

固定污染源废气监测中氧含量测定标准化构思

金川 张艺菁

温州市瓯海区环境监测站

DOI:10.12238/eep.v6i1.1706

[摘要] 本文主要初步论证了固定污染源废气中氧含量测定定电位电解法标准制订的可行性,并对氧含量分析仪的性能要求,烟气烟尘中氧含量的采样及测定内容等进行了分析研究。

[关键词] 烟气烟尘; 氧含量; 定电位电解法; 标准制订

中图分类号: TQ425.6+5 **文献标识码:** A

Standardization Idea of Oxygen Content Determination in the Exhaust Gas Monitoring of Fixed Pollution Sources

Chuan Jin Yiwei Zhang

Wenzhou Ouhai District Environmental Monitoring Station

[Abstract] This paper preliminarily demonstrates the feasibility of formulating the standard of fixed potential electrolysis method for oxygen content determination in the exhaust gas of fixed pollution source, and analyzes and studies the performance requirements of the oxygen content analyzer, the sampling and determination content of oxygen content in flue gas and smoke.

[Key words] flue gas and smoke; oxygen content; fixed potential electrolytic method; standard formulation

氧含量(O₂concent)指燃料燃烧后,烟气中含有的多余的自由氧,通常以干基容积百分数来表示。在烟尘烟气监测中,需要测定氧含量来计算过量空气系数或与基准氧含量运算,对烟气污染物实测浓度的进行折算评价。

氧含量是一项十分重要的固定污染源废气监测指标。我国现行的锅炉大气污染物排放标准,工业炉窑大气污染物排放标准,生活垃圾焚烧污染控制标准,火电厂大气污染物排放标准等标准中包括但不限于颗粒物、二氧化硫、氮氧化物等指标的排放限值均为基准氧含量的排放浓度,因此在此类环境监测中氧含量的测定是否科学、合理、真实,将直接影响监测结果的准确性、有效性,进而影响环境执法的公正性、合法性。基于氧含量测定的重要性,但标准方法及测定仪的技术要求制订工作却严重相对滞后,因此,作者结合自身工作经验,提出废气中氧含量测定标准化的几点参考意见^[1]。

1 监测现状

1.1 氧分析仪

根据工作原理不同,氧分析仪可分为电化学(定电位电解法)氧分析仪、氧化锆氧分析仪、热磁式氧分析仪等,其中氧化锆氧分析仪和热磁式氧分析仪因体积较大不携带等特点一般应用于固定污染源排放烟气连续监测系统。目前市场上用于环境现场监测的便携式综合烟气分析仪主要配置电化学法氧传感器,产品基本成型,在我国被应用已有二十多年的历史,被全国各级监测

站及社会检测机构广泛使用。电化学法氧传感器氧分析仪已基本实现国产化,经过长期发展改进,总体上技术成熟,性能稳定。

1.2 烟气仪标准分析方法

近十年来,为满足环境管理的需求,以快速便捷高效为特点的烟气分析仪测试标准方法体系日益完善,我国先后制订及修订了固定污染源废气氮氧化物、二氧化硫、一氧化氮的定电位电解法、非发散红外吸收法、便携式紫外吸收法等标准方法,相关测量仪器技术要求规范也相继发布。通过查阅标准可以发现,各测试方法标准文本格式基本已经统一,其中仪器性能要求、分析步骤、样品测定、质控检查、结果计算等内容基本类似,方法研究经验不断累积,方法验证方案不断完善。

1.3 现有监测方法

我国现有氧含量测定方法主要有《空气和废气监测分析方法》(第四版增补本)第五篇第二章中的方法,这些方法内容简略,没有对仪器设备性能、采样及测定要求作详细的规定,没有明确干扰因子的具体参数及消除或修正措施,总体上还是操作指导性不强,实际应用中一般还是按照各种检测仪器的使用说明书进行操作。

氧含量需测定的情况,根据采样方式不同,大致可以分为烟尘(包括颗粒物、重金属等)和烟气(二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳等)等两种。在烟气二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳等检测时,氧含量传感器都会集成在烟气分析仪中,氧含量都会同步测

试,根据仪器操作程序内部默认设定,参照被测污染物标准方法同步采样和测试,处理数据并一同报出监测结果,这也是目前在实际应用里被广泛使用的方法^[2]。

烟尘采样时,需要用滤筒对样品进行较长时间的抽气富集,样品采集系统不同,烟气传感器一般不能同步监测。现行各标准中只有《锅炉烟尘测试方法》(GB/T 5468-1991)中规定了采集尘样要分别在采样前、采样中、采样后先后取三个气样测定氧含量,没明确测试时长及数据结果处理等要求,并且只适用锅炉烟尘测试,其他类型的烟尘颗粒物及重金属等采样时没有氧含量测试的标准依据,因此不同的监测机构以及监测人员也就按照各自的规定或经验判断进行采样^[3]。

