

Nafion 烟气除湿系统在炼化企业烟气 CEMS 中的应用探讨

宋敬虎

中国石化沧州分公司安全环保处

DOI:10.32629/eep.v3i1.630

[摘要] 为了更好的改善环境质量,降低污染排放,环境管理要求逐步严格,烟气排放浓度限值要求逐步严格,一些行业开始推进固定污染源废气超低(近零)排放,对固定污染源烟气排放连续监测系统(CEMS)监测技术和质量控制提出了更高的要求,以Nafion干燥管独特的气态膜除湿、能保留目标气体的特点,为核心的GASS样气处理系统,可彻底解决CEMS中传统的冷凝器除湿设备冷凝水析出、SO₂损失率高的难题,提高了分析仪的系统响应时间和监测数据误差,保证了数据的时效性和准确性。

[关键词] 超低(近零)排放; Nafion干燥管; GASS样气处理系统; SO₂损失率

Sinopec Cangzhou Petrochemical Company, Safety and environmental protection branch

Songjinghu

Sinopec Cangzhou Petrochemical Company, Safety and environmental protection branch, Hebei

[Abstract] In order to better improve the environmental quality and reduce the pollution emission, the environmental management requirements are gradually strict, and the flue gas emission concentration limits are gradually strict. Some industries have started to promote the ultra-low (near zero) emission of exhaust gas from fixed pollution sources, which puts forward higher requirements for the monitoring technology and quality control of CEMS. The unique gas of Nafion drying pipe. The gas sample treatment system with gas as the core can completely solve the problems of condensate precipitation and high SO₂ loss rate of traditional condenser dehumidification equipment in CEMS, improve the system response time and monitoring data error of the analyzer, and ensure the timeliness and accuracy of data.

[Key words] Ultra low (near zero) emission; Nafion drying pipe; gas sample treatment system; SO₂ loss rate

CEMS是英文Continuous Emission Monitoring System的缩写,即烟气连续排放监测系统。该系统对固定污染源颗粒物浓度和气态污染物浓度以及污染物排放总量进行连续自动监测,并将监测数据和信息传达到用户和环保主管部门,以确保用户对设备运行情况进行监控、管理和环保部门所要求的污染物浓度和排放总量达标。

CEMS系统结构主要包括样品采集和传输装置、预处理设备、分析仪器、数据采集和传输设备以及其他辅助设备。预处理设备主要包括样品过滤设备和除湿冷凝设备等,用于去除烟气中的杂质和水分,保证监测数据准确和设备长周期运行。

1 严格的环保要求

近些年,为了更好的改善环境质量,降低污染排放,环境管理要求逐步严格,各行业烟气排放浓度限值要求逐步严格;随着一些先进的污染治理设施的投运,一些行业开始推进固定污染源废气超低(近零)排放,污染物排放浓度逐步降低,烟气监测环境条件进一步恶劣,这些都对固定污染源烟气排放连续监测系统(CEMS)监测技术和质量控制提出了更高的要求,对获取准确可靠的监测数据和长期稳定的系统运行形成了严峻的挑战。

一些较先进的脱硫、脱硝和除尘等治理技术的使用,不仅有效降低了污染物排放浓度,同时也导致污染源排放烟气环境条件较以前更为恶劣;例如湿法脱硫,烟气经治理设施后往往不经过GGH升温换热直接排放,由于烟气温度过低(一般50℃左右),导致烟气湿度往往接近饱和状态。

2017年底,国家环境保护部发布了《固定污染源烟气排放连续监测技术规范》(HJ 75-2017)和《固定污染源烟气排放连续监测系统技术要求和检测规范》(HJ 76-2017)这两个标准,于2018年3月1日起正式实施。对照2007版的进行了第一次全面修订,对烟气监测预处理设备提出了非常明确和具体的要求。

CEMS除湿设备的设置稳定应保持在4℃左右(设备出口烟气露点温度应≤4℃),正常波动在±2℃以内;预处理设备的材质应使用不吸附和不与气态污染物反应的材料,其技术指标应符合以下技术要求:

