

# 浅谈脱硝系统氨逃逸测试方法

**摘要：**目前脱硝系统氨逃逸测试方法主要可以分为在线仪器分析法和离线手工采样分析法。主要论述了在线仪器分析法中的可调谐激光吸收光谱技术和稀释取样法，及离线手工采样分析法中的靛酚蓝分光光度法、纳氏试剂分光光度法、离子选择电极法和离子色谱法，并对其测量原理、优缺点及改进方法进行了阐述。此外，还简要介绍了飞灰中含氮量的测量。

## 引言

现阶段中国的能源结构中燃煤消耗虽然逐年减少，但其仍然是主体，在各种能源消费形式中，电力及热力生产是最主要的能源消费渠道之一。煤炭燃料在不同场合的使用中都会产生 NO<sub>x</sub> 的污染。近年来，随着环保要求的提高，脱硝设备已成为各发电厂重要的环保设备。目前最成熟可靠且应用广泛的脱硝技术是选择性催化还原法（SCR），其基本原理为 NH<sub>3</sub> 与 NO<sub>x</sub> 在催化剂作用下发生氧化还原反应，生成 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。喷氨量很关键，喷氨过少，会降低脱硝效率，NO<sub>x</sub> 的排放无法达标；喷氨过多，虽然可以提高脱硝效率，但过量的 NH<sub>3</sub> 会增加成本，而且会导致 NH<sub>3</sub> 逃逸。NH<sub>3</sub> 逃逸已严重影响到脱硝经济性和设备的使用寿命，SCR 脱硝装置出口的 NH<sub>3</sub> 逃逸量应控制在 2.28mg/m<sup>3</sup> 以下，如此可延长催化剂的更换周期和空预器的检修周期。因此，快速、准确地测试 NH<sub>3</sub> 逃逸量至关重要，可以确定最优的喷氨量。

对 NH<sub>3</sub> 逃逸量的准确测量比较困难。目前，国内外对 NH<sub>3</sub> 逃逸的监测方法主要有在线仪器分析法和离线手工采样分析法。在线仪器分析法是指烟气排放连续监测系统（CEMS），其作用是对污染源排放的颗粒物和气态污染物的质量浓度和排放总量连续监测并实时传输到主管部门。目前文献中大多将在线仪器分析法分为 3 类：激光原位测量法、抽取法和稀释取样法。事实上激光原位测量法和抽取法的测量原理是相同的（基于可调谐激光吸收光谱技术），只是抽取法需要对原烟气进行预处理，所以从测量原理的角度，本文将在线仪器分析法分为可调谐激光吸收光谱技术和稀释取样法两类。离线手工采样分析法主要有靛酚蓝分光光度法、纳氏试剂分光光度法、离子选择电极法和离子色谱法。本文对各种测量方法的原理、优缺点及改进方法进行了综述。

## 一、 在线仪器分析法

### 1.1 可调谐激光吸收光谱技术

可调谐激光吸收光谱（TDLAS）技术，属于光谱学方法，其将可调谐半导体激光器作为光源，照射待测气体获得吸收光谱。TDLAS 技术是最先进的物质含量测量技术之一，具有较精确的测量精度，该技术与其他检测技术的不同之处在于其使用可调谐半导体激光器作为光源。TDLAS 技术主要具有以下几个特点：

- a)高选择性、高分辨率的光谱技术;
- b)具有很好的适用性和安装性;
- c)速度快,灵敏度高。

### 1.1.1 测量原理

气体分子具有特定的振动和转动频率,当光谱的频率与气体分子本身的特定频率一致时,气体分子会吸收光谱的辐射能。可见,每种分子吸收光谱具有选择性,其只能吸收某个或某几个频率范围内的光谱,可根据光谱线的强度得到气体体积分数。气体吸收激光后,其强度变化遵循 Beer-Lambert 定律(比尔-朗伯特定律),强度为:

$$\frac{I_1}{I_0} = \exp(-PS(T)\phi XL), \quad (1)$$

式(1)中,  $I_1$  为激光穿过被测气体后的强度, mW;  $I_0$  为激光的基准强度, mW;  $P$  为气体的总压, MPa;  $S(T)$  为谱线的线强度,  $\text{cm}^2 \cdot \text{MPa}^{-1}$ ;  $\phi$  为线性函数, cm;  $X$  为气体的体积分数;  $L$  为光程长度, cm。对式(1)两边取对数,并在整个频域内进行积分,可直接得到气体的体积分数:

$$X = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} -\ln\left(\frac{I_1}{I_0}\right) d\nu}{PS(T)L}, \quad (2)$$

