

探究 催化氧化-定电位法 测定高 CO 工况下的二氧化硫含量

吕炎 刘翔 张艳艳 唐世旭 王柳

(万华化学(宁波)有限公司, 浙江省 宁波市 315812)

摘要: 高一氧化碳工况下, 定电位法测定废气中二氧化硫含量时会受到一氧化碳影响, 导致二氧化硫测定结果偏高, 数据出现不实现象, 本文通过实验研究采用霍加拉特催化剂对废气中一氧化碳进行催化氧化, 降低其对二氧化硫的干扰, 从而降低二氧化硫的测定误差。

关键词: 一氧化碳; 霍加拉特; 催化氧化; 二氧化硫

1.背景介绍

造气装置采用克劳斯脱硫工艺对工艺生产过程中产生的酸性气体及其它含 H_2S 气体回收硫的主要方法，其特点是：流程简单、设备少、占地少、投资省、回收硫磺纯度高。但是由于受化学平衡的限制，克劳斯工艺硫回收率为 90-95%，随着人们环保意识的日益增强和环保标准的提高，克劳斯工艺的尾气量已不能满足现行环保标准的要求，降低硫化物排放量和提高硫回收率已迫在眉睫。目前尾气经过高温燃烧，通过吸收塔，在吸收塔内用碱液吸收，达标后排放。

造气装置主要采用煤气化工艺，因此在生产过程中会有大量的一氧化碳生成，但是采用定电位电解法分析二氧化硫时会受到尾气中一氧化碳的干扰，标准HJ 57-2017（固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法）中要求完成一氧化碳对二氧化硫测定的交叉干扰实验，但交叉干扰实验过程需要准确配制相应浓度的一氧化碳标准，因此需要配备相应的配标仪等，这样不仅操作繁琐，而且还需要添加相应的其他辅助设备，本实验想通过消除尾气中一氧化碳的操作，能快速、高效地使用定电位电解法测定高一氧化碳废气中地二氧化硫结果。

2. 二氧化硫测定方法介绍

二氧化硫是目前需要监控的重要的气态污染物之一，常用的分析方法有定电位电解法、紫外吸收光谱法和非分散红外法等。

2.1 定电位电解法

原理	通过样品与电化学传感器中电解液进行氧化还原反应产生电位差，传感器电极间的平衡电位变化差与样品浓度成正比。
优点	1) 现场直读，操作简单； 2) 体积小，重量较轻； 3) 价格较便宜； 4) 有相关标准； 5) 目前使用广泛； 6) 响应时间短。
缺点	1) 传感器有时效期，增加后续成本； 2) 精度较低； 3) 传感器交叉干扰问题，很难从根本上排查解决； 4) 传感器进水、漏液、中毒等问题； 5) 难以进行长时间监测。

2.2 非分散红外法

原理	二氧化硫对红外光区内特征波长光区内具有选择性吸收，根据朗伯—比尔定律定量测定废气中二氧化硫、氮氧化物等的浓度。
优点	1) 使用寿命长，稳定性好，轻便； 2) 检出限低，更适合超低排放； 3) 抗干扰性优于电化学。
缺点	1) 相对预热时间长； 2) 无法直接测量NO ₂ ，需要转换炉转换成NO _x 进行测量； 3) 水分对SO ₂ 和NO _x 测量存在交叉干扰，对于预处理要求严格； 4) 易受温度影响，产生漂移。

2.3 紫外吸收光谱法

原理	二氧化硫对紫外光区内特征波长光区内具有选择性吸收，根据朗伯—比尔定律定量测定废气中二氧化硫、氮氧化物等的浓度。
优点	1) 使用寿命长，稳定性好； 2) 检出限低，更适合超低排放； 3) 与红外相比水分对SO ₂ 和NO _x 测量无交叉干扰； 4) NO ₂ 可以直接测量； 5) 直接同时测量SO ₂ /NO/NO ₂ ； 6) 冷光源，预热时间短； 7) 差分算法，抗干扰。
缺点	1) 相比红外，目前无法测量CO、CO ₂ 。

