓度 SO₂ 均有很好的响应。

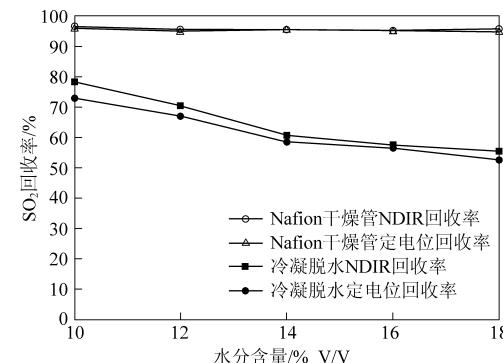


图 1 不同水分含量下的 SO₂ 回收率

当水分含量在 10 %~18 % 范围内时,且随着水分含量的不断升高,便携式分析仪测试状况稳定,SO₂ 回收率稳定在 95 % 以上,能够保证监测数据的准确性,达到质量控制要求。仅采用加热冷凝脱水,由图 1 可见,在大于 10 % 的高湿度环境下,随着水分含量的不断升高,受加热冷凝脱水除水能力限制,在测定管路中生成冷凝水,导致 SO₂ 被大量吸收。湿度越大,冷凝水量就越大,吸收的越多,测定值就越小^[14],SO₂ 回收率大幅度下降,当水分含量达到 18 % 时,SO₂ 回收率仅为 50 % 左右,测定结果远远低于标准气体值(35 mg/m³)。无法满足环境监测的质量控制要求。

表 1 不同水分含量的测试结果

水分含量(%) V/V	Nafion 干燥管				加热冷凝脱水			
	NDIR (mg/m ³)	SO ₂ 回收率 (%)	定电位电解法 (mg/m ³)	SO ₂ 回收率 (%)	NDIR (mg/m ³)	SO ₂ 回收率 (%)	定电位电解法 (mg/m ³)	SO ₂ 回收率 (%)
10	33.8	96.6	33.6	96.0	27.5	78.6	25.6	73.1
12	33.5	95.7	33.3	95.1	24.7	70.6	23.4	66.9
14	33.5	95.7	33.4	95.4	21.3	60.9	20.5	58.6
16	33.4	95.4	33.3	95.1	20.1	57.4	19.8	56.6
18	33.5	95.7	33.3	95.1	19.5	55.7	18.4	52.6

3 现场监测应用

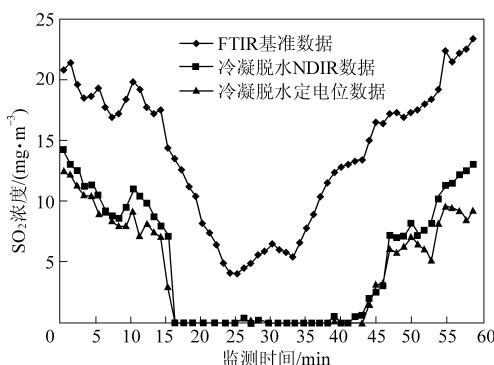
3.1 测试准备

选取重庆某发电厂超低排放机组作为测试对象,废气处理工艺采用 SCR 脱硝+静电除尘+湿法脱硫。分析单元同样采用 KANE KM 9106 烟气分析仪(定电位电解法)和雪迪龙 model 3080 烟气分析仪(NDIR)。样气处理分别采用博纯 GASS C-25 便携式预处理系统(Nafion 干燥管)和加热冷凝脱水对监测结果进行比较分析。同时将 Gasmet DX 4000 便携式傅立叶变换红外(FTIR)多组分气体分析仪监测数据作为基准数据,DX 4000 FTIR 分析仪从连接管路到检测器全程 180 °C 加热,可有效避免冷凝水产生。

烟气含湿量由南京吉纳波 HMS545P 便携式烟气水分仪测试,该仪器采用湿度传感器(阻容原理),可实现现场快速可靠的测量。现场监测该烟气含湿量为 15.4 %,属于高含湿量排放环境。

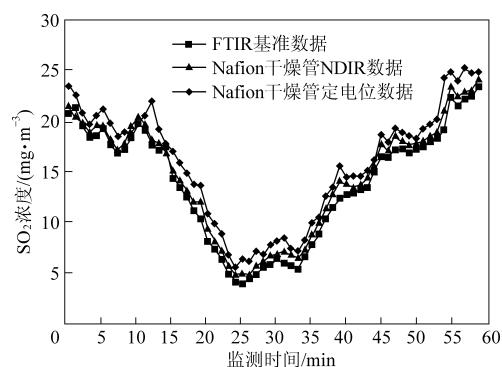
3.2 结果与讨论

以该机组 SO₂ 的 60 min 连续监测数据作为研究对象,由图 2 可见,在超低排放监测环境下,仅使用传统的加热冷凝脱水,大量冷凝水会析出并通过蠕动泵排出,低浓度 SO₂溶入冷凝水,并随着冷凝水排出。因此,整个测试过程 NDIR 和定电位电解法测试数据明显低于 FTIR 基准数据。

图 2 加热冷凝脱水 SO₂ 监测数据

随着测试的进行,湿度越高,冷凝水析出越多,SO₂浓度越低,流失比率也会越高,回收率就越低。15~40 min 该时间段,SO₂浓度低于 10 mg/m³,NDIR 和定电位电解法分析仪对该浓度范围内 SO₂没有响应,低浓度 SO₂随冷凝水流失,出现未检出的现象。45 min 后,SO₂浓度升高,两种分析仪虽然对 SO₂的变化均有响应,但与基准数据相比 SO₂相对误差高达 50 %,测试结果远低于基准数据,不能满足日常环境监测的需求。