式(2)中,  $\nu$  为频率, Hz。

### 1.1.2 测量方法

该技术的测量方法分为两种,直接吸收测量法和调制光谱测量法。直接吸收测量法是采用光电二极管等设备测量入射和出射光强,通过传感器测量气室样品温度、压强和吸收光程,然后根据 Beer-Lambert 定律即可计算出 NH3 质量浓度。但在实测中, NH3 逃逸量很低,得到的吸收信号十分微弱,难以区分于噪声信号,而且在测量中很难精确确定基线的位置,基线位置造成的误差对质量浓度反算结果有很大影响,如此很难将直接吸收测量法用于 NH3 逃逸这样的低质量浓度测量中。

在直接吸收测量技术基础上发展出的波长调制光谱(WMS)测量技术可有效消除低频噪声对检测灵敏度的影响。直接吸收测量技术通常产生并扫描低频锯齿波,而 WMS 测量技术在低频锯齿波的基础上叠加高频正弦信号,频率可高达几万赫兹,这样调制光在通过被测气体时,不仅扫描覆盖整个吸收峰,而且在中心频率附近会产生类似于震荡的调制波形。光

谱经气体吸收后由光电探测器检测并转换后，送入硬件设备锁相放大器中，锁相放大器对参考信号和被测信号进行运算分析，只对测量信号的同频或倍频分量有响应，因此，可以大大降低噪声对测量的干扰。

### 1.1.3 激光原位测量法

基于 TDLAS 技术的测量方式主要有激光原位法和抽取法。激光原位法将发射和接收探头安装在 SCR 脱硝装置出口烟道的一侧（对角安装）或两侧，激光经发射单元进入烟道，接收探头利用光电探测器接收激光信号，将其转换为电信号，并输出到中央处理器进行处理。激光穿过烟气时，NH<sub>3</sub> 吸收特定波长的激光，形成吸收光谱，通过分析吸收光谱便可得到 NH<sub>3</sub> 质量浓度。采用激光原位测量法直接在烟道进行测量，没有采样过程，也没有传输引起的误差，而且不存在转换器的转换效率问题。但由于激光探头直接安装在烟道上，接收探头的位置会因温度波动或烟道振动而发生变化，导致测量不稳定，测量精度受激光强度的衰减影响严重。此外，脱硝出口为高尘环境，受限于光源功率、光学器件等光学特性，烟尘对激光具有消光作用，部分烟尘也会聚集在探头上，需定期对探头进行清扫，否则会影响测量精度，而且烟尘也会对探头造成磨损。为此，可以采用旁路烟道测量。

### 1.1.4 抽取法

就分析原理而言，抽取法与激光原位法相同，区别在于后者增加了预处理过程，将设备分为采样部分和分析部分，在采样过程中，烟气中的大量粉尘会经高温探头过滤掉，然后再送入分析设备，分析系统可安装在环境条件较好的位置。在进入分析室前需要通过 180℃ 的恒温伴热管，且需要设置二次过滤和标气验证阀，便于验证数据的准确性。抽取法的关键是对原烟气的预处理。为防止烟气中的水汽在管路中凝结，需要给探头和气体管路全程伴热，但为避免采样管的老化，伴热温度不可太高；此外，在送入分析室前，还需对热烟气进行降温，因为气体吸收光谱会受到高温的严重干扰，为避免水汽凝结，在此之前，还需对气体进行脱水除尘处理，可见，抽取法的关键在于烟气的预处理。相比于激光原位测量法，抽取法具有如下优点：

a)对原烟气进行预处理后，去除了烟气中大量的粉尘颗粒，提高了测量精度，减轻了烟气对系统的损害，可延长设备的使用寿命；

b)烟气采样全程高温伴热，保证烟气温度高于酸露点，降低了管路被腐蚀的风险；

c)标气注入方便，可以随时对分析仪进行标定及验证；

d)烟气采样更具代表性，可插入烟道的核心区域或者辐射状多点采样；

e)由于被测气体经预处理后品质大幅提升,所以该方法对分析设备的灵敏度要求不高。

同时,该方法也存在一些缺点:

a)分析系统远离采样系统,会造成测量滞后;

b)当全程伴热系统的温控异常时,测试结果会存在一定的偏差;

c)原烟气的预处理过程复杂,容易产生泄漏和腐蚀等现象;

d)在系统反吹扫阶段,分析仪退出运行,出现间歇性数据空白;

