

# 烟气监测干扰揭秘：VOCs与氨逃逸的精准破解方案

## 一、挥发性有机物（VOCs）对紫外法NOx监测的干扰与解决方案

### 1. 问题背景

在焦化厂、垃圾焚烧厂、生物质锅炉等工业场景中，固定污染源气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>）监测系统采用紫外法时，常因现场存在高浓度有机物导致NO测量值失真。其核心矛盾在于：NO特征吸收波段（200-235 nm，依据HJ 1132-2020）与挥发性有机物（VOCs）的吸收光谱存在显著重叠，且有机物在重叠波段的光吸收强度普遍高于NO。

### 2. 干扰机理分析

#### 2.1 NO吸收特性

- 紫外特征吸收带：200-235 nm
- 主要监测对象：紫外法NO<sub>x</sub>监测系统的关键检测目标

#### 2.2 有机物干扰特性

- 典型干扰物：苯系物（苯 250 nm）、含硫/氮有机物（甲硫醇、苯胺等）
- 吸收范围：200-300 nm紫外区域存在强吸收峰
- 干扰特征：在200-235 nm波段与NO产生光谱重叠，且吸光系数普遍高于NO

### 3. 典型应用场景

主要影响行业包括：焦化厂、废矿回收、轮胎/塑料回收处理、垃圾焚烧发电、糖醛化工厂、生物质燃料锅炉、重油/焦炭燃烧装置等。

### 4. 针对性解决方案

根据污染物特性采取分级处理：

干扰类型	处理方案	技术原理
气态有机物	加装除烃装置	高温催化分解烃类化合物
焦油等粘性物质	配置加热型采样探头（120-160°C）	防止焦油冷凝堵塞，拦截颗粒物同时维持气路通畅
	前置耐高温滤芯（陶瓷/金属烧结）	

### 5. 技术优化方向

建议监测系统配置光谱分辨率优于1 nm的紫外分光光度计，结合差分吸收光谱技术（DOAS）进行特征光谱分离，通过建立有机物干扰数据库实施动态光谱校正，可提升

复杂工况下的监测准确性。对于特定行业（如焦化厂），推荐开展现场干扰物质谱分析，建立定制化补偿算法。

**专业补充：**根据《固定污染源烟气（SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物）排放连续监测技术规范》（HJ 75-2017）及《固定污染源废气 氮氧化物的测定 紫外吸收法》（HJ 1132-2020），在VOCs干扰严重的工况下，应采用光谱分辨力更高的分析仪，并结合化学计量学方法进行光谱干扰校正，确保监测数据的准确性。

## 二、氨逃逸对CEMS系统的干扰与高温固态填料除氨技术应用

### 1. 氨逃逸的政策要求及对CEMS的影响

水泥行业氨气化物的脱除普遍采用SNCR技术，需要避免SNCR脱硝过程中脱硝剂的过度使用。GB 4915—2013《水泥工业大气污染物排放标准》中水泥窑尾排放限值要求氨逃逸 $\leq 10 \text{ mg/m}^3$ 。河北、河南、安徽等地相继出台地方排放标准：NO<sub>x</sub>的排放浓度限值基本都小于 $100 \text{ mg/m}^3$ ，氨逃逸要求 $\leq 8 \text{ mg/m}^3$ 。

单独SNCR技术无法满足NO<sub>x</sub>的超低排放要求，SNCR后再加SCR成为主流的治理技术。2020年6月，生态环境部颁布《重污染天气重点行业应急减排措施制定技术指南（2020年修订版）》（环办大气函[2020]340号），将水泥企业分成A、B、C三个绩效等级，A级PM、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>排放浓度分别不高于 $10 \text{ mg/m}^3$ 、 $35 \text{ mg/m}^3$ 、 $50 \text{ mg/m}^3$ ，氨逃逸 $\leq 5 \text{ mg/m}^3$ 。