检测项目	技术要求
稳定性能	冷凝器稳定后稳定波动范围±2℃
脱水率	当湿度>5.0%~≤10.0%时,脱水率≥85% 当湿度>10.0%~≤15.0%时,脱水率≥90% 当湿度>15.0%时,脱水率≥95%
SO ₂ 组分丢失率	湿度 15%条件下: SO ₂ 浓度≥250 μmol/mol (715mg/m ³) 时, SO ₂ 丢失率≤5% SO ₂ 浓度<250 μmol/mol (715mg/m ³) 时, SO ₂ 丢失率≤8% SO ₂ 浓度<50 μmol/mol (143mg/m ³) 时, SO ₂ 丢失量≤5 μmol/mol (14mg/m ³)

2 预处理系统现状分析

目前企业普遍采用“冷干法”在线监控系统,预处理设备包括采加热样探头、烟气传输管线和冷凝器。其中冷凝器是除水的核心设备。

2.1 加热采样探头。直接抽取法采样探头采用加热式高温取样形式,通常加热部分应从烟道内探针开始到烟道外过滤器为止,进行全程保温。目前应用最广泛的事外置过滤器式探头,过滤器装在烟道外部与法兰连接的圆筒内,加热器被埋装在圆筒筒体内,或绕装在筒体外,过滤精度可达2-3微米的颗粒物,加热温度恒温范围一般是0-180℃,烟气经采样探头后,烟气中的水分保持在露点以上,不会有水析出,随后烟气进入伴热管。

2.2 烟气传输管线。烟气传输管线是将烟气从取样探头传输到样品处理系统或分析仪的管线,简称采样管线。采用冷干法CEMS应对采样管线进

行电加热,保证烟气在输送至冷凝除湿器或分析仪入口的过程中在烟气露点温度之上。但传输管线较长时,全程保证加热温度难度较大,烟气中的水分容易在管道连接、保温不好处冷凝,吸收烟气中的SO₂,同时会加大会系统的腐蚀性。

2.3 冷凝器。“冷干法”CEMS中,对于烟气除湿的主要设备为冷凝除湿器,应用广泛的冷凝除湿器主要为压缩机冷凝器。将高温、高湿烟气在一段区域内进行迅速冷凝,并将冷凝水与烟气分离,通过蠕动泵排出,输出烟气温度一般在3-5℃,烟气露点温度接近5℃,然后进入分析仪气室进行测量。

烟气预处理装置是CEMS系统的重要组成部分,对系统运行和数据的稳定情况起决定性作用。

3 企业监测现状分析

炼化企业废气排放主要有工艺加热炉废气、催化裂化废气和硫磺尾气,工艺加热炉的燃料为炼厂自产脱硫燃气,其中氢气体积比可达25%以上,硫磺装置采用克劳斯制硫技术,催化裂化废气经过湿法脱硫处理后排放,这些都造成了炼化企业废气中水分大,湿度高,给SO₂的监测和CEMS系统的运行带来了很大的困扰,甚至出现监测不出的现象。

采用冷凝器除湿设备的CEMS系统,处理后的烟气温度一般在3-5℃,在该温度下SO₂的损失率较高,与凝结水接触过程中造成SO₂被吸收。

杭州聚光科技有限公司为掌握冷凝水对SO₂监测数据的影响程度进行了实验,用一定浓度的SO₂与水汽配比,形成模拟湿烟气,通入一套压缩机冷凝CEMS系统,测得在680ppm SO₂、9.09%水分的模拟湿烟气,SO₂损失10%;170ppm SO₂、34.42%水分的模拟湿烟气,SO₂损失60%。

当湿度越高,冷凝水析出得越多,SO₂浓度越低,丢失率也会越高。在当前超低排放,近乎零排放的情况下,SO₂经常出现测不出的现象。不仅如此,传统的冷凝器除湿设备,只可通过温度显示检查冷凝效果,无法核算脱水率是否满足规范要求,更无法保证SO₂的损失率。

4 Nafion 烟气除湿预处理系统

4.1 Nafion干燥管及其机理。Nafion干燥管是Perma Pure公司开发生产的一种除湿干燥装置,其原理及结构示意图如下:

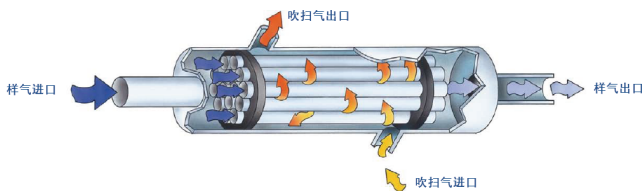


图1 Nafion结构示意图

其干燥原理完全不同于多孔膜渗透管,渗透管基于气体分子的大小来迁移气体,而Nafion管本身没有小孔,它是以水合作用的吸收为基础进行工作的,不吸收或传送其他化合物。