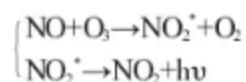
e)系统复杂,维护量大,维护成本高。

#### 1.1.5 改进方法

张立芳等人针对目前测量下限无法满足电厂监测要求的问题,通过相关性分析和小波分析技术对低质量浓度下受噪声影响严重的谐波信号进行降噪处理后,大幅改善了谐波信号的信噪比,降低了吸收光谱的测量下限,而且无需增加复杂的设备就可很好地抑制噪声的影响。俞李斌等人同样为了实现低体积分数的  $\text{NH}_3$  逃逸测量,采用波长为  $2.25\mu\text{m}$  附近的可调谐激光,研究了二次谐波法调制电压和调制频率对氨吸收信号吸收比的影响,选取最佳调制频率和调制电压,使信噪比达到最大,可测量  $\text{NH}_3$  的最低体积分数为  $4\times 10^{-7}$ 。

#### 1.2 稀释取样法

稀释取样法是美国环保署 EPA 的优选方法,目前,国内使用的便是美国热电稀释取样法。该方法是用压缩空气按比例稀释样气,再将其送至烟气分析仪进行分析。将采样探头设计为独特的音速小孔,当音速小孔两端的压差大于 0.46 倍时,气体将以恒定的流量通过音速小孔,流量不受压力和温度的影响。稀释系统中的稀释比通常在 1:250~1:100 之间,实际运行中常采用 1:100。采用化学发光法对烟气进行分析:首先需要将烟气中的  $\text{NH}_3$  转化为  $\text{NO}$ ,然后将其与  $\text{O}_3$  混合,生成激发态的  $\text{NO}_2^*$  与  $\text{O}_2$ ,激发态的  $\text{NO}_2^*$  在返回基态时会发出红外光,光强与  $\text{NO}$  质量浓度呈线性关系,如下:



NH<sub>3</sub> 转化为 NO 的过程需要通过转化炉完成。在样气进入分析仪后分为 3 路：第 1 路在 750℃ 的不锈钢转化炉内将所有的 NH<sub>3</sub> 和 NO<sub>2</sub> 均转化为 NO，然后由烟气分析仪测得总氮（TN）质量浓度；第 2 路先经除氨预处理器去除样气中的 NH<sub>3</sub>，其中一部分在 325℃ 的转化炉内将 NO<sub>2</sub> 还原为 NO，再进入烟气分析仪测得 NO<sub>x</sub> 质量浓度；另一部分直接进入分析仪测量 NO 质量浓度。由此可得到 NO<sub>x</sub> 的总质量浓度，最后用 TN 质量浓度减去 NO<sub>x</sub> 质量浓度计算得到样气中的 NH<sub>3</sub> 逃逸量。

稀释取样法具有以下优点：

a) 经两级过滤，样气中的大量烟尘被去除，而且经过压缩空气稀释，极大地降低了烟气中有害气体的质量浓度，有效降低了烟气对系统的危害，分析仪的工作环境相对较好，减少了仪器的维护工作量。

b) 样气流量小，传输速度快，可以保证分析数据的及时性。

c) 该方法的取样探头安装简单，避免了在线分析仪的安装问题。由于 NH<sub>3</sub> 的活性较高，为保证测量精度及减小取样过程中的 NH<sub>3</sub> 损失，取样探头距转化炉和分析仪的安装距离一般不大于 5m。

d) 稀释取样法的校准全系统校准，可有效保证测量精度。

但是，稀释取样法也存在一些缺点：

a) 由于 NH<sub>3</sub> 与高温探头的接触反应、取样管路中 NH<sub>3</sub> 的吸附及 NH<sub>3</sub> 与其他物质反应生成铵盐，导致取样时烟气中的 NH<sub>3</sub> 损耗较大。

b) 转化炉的转化问题，在不同温度下，NH<sub>3</sub> 与不同物质接触，转化为 NO 的比率有很大差异。

可以采用一些方法缓解以上问题，比如采用恰当的采样流速和温度，可以控制取样管路中 NH<sub>3</sub> 的吸附及铵盐的形成；采样探头采用铬镍铁合金可以有效减少 NH<sub>3</sub> 的接触反应；经压缩空气稀释后的样气采用伴热带进行保温，维持烟气温度，并保证其具有一定的流速，确保在传输过程中样气状态不发生较大变化。