国外如美国、欧洲和日本的标准主要侧重测定仪的技术要求,而且发展趋势也是侧重基于方法原理的仪器相关技术指标研发。目前查到的国外分析标准方法只有美国ICAC《便携式电位电解法测定固定源排放氮氧化物、一氧化碳和氧》(CTM-34),规定了定电位电解法烟气氧含量分析仪的构成及测定方法。

2 新标准方法内容研究

综上所述,因普及率高、更便携等特点,固定污染源废气中氧含量测定方法可采用定电位电解法原理,我国现有的烟气成分定电位电解法标准是新标准编制的重要参考依据。根据定电位电解法传感器的特点和环境监测相关技术规范,一氧化碳、二氧化硫及氮氧化物的定电位电解法标准中的仪器校准、样品测定内容基本相同,实际上烟气仪都会集成一氧化碳、二氧化硫、氮氧化物、氧等传感器,因此从烟气监测过程同步性考虑,氧含量测定标准方法测定可完全参照借鉴相关内容。但是进一步分析发现,氧含量仪的性能要求如直接参照其他烟气仪则对结果会有不同影响,而在烟尘采样中氧含量测定内容及测定仪的组成系统也应明确。

2.1 测定仪性能要求

氧含量以体积含量计,正常空气氧含量为20.95%,烟气氧含量也应在0~20.95%之间,常用氧含量分析仪的测量范围为0~25%。氧含量不是烟气污染物指标,测定结果用于过量空气系数计算,或与基准氧含量折算污染物排放浓度,因此不同排放标准要求,不同的烟气氧含量,其测试结果的偏差对被测污染物排放浓度的实际影响差别较大,以不同类型锅炉废气中二氧化硫监测为例,参见二氧化硫测定仪性能要求,模拟不同情况下对二氧化硫排放测定结果的影响如表3。模拟结果显示,如果氧含量测定仪性能按照《烟气分析仪》(JJF1968-2022)中“三、计量性能要求”中规定“烟气分析仪示值误差不得超过±5%”的要求,折算后烟气污染物基准氧含量排放浓度实际误差随着氧含量升高而变大,最大能超过25%,因此不能简单的规定氧含量测定仪的示值误差不超过±5%既符合要求。

根据公式(1)计算可得,氧含量为10%以下时,氧含量测定仪的±5%示值相对误差与折算后烟气污染物基准氧含量排放浓度实际误差基本相符,氧含量为10~15%时,氧含量测定仪的示值相

对误差不超过±2%时,与折算后烟气污染物基准氧含量排放浓度实际误差基本相符,氧含量为15~17%时,氧含量测定仪的示值绝对误差小于0.2%时,与折算后烟气污染物基准氧含量排放浓度实际误差基本相符。进一步计算发现,当氧含量小于5%时,氧含量测定仪的±5%示值相对误差要求,折算后其示值绝对误差也应小于0.2%,说明目前市场上大部分氧含量的测定仪能达到示值绝对误差小于等于0.2%的要求。同时,考虑到各烟气分析仪示值误差已要求不超过±5%,代入氧含量折算后对结果会产生二次偏差影响,一般使监测结果误差再扩大,因此提升氧含量测定仪的示值误差要求,对提高烟气监测结果的准确度有非常重要的意义。综上所述,规定氧含量分析仪示值绝对误差不超过0.2%较为合适^[4]。

同理,氧含量分析仪的系统偏差、零点漂移、量程漂移等性能要求也需要更加严格,参考示值误差计算结果,规定氧含量分析仪的系统偏差、零点漂移、量程漂移分别不超过±2%、±1%、±1%较为合适。

表3 氧含量对烟气污染物浓度间接影响模拟计算

类型	基准氧含量%	实际氧含量%	氧示值范围% (±5%)	二氧化硫浓度值, mg/m ³	二氧化硫折算值, mg/m ³	二氧化硫实际误差%
燃油、 燃气 锅炉	3.5	3	2.85-3.15	200	193-196	-0.5-1.0
	3.5	4	3.8-4.2	200	203-208	-1.5-1.0
	3.5	6	5.7-6.3	200	229-238	-1.7-1.7
燃煤 锅炉	9	10	9.5-10.5	300	313-343	4.3-4.9
	9	14	13.3-14.7	300	468-571	8.9-11.1
	9	17	16.2-17.8	300	750-1125	16.7-25.0

$$\frac{21 - \rho(O_2)}{21 - (1 \pm 5\%) \rho'(O_2)} - 1 \leq \pm 5\% \quad (1)$$

$$\frac{21 - \rho(O_2)}{21 - \rho'(O_2)}$$

式中:

