

# 基于傅里叶红外光谱法测定燃煤电厂烟气中 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$

罗威威<sup>1</sup>, 沈志刚<sup>2</sup>

(1. 福建省锅炉压力容器检验研究院, 福建 福州 350008;

2. 上海创蓝检测技术有限公司, 上海 200233)

**摘要:** 基于傅里叶红外光谱法 (FTIR) 监测燃煤电厂烟气处理流程中的  $\text{SO}_3$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。结果表明, 布袋除尘进口、出口和烟囱出口的  $\text{SO}_3$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之和 ( $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) 分别为  $(29.33 \pm 2.30) \text{mg}/\text{m}^3$ 、 $(25.15 \pm 1.63) \text{mg}/\text{m}^3$  和  $(12.13 \pm 1.26) \text{mg}/\text{m}^3$ ; 布袋除尘与湿法脱硫对  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  的去除率分别为 14.11% 与 48.38%; 控制冷凝法 (国标法) 测得布袋除尘出口  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  为  $23.41 \text{mg}/\text{m}^3$ , 与 FTIR 测定结果基本一致。

**关键词:** 三氧化硫; 烟气; 在线监测; 傅里叶红外光谱法; 燃煤电厂

**中图分类号:** O657.33; X831 **文献标志码:** B **文章编号:** 1006-2009(2021)03-0057-03

## Measurement of Sulfur Trioxide and Sulfuric Acid in Flue Gas from Coal-Fired Power Plant Via Fourier Infrared Spectroscopy

LUO Wei-wei<sup>1</sup>, SHEN Zhi-gang<sup>2</sup>

(1. Fujian Boiler and Pressure Vessel Inspection Institute, Fuzhou, Fujian 350008, China;

2. Shanghai Chuanglan Testing Technology Co., Ltd., Shanghai 200233, China)

**Abstract:** Sulfur trioxide and sulfuric acid ( $\text{SO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in flue gas from coal-fired power plants were measured via Fourier infrared spectroscopy (FTIR). The results showed the sum of  $\text{SO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) in the inlet and outlet of bag filter, chimney outlet were  $(29.33 \pm 2.30) \text{mg}/\text{m}^3$ 、 $(25.15 \pm 1.63) \text{mg}/\text{m}^3$  and  $(12.13 \pm 1.26) \text{mg}/\text{m}^3$ , respectively. The removal rates of  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  by bag filter and by wet desulphurization were 14.11% and 48.38%, respectively. The concentration of  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  at the outlet of bag filter was  $23.41 \text{mg}/\text{m}^3$  by controlled condensation method, which was consistent with the result via FTIR.

**Key words:** Sulfur trioxide; Flue gas; On-line monitoring; Fourier infrared spectroscopy; Coal-fired power plant

在燃煤电站锅炉燃烧与选择性催化还原脱硝系统中, 烟气中的  $\text{SO}_2$  转化为  $\text{SO}_3$  比例分别为 0.5% ~ 2% 与 0.3% ~ 2%<sup>[1-2]</sup>。随着烟温的降低,  $\text{SO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$  结合形成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 进一步雾化形成硫酸雾气溶胶 (粒径  $< 0.5 \mu\text{m}$ ) 排放。 $\text{SO}_3$  存在提高烟气酸露点、引起设备腐蚀等危害, 是燃煤电厂蓝烟排放及酸雨形成的主要原因之一<sup>[3]</sup>。

目前, 固定源的污染物检测已普遍使用在线监测技术, 如  $\text{SO}_2$ 、非甲烷总烃等<sup>[4-5]</sup>,  $\text{SO}_3$  检测绝大多数却还是采用间接法, 如控制冷凝法、异丙醇法等, 且将  $\text{SO}_3$  样品现场采集后带回实验室分析, 数据时效性难以保证<sup>[6-8]</sup>。在线监测是燃煤电厂