## 二、 离线手工采样分析法

### 2.1 靛酚蓝分光光度法

靛酚蓝分光光度法是利用稀硫酸吸收液吸收烟气中的  $\text{NH}_3$  生成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，在  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{NaClO}$  的存在下，与水杨酸 ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ ) 反应生成蓝绿色靛酚蓝染料，根据颜色的深浅，比色定量。在分析过程中加入  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  试剂可消除常见金属离子 ( $\text{Fe}^{3+}$  等金属离子) 的干扰。 $\text{NaClO}-\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$  分光光度法的分析原理与靛酚蓝分光光度法类似，区别在于配置  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$  溶液时，前者加入的是酒石酸钾钠试剂，而后者加入的是  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  试剂。靛酚蓝分光光度法对采样温度、测试时间等有较高要求，但其操作便捷、精度高，适合于现场实验室分析。但是，该方法的抗灰分干扰性能较差，混入少量的灰分就会对结果产生很大的影响。靛酚蓝分光光度法的检出质量浓度范围为  $0.01\sim 2\text{mg}/\text{m}^3$ 。该方法也是测量空气中  $\text{NH}_3$  的仲裁方法。

路璐等人通过大量的现场试验，对测量  $\text{NH}_3$  逃逸量的靛酚蓝分光光度法进行了全面研究，并对该方法进行了如下优化：

a) 在采集  $\text{NH}_3$  逃逸样品时，采样温度应控制在  $200^\circ\text{C}$  以上，如此可防止气态  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  的凝结；

b) 在采集  $\text{NH}_3$  逃逸样品时，最佳的采样烟气流量为  $5\text{L}/\text{min}$ ，采样时间为  $20\text{min}$ ，因为采样流量过大会使烟气与稀硫酸吸收液无法充分反应，导致部分  $\text{NH}_3$  又随烟气逃逸出去，使测试结果偏小；

c) 稀硫酸吸收液的物质的量浓度控制在  $0.004\sim 0.006\text{mol}/\text{L}$ ，吸收液物质的量浓度太大时，显色反应无法进行，出现不显色的情况；

d) 采集  $\text{NH}_3$  逃逸样品的吸收装置改用 2 只  $100\text{mL}$  的多孔玻璃吸收瓶串联组成，分别装有  $30\sim 40\text{mL}$  的稀硫酸吸收液；

e) 水杨酸显色剂的最佳用量为  $0.5\text{mL}$ ，显色时间由  $1\text{h}$  缩短为  $30\text{min}$ ，显色剂用量过小，会使显色不完全，用量过大，使反应体系中的酸度过大，吸光度迅速下降。

### 2.2 纳氏试剂分光光度法

该方法的测量原理是用稀硫酸吸收液吸收烟气中的  $\text{NH}_3$  后，与纳氏试剂作用生成黄色化合物，依据颜色的深浅，比色定量。其优点是操作简便、测试速度快，但在纳氏试剂中含

有  $\text{HgI}_2$ ，其易挥发且对人体有害，需要有废液处理装置。此外，在测试过程中，水溶液中的  $\text{NH}_3$  与  $\text{NH}_4^+$  会相互转化，显色条件苛刻，调节 pH 显色后误差较大。因此，通常不建议采用该方法测量脱硝系统中的  $\text{NH}_3$  逃逸质量浓度，该方法常用于水中氨氮含量的测定 [16]。该方法的检出质量浓度范围为  $0.4\sim 4\text{mg}/\text{m}^3$ 。

### 2.3 离子选择电极法该方法

选用复合电极-氨气敏电极进行测量，指示电极和参比电极分别为 pH 玻璃电极和银-氯化银电极，将其置于盛有物质的量浓度为  $0.1\text{mol}/\text{L}$  的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  内充液的塑料套管内，通过微孔疏水膜将管底与试液分隔，并在透气膜和 pH 玻璃电极之间形成一薄层液膜。其测量原理是：在烟气中的  $\text{NH}_3$  被稀硫酸吸收液吸收后，铵盐在强碱离子调节剂的作用下转化为  $\text{NH}_3$ ，由扩散作用通过透气膜（其他离子和水均不能通过），使  $\text{NH}_4\text{Cl}$  电解液膜层内  $\text{NH}_4^+=\text{NH}_3+\text{H}^+$  的反应向左移动，以改变  $\text{H}^+$  浓度，其变化由 pH 玻璃电极测得。在恒定的离子强度下，测得的电极电位与  $\text{NH}_3$  质量浓度的对数呈线性关系。从而可根据电位值计算出  $\text{NH}_3$  质量浓度。离子选择电极法的优点是准确、快速、易于操作、所需的试剂少。此方法对  $\text{NH}_3$  的检出质量浓度范围为  $10\sim 17000000\text{mg}/\text{m}^3$ 。该方法的测量精度随着电极的更新换代逐步提高。