P(O₂)—基准氧含量

P'(O₂)—实测氧含量

2.2 测定时间

烟气二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳等定电位电解法标准中均统一规定,每分钟至少记录一次监测结果,取5min~15min平均值作为一次测定值,氧含量同步测定,可参照这个规定。

烟尘及颗粒物采样根据《固定源废气监测技术规范》及《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》要求,采样时须多点采样,原则上每点采样时间不少于3min,各点采样时间应相等,或者每台锅炉测定时所采集的样品累计的总采气量不少于1m³;每次采样至少采3个样品,取其平均值。根据烟道大小,测点数在1至20个之间,每次采样时间5~60min,按照实际经验,烟道小,测点少,其对应的锅炉等就小,燃料往往也是人工操作添加,燃烧工况不稳定,因此烟尘采样期间,采样时间不超过15min,要防止氧含量变化较大或人工擅自改变工况等影响,氧

含量应同步测定;烟道大,测点多,其对应的锅炉等就大,须要求燃烧工况稳定,燃料往往也是按照设定程序自动添加,氧含量也较为平稳,如果采样时间超过15min,氧含量如也同步测定会加大测定仪的传感器损耗,影响仪器精度和使用寿命,因此可以按照《锅炉烟尘测试方法》中规定,采集尘样要分别在采样前、采样中、采样后测定一次氧含量,每次至少测5min平均值。综上所述,烟尘及颗粒物采样时,采样时间少于15min,氧含量应同步测定,采样时间超过15min,应分别在采样前、采样中、采样后测定一次氧含量,每次至少测5min;测定时,每分钟至少记录一次监测结果,取平均值作为一次测定值。

2.3 测定仪组成

定电位电解法氧分析仪主要原理为被测气体中的氧气,通过传感器半透膜充分扩散进入铅镍合金-空气电池内。经电化学反应产生电能,其电流大小遵循法拉第定律与参加反应的氧原子摩尔系数成正比,放电形成的电流经过负载形成电压,测量负载上的电压大小得到氧含量数值。仪器主要由气泵及气路、流量控制装置、控制电路、数据处理及显示屏组成。

为了便携开展废气现场采样监测,我国市场上主要的烟尘(气)测试仪基本综合了烟尘颗粒物采样和烟气成分测试,烟气成分基本能多组分同步测试,但烟尘颗粒物只能单独采样,不能同步测定废气氧含量,因此有必要优化氧含量传感器的气路控制系统,烟尘采样系统,数据处理系统,烟尘颗粒物采样时,能实现同步智能测定氧含量。目前,市场上的氧含量传感器一般集成在烟气测试仪中,没有单项氧含量分析仪,基于仪器性能要求高于其他气体烟气分析仪,应开发性能更好,更稳定的氧含量单项分析仪,便于现场各种校准及测定使用操作,同时加快制订定电

位电解法氧含量测定仪技术条件等标准。

3 结论

固定污染源废气氧含量的测定定电位电解法标准制订是十分必要的,初步论证也是切实可行的,是烟气成分(氮氧化物、二氧化硫、一氧化碳)测定定电位电解法标准系列的补充和重要组成。本文通过相关污染排放评价标准中氧含量参与折算的公式计算分析,初步给出了氧含量分析仪较为合理的性能要求,又根据实践经验,对烟气及烟尘监测采样中氧含量测定内容明确提出了参考意见,对烟气烟尘便携监测仪及氧含量分析仪的优化改进提出了有效建议。本文作者认为固定污染源废气氧含量的测定定电位电解法标准制订是十分急迫的,各地可率先组织开展地方标准的研究编制,共同促进相关环境监测的规范性、合法性。

[参考文献]

- [1]《空气和废气监测分析方法》编委会.空气和废气监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2003:9.
- [2]谷杰.定电位电解法测定固定源氮氧化物不确定度评定发表[J].建筑工程技术与设计,2018,(24):274,307.
- [3]马新风,王洪宇,张凯.对测定气体中氧含量分析方法的探讨[J].山东化工,2019,48(24):81-82,87.
- [4]魏绪刚.锅炉运行性能与烟气氧含量优化分析[J].黑龙江科技信息,2016,(22):66.

作者简介:

金川(1984—),男,汉族,浙江省温州市瓯海区,大学本科,工程师,从事生态环境监测工作。