3. 催化氧化-定电位法测定高 CO 工况下二氧化硫含量的探究

3.1 催化剂介绍

为了保障高一氧化碳工况下二氧化硫测定不受干扰，重点是降低待测气体中的一氧化碳含量，因此查阅大量文献发现，霍加拉特催化剂可以在常温常压下完成对一氧化碳的催化作用。

霍加拉特催化剂是以活性炭为载体，由氧化铜及二氧化锰为主原料生产所得，该催化剂可在常温常压条件下将 CO 转化为 CO₂，它可以吸附结合周围空气中的气态氧，并能够将吸附

的氧活化，而产生催化氧化作用。在 20℃条件下，2500ppm 的一氧化碳可快速实现转化，转化率大于 95%。

3.2 德图 350 介绍

本实验采用德图 350 仪器完成催化氧化-定电位法测定的实验。

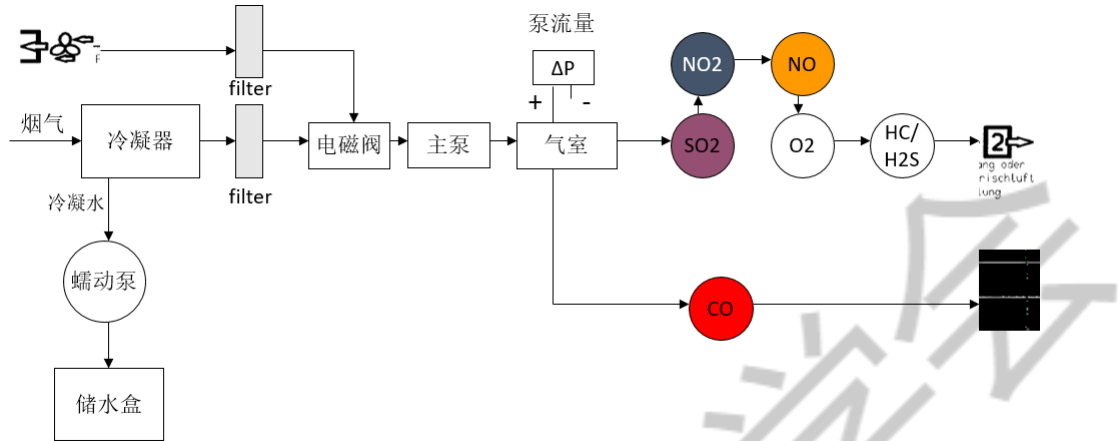


图 1 德图 350 仪器结构简图

德图 350 仪器在测定烟气组分时，采用三级过滤减少粉尘或其他颗粒等进入测量管路，造成管路堵塞影响样品测定过程中的进气量，同时避免颗粒物造成测量探头的损坏；仪器还配备帕尔贴冷凝器，分离尾气中的水分，提高测量稳定性；同时仪器还配备扩展稀释气路，当尾气中组分含量高，超过仪器测定量程时，仪器可实现组分稀释，保障数据的准确性。

3.3 催化氧化-定电位法测定实验

本实验采用霍加拉特试剂作为催化剂，对尾气中一氧化碳进行催化氧化，降低一氧化碳含量后，采用德图350仪器（定电位电解法）进行测定二氧化硫含量。

3.3.1 实验方案实施

采用德图 350 仪器对待测废气进行实测（仪器直接测定），连续测定 10min，记录每分钟的平均值，数据如下：

表 1 尾气中多组分测定数据统计

序号	二氧化硫/ppm	一氧化碳/ppm
1	249	4138
2	259	4021

3	235	3819
4	247	3940
5	261	4321
6	245	4019
7	251	4127
8	237	3529
9	244	4105
10	265	4427