氨逃逸除了造成环境污染之外，还会给在线烟气监测系统（CEMS）造成诸多问题：

- **SO<sub>2</sub>监测数据偏低或为"0"：**  
逃逸氨进入CEMS系统后，当存在冷点时（即冷凝水析出）氨溶于水，并和SO<sub>2</sub>反应生成铵盐，导致监测数据偏低或为"0"。
- **全CEMS系统通SO<sub>2</sub>标气不达标：**  
如果CEMS系统内存在铵盐结晶，其会吸附SO<sub>2</sub>标气，导致T90时间和示值误差超标。
- **SO<sub>2</sub>、NO监测数据波动且不稳定：**  
逃逸氨会干扰烟气分析仪，同时生成的铵盐结晶会在一定条件下分解成SO<sub>2</sub>和NH<sub>3</sub>，造成SO<sub>2</sub>监测值的波动。
- **CEMS运维频率高，耗材容易损坏：**  
分析仪气室容易发生腐蚀等。

### 2. CEMS问题实例分析

某水泥厂现拥有两条2000 t/d熟料生产线，采取的治理工艺为SNCR+热生料高效脱硫+分级燃烧+喷氨精准控制+高效覆膜袋式除尘+低氮燃烧，目前正在上SCR。采用的CEMS分析仪为紫外差分DOAS。

#### 2.1 出现的问题

2022年1月发现2#窑尾排口CEMS存在以下问题：①SO<sub>2</sub>监测值长期为0；②在探头滤芯、探头和伴热管连接的裸管处、冷凝器冷腔中发现了大量坚硬的浅黄色结晶盐，易溶于水；③在采用频繁校准及频繁清洗采样管去除伴热管和冷凝器内水和结晶盐后，全程

通标气可以达标，但在清洗完最多一天以后，进行全程通标气测试，测试结果无法满足规范要求。

项目	SO <sub>2</sub> (128.7 mg/m <sup>3</sup> )	SO <sub>2</sub> (77.8 mg/m <sup>3</sup> )	SO <sub>2</sub> (41 mg/m <sup>3</sup> )
全程标定响应时间/s	>200	>200	>200
200 s时SO <sub>2</sub> 读数/(mg/Nm <sup>3</sup> )	90	43	10
全系统误差/%F.S.	-25.8	-23.2	-20.6