GASS C-25 便携式预处理系统与 NDIR 和定电位电解法分析仪配合使用后,Nafion 膜选择性气态除湿的方式无冷凝水析出,并且能完全保留待测气体中的 SO₂。如图 3 所示,两种分析仪的测试数据与 FTIR 基准数据变化趋势一致,相对误差小于 10 %,在低浓度环境下对 SO₂的变化响应良好。测试进行到 25~35 min 时,SO₂浓度低至 5 mg/m³左右,NDIR 和定电位电解法均有响应且与 FTIR 基准数据接近。35 min 之后,SO₂浓度升高,NDIR 和定电位电解法分析仪仍能稳定进行测试,得出准确的测试数据,能够满足火电厂超低排放监测要求。

图 3 Nafion 干燥管除湿 SO₂ 监测数据

4 结论

(1) 在传统加热冷凝脱水过程中,烟气在冷凝时会产生冷凝水(一般火电厂烟气的水含量为 8 %~15 %),样气中的 SO₂有机会和冷凝水有不

(下转第 32 页)

- [7] 周彦,汪晓熙.乳饮料废水 A/O 处理工艺设计探讨[J].工业用水与废水,2014,45(6):43-46.
- [8] 张胜,徐璇,毛永灏,等.乳品生产废水处理工程实例[J].工业用水与废水,2007,38(2):51-54.
- [9] 吴国旭,杨永杰,王旭.生物接触氧化法及其变形工艺[J].工业水处理,2009,29(6):9-11.
- [10] 丁春生,黄燕,张越茜.混凝沉淀—水解酸化—好氧工艺处理印染废水[J].能源环境保护,2011,25(1):34-37.
- [11] 孙林江,朱建强.混凝—水解酸化—接触氧化—脱色工艺处理印染废水及回用[J].能源环境保护,2014,28(1):39-41.
- [12] 吴海珍,曹臣,吴超飞,等.水解/好氧双流化床工艺处理百事可乐生产废水[J].中国给水排水,2010,26(22):64-68.
- [13] 王宁.乳品饮料加工废水处理[J].山西建筑,2014,28(1):193-194.
- [14] 李万保.预酸化+UASB+接触氧化处理中药饮料废水[J].广东化工,2013,40(15):131-132.
- [15] 潘登,王娟,周俊强.气浮/水解酸化/接触氧化/BAF 工艺处理饮料生产废水[J].中国给水排水,2013,29(2):42-44.

(上接第 24 页)

同程度的接触^[15],因 SO₂易溶于水而产生流失,导致测试数据变小。在火电厂超低排放环境下这种影响更加显著,SO₂回收率仅为 50%~60%,当 SO₂低于 10 mg/m³时,甚至出现分析仪没有响应的情况。

(2)相比采用加热冷凝除水的方式,以 Nafion 干燥管为核心,融合其它辅助技术的 GASS C-25 便携式预处理系统,能够彻底解决冷凝水析出问题,相应也避免了因 SO₂溶入冷凝水而导致的损失问题,同时也彻底根除了因 SO₂溶入冷凝水导致分析仪腐蚀的问题^[16]。

(3)Nafion 干燥管除湿技术得到了实验室、现场监测的验证和考验,可完全满足“超低排放”、高湿、低浓度 SO₂环境下现场监测要求。

参考文献

- [1] 孙成永,陈量.锅炉超低排放烟气在线监测技术探讨[J].科技创新与应用,2018(32):134-136.
- [2] 代旭东,徐晓亮,缪明烽.电厂 PM_{2.5}排放现状与控制技术[J].能源环境保护,2011,25(6):1-4.
- [3] 李建光,姚超良,王芙蓉,等.烟气净化的高效脱硫除尘系统在百万机组上的应用[J].能源环境保护,2017,31(1):43-47.
- [4] 张桂平.火力发电厂湿法脱硫系统扩容改造方案及实施效

- 果[J].能源环境保护,2016,30(2):22-24.
- [5] 甘露,王济平.高硫高灰劣质燃煤电厂烟气超低排放治理[J].能源环境保护,2016,30(5):35-37.
- [6] 冯永超,胡勇.含湿量和 CO 对 3 种 SO₂监测方法的影响研究[J].环境科学与技术,2016,39(S1):203-206.
- [7] 邱立莉.燃煤电厂循环流化床锅炉脱硫效率的监测方法比较[J].能源环境保护,2011,25(1):60-61+40.
- [8] 金义忠,夏黎明.在线分析样气除湿新技术的应用研究[J].分析仪器,2010(2):65-70.
- [9] 樊保国,祁海鹰,由长福,等.烟气中的凝结水对 SO₂浓度测量的影响[J].燃烧科学与技术,2002(5):453-456.
- [10] 赵金宝,赵珊,李峰.Nafion 干燥器除湿技术在 VOC 监测上的应用[J].分析仪器,2018(2):6-13.
- [11] 李峰.一种创新的冷干直抽法 CEMS 样气预处理技术的应用研究[J].分析仪器,2013(2):71-76.
- [12] 蒋雄杰,李峰.Nafion 干燥器 GASS 处理系统在“超低排放”CEMS 中的工程应用研究[J].分析仪器,2015(3):26-33.
- [13] 陈莹,章曙,刘德允.冷-干直接抽取法 CEMS 冷凝器的选型[J].中国环保产业,2010(5):48-51.
- [14] 赵亚楠,王新锋,李锐,等.大气采样干燥技术除湿效果的测试与对比[J].山东大学学报(工学版),2018,48(4):128-136.
- [15] 金义忠,曹以刚,杨支明,等.样气处理系统技术应用及发展综论[J].分析仪器,2008(6):46-53.
- [16] 汪淑华,郇延富,冯国栋,等.Nafion 干燥器的去溶机理和日常维护[J].分析仪器,2003(1):23-26.