$\text{SO}_3$  检测的发展趋势。在诸多在线监测技术中, 傅里叶红外光谱法 (FTIR) 具有灵敏度高、重复性好且光谱范围广等优点, 可用于大多数气体定性或定量分析, 是燃煤电厂污染物监测的理想方法之一<sup>[9-10]</sup>。MCS 100E 型  $\text{SO}_3$  测试仪基于 FTIR 技术所开发, 可实现  $\text{SO}_3$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的实时监测。今用该仪器测定福建省某燃煤电厂烟气处理工艺流程

收稿日期: 2020-04-07; 修订日期: 2021-04-27

基金项目: 中央引导地方科技发展专项基金资助项目 (2019L3020); 福建省市场监督管理局科技基金资助项目 (FJMS2019019)

作者简介: 罗威威 (1987—), 男, 福建福鼎人, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为锅炉污染物控制。

中的  $\text{SO}_3$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 并将测定结果与控制冷凝法(国标法)相比较, 考察 FTIR 法监测燃煤电厂  $\text{SO}_3$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的可行性。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器

MCS 100E 型  $\text{SO}_3$  测试仪, 德国西克(SICK)公司。主要配置了高温取样探头与管线、复合管线、高温取样泵、仪表气减压过滤装置、红外多组分分析仪等。该仪器采用单光束双波长和气体滤波技术, 通过配备不同的滤光片, 同时对  $\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等组分进行在线监测, 并对组分间的交叉干扰进行补偿。工作原理为: 光源发射红外光通过切光轮交替照射穿过高温气室, 干涉滤光片及滤波气室根据不同气体的吸收特性对待测气体组分进行选择, 经过上述部件吸收后的光线到达检测器进行分析。该仪器为高温红外分析系统, 所有与样气接触的部分均加热至  $185\text{ }^\circ\text{C}$  以上, 保证全程无冷凝, 避免可能造成的腐蚀, 且水溶性气体可无损失地进行分析。通过复合管线可实现对取样、反吹、零点的控制。仪器可设定自动校准零点、反吹的频率, 保证了测量的精确性和气路不受污染。

### 1.2 烟气处理工艺流程及监测点位

燃煤电厂烟气处理工艺流程为选择性非催化还原脱硝(SNCR) + 布袋除尘(FF) + 石灰石石膏湿法脱硫(WFGD), 最后经烟囱排放。今选取 FF 进口、FF 出口(同 WFGD 进口)、烟囱出口(同 WFGD 出口)作为监测点位。烟气的处理工艺流程及监测点位布置见图 1。测定期间电站锅炉及配套的环保设施正常运行, 燃煤锅炉满负荷运行, 燃煤质、运行负荷稳定(负荷波动  $\pm 5\%$ )。仪器稳定运行即开始记录数据, 测定数据每隔 15 min 记录 1 组, 单个监测点位的试验时长为 4 h。

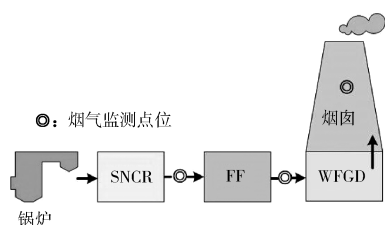


图 1 烟气处理工艺流程及监测点位布置

Fig. 1 Flue gas treatment process and monitoring site setting

### 1.3 FTIR 与控制冷凝法的比对试验

比对测试选取的测点为 FF 出口, 参照《燃煤烟气脱硫设备性能测试方法》(GB/T 21508—2008)(以下简称《测试方法》)中控制冷凝法采样, 用瑞士万通 940 型离子色谱仪分析样品, 并将结果与 FTIR 测定结果比对, 以验证 FTIR 法测定结果的准确性。共采集两组数据, 取平均值作为测试结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 法测定燃煤烟气中的 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$