潘栋等人通过实验对比研究了靛酚蓝分光光度法、纳氏试剂分光光度法和离子选择电极法三种方法，通过比较，他们发现：

a) 靛酚蓝分光光度法和离子选择电极法对测试时间的要求较高，时间太短会造成较大的误差，而纳氏试剂分光光度法对测试时间无要求。对于大批量的取样测试，纳氏试剂分光光度法更加适用。

b) 离子选择电极法对样液中低浓度飞灰的抗干扰能力非常突出，基本不受灰量的影响，而靛酚蓝分光光度法和纳氏试剂分光光度法则受灰量相对影响较大。

c) 离子选择电极法在实际测量中更容易达到最佳的测量精度。

d) 综合比较，离子选择电极法对粉尘的抗干扰性强，纳氏试剂分光光度法的测试结果更稳定，这两种方法更适用于对脱硝装置出口  $\text{NH}_3$  逃逸量的测量。

### 2.4 离子色谱法

用稀硫酸吸收液吸收烟气中的  $\text{NH}_3$  生成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液，采用离子色谱法定量分析溶液中的  $\text{NH}_4^+$ 。用阳离子分析柱分离溶液，用采样抑制型电导检测离子色谱法检测，以  $\text{NH}_4^+$  的保留时间定量，根据峰高或峰面积定量得出  $\text{NH}_3$  含量。该方法的检出质量浓度下

限为 0.04mg/m<sup>3</sup>。离子色谱法的优点是快速简单、准确度高、灵敏度高及重复性好，但离子色谱仪比较昂贵，不便于携带，因此其不便于 NH<sub>3</sub> 逃逸的现场检测。该方法可用于高校和科研院所中实验室精确监测。

### 三、 飞灰中含氨量的测量

通常，NH<sub>3</sub> 逃逸的原因是脱硝过程中喷氨量过多，对各区域喷氨不均匀及催化剂层的活性下降等，但在实际运行过程中，这些因素很难被及时准确地发现并控制。《火电厂烟气脱硝工程技术规范选择性催化还原法（征求意见稿）》中提到可通过分析飞灰中的含氨量及时准确地获知 NH<sub>3</sub> 逃逸率，但目前国内还未有较成熟的检测方法。根据国外火电厂的运行经验，电除尘中飞灰含氨量的正常范围是 50~100mg/kg，因此，可以通过定期分析电除尘器中飞灰的含氨量换算得到 NH<sub>3</sub> 逃逸质量浓度。

该方法的分析过程如下：

a)采集电除尘器第一电场灰斗内的飞灰，得到待测样品；

b)将待测样品溶于 A 溶液，得到待测样品溶液；

c)通过离子选择电极法或离子色谱法测定溶液中的 NH<sub>3</sub> 浓度，进而折算出脱硝系统的 NH<sub>3</sub> 逃逸量。

该方法简单实用，但其难点在于具有代表性的飞灰样品的选择问题，以及如何确定煤质、烟温、飞灰性质等因素对测试结果的影响，因此，该方法还需进一步优化和改进。周飞梅等人[20]采用离子色谱法测量了除尘器飞灰中的氨含量，通过对溶液 pH 值、搅拌时间、水灰比进行优化和调整试验，得到的测试结果相对标准偏差均小于 5%，表明利用离子色谱法测定飞灰中的氨含量达到了较高的精密度和准确度。

### 四、 结语

《煤电节能减排升级与改造行动计划（2014—2020 年）》发布后，要求全国燃煤发电机组在 2020 年前全部实现超低排放。目前已有大量机组实现了超低排放改造，随着改造的进行，烟气脱硝设备的增加与改造定会越来越多，NH<sub>3</sub> 逃逸的监测也变得更为重要。通过以上介绍可以看到，每种测量方法各有优缺点。在线仪器分析法中的 TDLAS 技术由于具有高分辨率、高灵敏度等优势，在脱硝监测中得到推广。离线手工采样分析法中的离子选择电极法具有快速、准确及抗粉尘干扰能力强等优点，适用于现场测试。目前电厂的在线监测情



况均不理想，需要辅以离线测量定期测试，校核在线测量数据，以提高脱硝系统 **NH<sub>3</sub>** 逸量监测的准确性。

绿谷环保网声明：此资讯系转载自绿谷环保网合作媒体或互联网其它网站，绿谷环保网登载此文出于传递更多信息之目的，并不意味着赞同其观点或证实其描述。文章内容仅供参考。