Nafion管中气体的迁移是以其对磺酸基的化学亲和力为基础的。Nafion是以聚四氟乙烯(Teflon)为基体,在Teflon矩阵内嵌入大量的离子基——磺酸基制成的。

由于磺酸基具有很高的亲水性,所以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,而水份全部蒸发到干燥的反吹气中被带走。这一现象称为过蒸发(Peraporation)。

Nafion管除湿的驱动力是管内外的水汽压力梯度(即湿度差),而非压力差或温度差。因为即使Nafion管内压力低于其周围的压力,Nafion照样能对气体进行干燥。只要管内外湿度差存在,水蒸气的迁移就始终进行,因此需要干燥、洁净、连续的反吹气(空气或氮气)在Nafion管的另

一侧反吹。

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等被测气体,即只选择性的去除烟气中的水份。同时,Nafion管类似于Teflon,具有极强的耐酸性腐蚀能力。理论上Nafion管出口样气露点最低可达-45℃,但这取决于反吹气体的露点温度。通常,如果干燥后的压缩空气或仪表风露点为-10℃的话,Nafion管出口处的烟气露点可控制在0-5℃范围内。

4.2 GASS-6080样气处理系统。以Nafion管为核心,并融合Baldwin烟气预处理技术于一体的GASS-6080-BZR预处理系统,是一种创新的原位冷干直抽法CEMS预处理技术,对现有冷干直抽法CEMS预处理技术的有机补充与拓展。系统无任何冷凝处理,污水溶损失,无机械运动部件,通过选择Nafion管的数量和长度就可适应不同的除湿要求,便于长期连续运行,维护量低,非常适合于精准测量。以下为GASS-6080样气预处理系统外观图和GASS-6080样气预处理系统剖面图。



图2 GASS-6080样气预处理系统外观图



图3 GASS-6080样气预处理系统剖面图

GASS-6080密封的NEMA-4X IP65外壳内有两个温度控制区。第一个温控区(高温区)烟气先经过FF-250凝聚微粒过滤器,将微粒杂质降低到0.1微米,若含油酸雾或其他气溶胶,也能在此凝聚并自动排除。系统的除氨器可去除烟气中所含的氨气,非常适合脱硝系统出口CEMS,之后经过Nafion管。为了烟气露点之上更好地去除水分,Nafion管的上端会被加热至烟气

露点温度之上,以防出现冷凝,高温区最高温度可以控制在95℃。

在第二个温度控制区内(常温区),烟气经过Nafion管的下端,将露点进一步降低,根据所选用型号、烟气流速及环境温度的不同,烟气露点最低可达到-45℃,之后为系统独创的在线烟气露点检测仪,除湿后的烟气露点温度被实时监测后显示在PLC上,PLC进行系统的温度控制、时间控制,并显示在线烟气的露点。通过RS485通讯接口,还可实现远程数据传送、操作、显示等,方便远距离控制系统及实时监控处理烟气的露点。

建议GASS-6080直接原位安放在烟道上,原位安装在取样探头附近,确保烟气从烟道排放出来后就立即进行预处理,防止目标气态的损失,提高分析的完整性和精度,节省常规的加热管线和冷凝器,降低维护量。

相比传统冷凝设备,以Nafion管技术为核心的GASS-6080样气处理系统具有以下优势:

(1)有效的去除颗粒物,最小可去除粒径0.1微米的杂质,同时可去除酸雾、气溶胶等传统过滤器无法去除的物质;(2)Nafion管气态除湿技术无冷凝水析出,烟气抽出后直接将气态的水分离,将被测物质的损失率降低到最低,提高分析数据的精度和准确度,而传统的除湿设备有冷凝水析出,对监测物质尤其SO₂有较强的吸收;(3)传统的除湿设备有冷凝设备,通过冷腔的温度来近似表征烟气露点温度,GSAA-6080系统有准确的在线露点显示,且露点温度可通过RS485信号接口传入中控室,实时监控运行状态,满足了HJ76-2017的要求;(4)除湿系统采用原位安装,处理后的烟气露点低于0℃,无需对传送管线加热,只需常规的保温即可,节省了高温伴热管线的采购费用,降低了因伴热管线故障影响监测数据的风险;(5)增加分析仪的使用寿命,杜绝了因SO₂溶解形成的冷凝酸液和酸雾,避免了对仪表气室及配件的腐蚀,减少维护量和维护成本,运行周期较传统的预处理设备科延长3-5年。