采用 FTIR 法测定 3 个监测点位(FF 进口、FF 出口及烟囱出口)烟气中的  $\text{SO}_3$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (以  $\text{SO}_3$  计, 下同), 结果见图 2(a)(b)(c)。由图 2 可见, FF 进口、FF 出口与烟囱出口烟气中  $\text{SO}_3$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之和( $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ )分别为  $(29.33 \pm 2.30)\text{ mg/m}^3$ 、 $(25.15 \pm 1.63)\text{ mg/m}^3$  与  $(12.13 \pm 1.26)\text{ mg/m}^3$ , 且均以气态  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的形态存在, 3 个监测点位烟气中的  $\text{SO}_3$  均为 0。分析原因, 由于  $\text{SO}_3$  具有吸湿性, 当烟气温度降低至  $400\text{ }^\circ\text{C}$  以下时,  $\text{SO}_3$  开始与烟气水蒸气结合形成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。当烟温进一步降低至  $200\text{ }^\circ\text{C}$  以下时, 烟气中的  $\text{SO}_3$  几乎以气态  $\text{H}_2\text{SO}_4$  形式存在<sup>[11]</sup>。经现场实测, FF 进口、FF 出口和烟囱出口烟温分别为  $140.7\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $133.6\text{ }^\circ\text{C}$  和  $50.2\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{SO}_3$  均以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  形式存在。

由图 2 的试验结果还可得出, FF 与 WFGD 对  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  均有一定的去除效果。FF 对  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  去除率为  $(14.11 \pm 3.52)\%$ , 推测可能是一部分  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  吸附在飞灰表面, 并随 FF 的除尘作用而脱除<sup>[7]</sup>。WFGD 对  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  去除率为  $(48.38 \pm 3.59)\%$ , 这是由于烟气进入脱硫系统后, 烟温迅速由  $133.6\text{ }^\circ\text{C}$  降低至  $50.2\text{ }^\circ\text{C}$ , 到了酸露点以下, 气态  $\text{H}_2\text{SO}_4$  大部分通过均相成核形成细小气溶胶。这些气溶胶在气流中跟随性好, 很容易沿着气流绕过浆液, 通过浆液吸收  $\text{SO}_3$  的脱除效果有限, 故 WFGD 对  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  的脱除率一般为  $30\% \sim 60\%$ <sup>[12-13]</sup>。烟囱出口  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  的平均值为  $12.13\text{ mg/m}^3$ , 最低值为  $10.32\text{ mg/m}^3$ 。目前国家虽然对燃煤电厂  $\text{SO}_3$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  未规定排放限值, 但环保重点区域已经逐步重视并制定地方污染物排放标准。上海市地方标准《大气污染物综合排放标准》(DB31/933—2015)规定了硫酸雾的限值为  $5\text{ mg/m}^3$ ; 浙江杭州地方标准《锅炉大气污染物

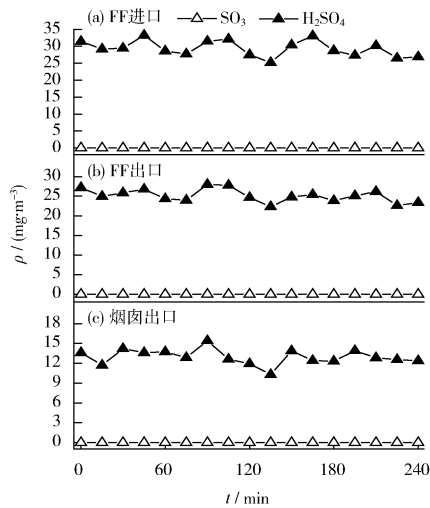


图2 FTIR测定3个测点烟气中的 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$

Fig. 2 The concentration of  $\text{SO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in flue gas at 3 monitoring sites via FTIR

排放标准》(DB 3301/T 0250—2018)规定了新建锅炉 $\text{SO}_3$ 排放限值为 $5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

## 2.2 FTIR与控制冷凝法的比对试验结果

为验证FTIR数据的准确性,采用《测试方法》的控制冷凝法同步测试FF出口 $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 。控制冷凝法测得 $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 的2次试验结果分别为 $23.07 \text{ mg}/\text{m}^3$ 与 $23.75 \text{ mg}/\text{m}^3$ ,平均值为 $23.41 \text{ mg}/\text{m}^3$ ,较FTIR( $25.15 \text{ mg}/\text{m}^3$ )低 $1.74 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。推测原因,FTIR无须采样而直接测试烟气中的 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,没有样品损失;控制冷凝法须经过样品的采集、转移与分析等步骤,可能造成样品少量损失,导致结果略低。FTIR与控制冷凝法在燃煤电厂烟气中的测试结果基本一致,可认为FTIR能有效测试燃煤电厂锅炉烟气中的 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