结合以上数据，将尾气通过霍加拉特催化剂后，采用德图 350 仪器进行测定，连续测定 10min，记录每分钟的平均值，数据如下：

表 2 催化氧化后尾气中多组分测定数据统计

序号	二氧化硫/ppm	一氧化碳/ppm
1	151	1130
2	131	1081
3	98	1210
4	116	1154
5	148	1221
6	162	989
7	89	1314
8	107	1017
9	110	1264
10	105	1189

对表 1、2 中数据进行统计分析发现，通过霍加拉特催化氧化后，二氧化硫和一氧化碳的数值均有明显下降，但一氧化碳的转化率约为 70%，完全达不到 95%以上，同时 CEMS 系统显示，二氧化硫数值在 10mg/m³ 以下波动，与实验测定数据差距较大，因此推测二氧化硫数值的降低可能受到其他因素干扰，二氧化硫可能转化为其他物质，如三氧化硫等。而且尾气中含湿量约为 6%，在使用催化剂时，催化剂可能会吸收尾气中水分，造成催化剂效率下降，后续实验中需要采取措施降低含湿量，提高催化剂的效率。

通过查阅资料发现，二氧化硫转化为三氧化硫需要具备高温、高压、一定氧含量及催化剂（V₂O₅, CuO, MnO₂ 等）等条件下，结合现场实际工况，尾气中含有 4%左右的烟气，而且烟气温度可达到 100℃左右，加上霍加拉特催化剂中组分即为氧化铜和氧化锰，因此本实验中二氧化硫含量的降低，完全有可能是转化为了三氧化硫，因此后面实验需要控制进入催化剂时的烟气温度。

3.3.2 实验优化探究

结合上述实验数据，对实验进行优化，要控制通过催化剂的烟气温度和含湿量，需要对烟气进行预处理，因此本次实验采用 ZR-D05G 型烟气预处理器对烟气处理后（仪器通过设定温度，降低烟气温度，使烟气中水汽冷凝），再进入催化剂系统，降低温度及湿度干扰，同时采用紫外吸收光谱法进行比对参照，测定数据如下：

表 3 实验优化后测定数据统计

序号	二氧化硫/ppm (定电位法)	二氧化硫/mg/m ³ (紫外法)	一氧化碳/ppm (催化氧化后)
1	54	2	512
2	51	1	485
3	47	2	527
4	58	0	471
5	61	1	448
6	50	0	529
7	45	1	618

8	49	4	504
9	51	1	428
10	49	1	466

上述实验数据显示，在改变烟气温度和湿度后，二氧化硫的测定数值进一步下降，同时消除二氧化硫转变为三氧化硫的情况，但该实验数据与紫外法测得数据差距仍就巨大，两种测定方法数据无法比对成功，也说明该实验采用催化氧化-定电位法测定二氧化硫的实验方案是无效的，实验不成功。

4.实验总结

- (1)本实验采用催化氧化-定电位法测定高 CO 工况下的二氧化硫尾气的实验不能成立，催化剂不能完全消除一氧化碳对二氧化硫的干扰。
- (2)霍加拉特催化剂在常温下催化效果可达 95%以上，但在高温条件下时，催化剂可能会使二氧化硫转化为三氧化硫，造成测定结果降低；采用烟气预处理设备降低烟气温度后，在低温条件，霍加拉特催化剂的催化效果无法得到完全保障，不能避免一氧化碳对于二氧化硫的测定干扰。
- (3)本实验采用霍加拉特催化氧化-定电位法测定高 CO 工况下的二氧化硫实验是失败的，后续可以继续寻找对一氧化碳催化效果更佳的催化剂进行实验探究。

参考文献

- [1] HJ/T 57-2000 固定污染源排气中二氧化硫的测定定电位电解法.
- [2] HJ 57-2017 固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法.
- [3] HJ 629-2011 固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法.
- [4] HJ 1131-2020 固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式紫外吸收法.