5 Nafion 除湿系统的应用讨论

以Nafion干燥管为核心的GASS-6080系统在克劳斯制硫装置和工艺加热炉装置安装使用6个月以来,整体运行平稳,无需维护工作,解决了问题:

5.1解决了烟气管路内有冷凝水的问题,在烟气被抽出后先将水气去除,去除后的烟气露点温度在-40℃左右,极大的提高了对烟气中SO₂气体的监测精度和数据稳定性,彻底解决了因冷凝水析出而导致的分析误差和对分析仪的腐蚀问题。

5.2实现了处理后烟气露点温度的可视化,配套应用的两套CEMS为HORIBA生产的ENDA-600ZG型烟气在线监测系统,该系统结构紧凑,采用两级冷凝器,但无冷凝器温度显示,无法监控冷凝后烟气效果,GASS-6080系统的安装彻底解决了该问题,对处理后的烟气露点实时监测,并传输的在线站房内显示。

5.3大大提高了系统校准的响应时间和合格率。为改造前,进行全系统校准,通60mg/m³标气时间10分钟,测量数据仅为24.41mg/m³,偏差率达到

60%,不满足HJ75-2017的要求,通过安装GASS-6080系统后,80mg/m³标气2-3分钟可达到76.51mg/m³,40mg/m³标气2达到37.21mg/m³,响应时间和测量误差均满足要求。

GASS-6080系统的应用虽然解决了日常运行中的大量问题,但在安装过程中和进一步与在线监测设备的适用性改造工作还有一定提升空间。

(1)许多设备采样全流程反吹,即从分析入口处通入反吹风,向烟道内反吹,既可将管路内的少量凝结水吹出,同时将颗粒物吹出,防止管路堵塞,而GASS-6080系统安装在烟道抽查位置,在反吹系统的末端,而且反吹风的压力和流速均会对Nafion管造成堵塞甚至损伤,由于GASS-6080系统带四级过滤,且除湿效果较好,后续管路内不会出现颗粒物杂质和凝结水,无需再定期进行反吹,只需定期对采样探头反吹即可。(2)ENDA-600ZG型烟气在线监测系统的冷凝器排水非蠕动泵机械排水,而是采用的水封罐自压排水,烟气与冷凝水的接触面积较大,增加了SO₂的损失率,GASS-6080除湿系统的应用,除湿效果较好,烟气露点温度可达-40℃左右,因此冷凝器运转无负荷,更无冷凝水析出,建议将原来分离罐取消,原来的系统水封给为机械封死,减少烟气与水的接触面,降低SO₂损失率。

6 结论

以Nafion干燥管为核心的GASS样气处理系统,能够在只提供电源和压缩空气的条件下,在烟道取样处原位处理烟气,处理后的烟气可保证颗粒物<0.1微米,且露点低于0℃,彻底解决传统冷凝器除湿原理不可避免的冷凝水析出问题,相应也避免了因SO₂溶于冷凝水而导致的损失问题,同时也彻底根除了酸液腐蚀降低使用寿命的问题。实现了烟气经过预处理系统后的露点温度实时监测并显示,对除湿效果动态监控。更根除了全系统校准响应时间长和超误差问题,保证监测数据的实时性和有效性。

除此之外,Nafion干燥管除湿技术在便携式监测仪、VOCs监测等其他领域中也较为广泛的使用,相信在CEMS适应新的环保形势改造中,以Nafion干燥管为核心的GASS-6080将发挥更大的作用。

[参考文献]

[1]HJ 75-2017固定污染源烟气(SO₂、NO_x、颗粒物)排放连续监测技术规范[S],2017。

[2]HJ 76-2017固定污染源烟气(SO₂、NO_x、颗粒物)排放连续监测系统技术要求及检测方法[S],2017。

[3]王强,杨凯,烟气排放连续监测系统(CEMS)监测技术及应用[M].北京:化学工业出版社,2015:115。

[4]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

作者简介:

宋敬虎(1986-),男,河北省沧州市人,汉族,大学本科,中级工程师,研究方向:环保在线监测。