## 2.3 FTIR监测 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的初步探讨

FTIR检测燃煤电厂烟气 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 具有一定优势:①实时监测 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度。FTIR无须采样且全程高温测量,不仅避免了样品损失,还可实时获取数据,提高了检测效率。②单独测定 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度。间接法测定结果是 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 之和,无法单独检测烟气中 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。FTIR可分别测定 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,分析烟气中 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的存在形式,有利于研究 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的形成及转化机理。上海、杭州等地区已经将 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 列入大气污染物综合排放标准。随着大气污染物排放标准愈加严格, $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 极有可

能被列入大气污染物排放标准,届时会要求重点污染物排放单位对 $\text{SO}_3$ 或 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 实行在线监控。FTIR可实时准确测试烟气中的 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,是今后燃煤电厂 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 监测的发展趋势。

## 3 结语

上述研究采用FTIR检测燃煤电厂烟气中 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,结果FF与WFGD对 $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 均具有一定脱除作用,去除率分别为 $(14.11 \pm 3.52)\%$ 与 $(48.38 \pm 3.59)\%$ 。FTIR与控制冷凝法的测试结果基本一致,验证了FTIR法监测烟气中 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的可行性。FTIR有无须采样、实现 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 实时在线监测等优势,今后可能成为燃煤电厂 $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 在线监测的重要手段之一。

## [参考文献]

- [1] CAO Y, ZHOU H, JIANG W, et al. Studies of the fate of sulfur trioxide in coal-fired utility boilers based on modified selected condensation methods[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(9): 3429-3434.
- [2] 肖雨亭, 贾曼, 徐莉, 等. 烟气中三氧化硫及硫酸雾滴的分析方法[J]. 环境科技, 2012, 25(5): 43-48.
- [3] 宋祖华, 严瑾, 秦承华. 硫酸雾测试方法若干问题思考[J]. 中国环境监测, 2020, 36(1): 130-137.
- [4] 张达标, 陈志明, 莫招育, 等. 燃用蔗髓锅炉的硫平衡及二氧化硫排放分析[J]. 环境监测管理和技术, 2020, 32(2): 65-67.
- [5] 谢馨, 陆芝伟, 秦承华. 南京市固定污染源非甲烷总烃在线监测系统比对监测探讨[J]. 环境监测管理和技术, 2019, 31(3): 68-70.
- [6] 李滨, 杨阳. 烟气 $\text{SO}_3$ 监测控制冷凝法采样方法[J]. 中国电力, 2020, 53(1): 140-146.
- [7] 侯大伟. 燃煤电站 $\text{SO}_3$ 迁移转化特性试验分析[J]. 热力发电, 2020, 49(4): 29-33.
- [8] 杨用龙, 苏秋风, 张杨, 等. 燃煤电站典型超低排放工艺的 $\text{SO}_3$ 脱除性能及排放特性[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(10): 2962-2969.
- [9] 边归国. 傅立叶变换红外光谱法在环境监测中的应用进展[J]. 环境监测管理和技术, 2004, 16(1): 10-12.
- [10] 孙红梅, 彭慰先, 孙桂娟. 二氧化硫光谱检测技术[J]. 环境监测管理和技术, 2004, 16(3): 8-10.
- [11] FLEIG D, ANDERSSON K, NORMANN F, et al.  $\text{SO}_3$  formation under oxyfuel combustion conditions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(14): 8505-8514.
- [12] 李小龙, 段玖祥, 李军状, 等. 燃煤电厂烟气中 $\text{SO}_3$ 控制技术测试方法探讨[J]. 环境工程, 2017, 35(5): 98-102.
- [13] 莫华, 朱杰, 黄志杰, 等. 超低排放下不同湿法脱硫技术脱除 $\text{SO}_3$ 效果测试与分析[J]. 中国电力, 2017, 50(3): 46-50.

本栏目编辑 吴珊