注：分析仪的SO<sub>2</sub>量程为0~150 mg/m<sup>3</sup>。

## 2.2 手工实验室测试

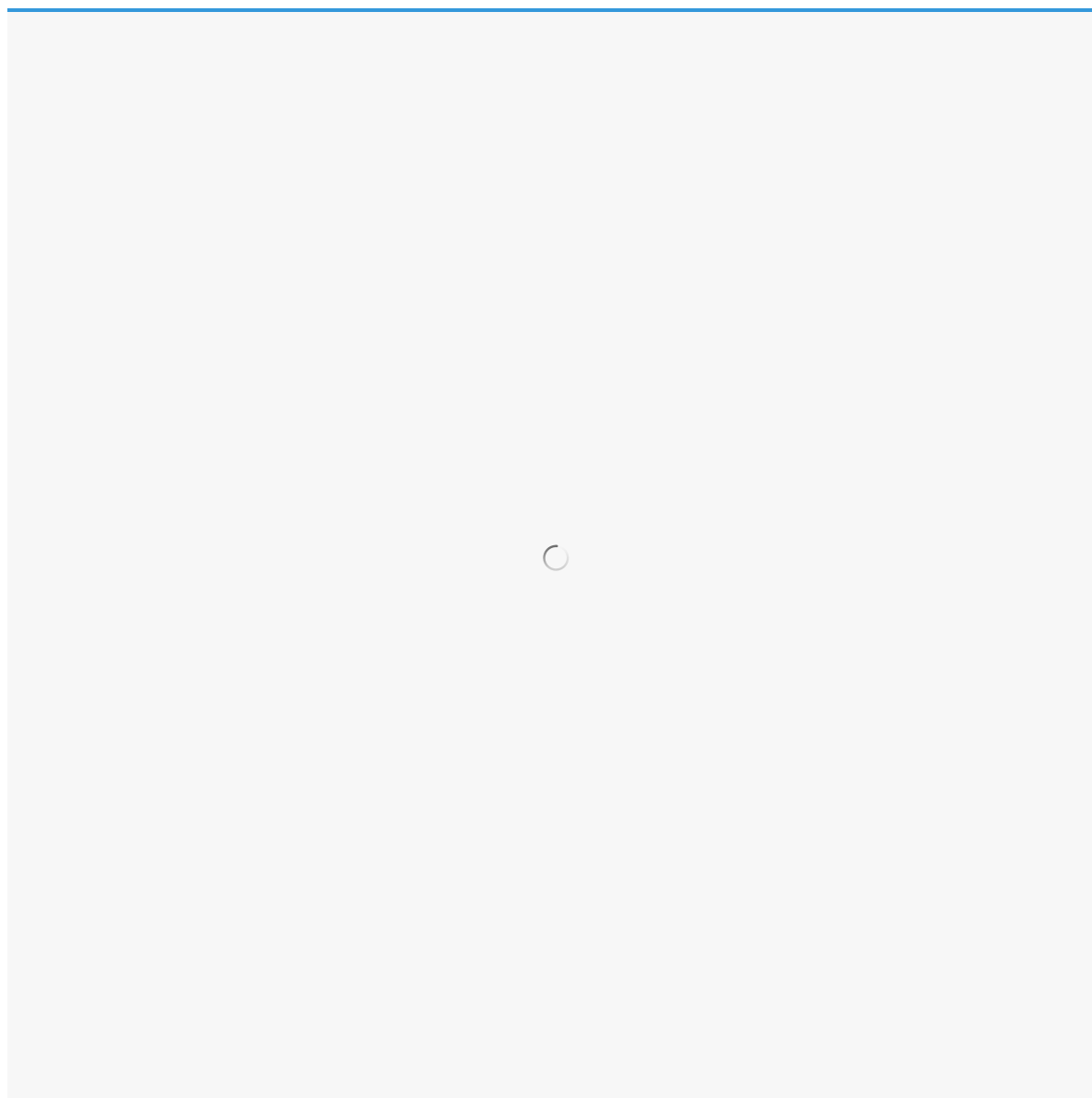


图1 浅黄色结晶物（硫酸铵类结晶）

图1：从CEMS系统中取出的浅黄色结晶物，主要为硫酸铵和硫酸氢铵

样品名称	pH	电导率/( $\mu$ S/cm)	氨氮浓度	备注
------	----	-------------------	------	----

样品名称	pH	电导率/( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	氨氮浓度	备注
浅黄色结晶固体	-	-	123 mg/g	主要为硫酸铵类结晶物
冷腔排出的冷凝水	2.9	637	31.3 mg/L	溶液透明，主要是铵根离子

## 2.3 便携式氨分析测试

表3 便携式氨表测试结果

项目	生料磨开	生料磨关	备注
氨逃逸浓度/( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	22	153	生料磨开后， $\text{SO}_2$ 和 $\text{NH}_3$ 监测浓度均降低
烟气湿度/%	10.3	9.9	生料磨开关对烟气湿度影响不大

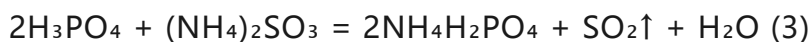
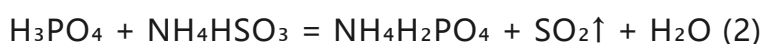
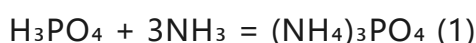
注：结果为测试1h后的小时均值。

## 3. 除氨技术对比分析

### 3.1 除氨机理

由抽气泵抽入CEMS中的原烟气如果存在逃逸氨、 $\text{SO}_2$ 和水（冷凝水或气态水），会生成 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 及 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等。发生了脱硫治理设施之外的，在CEMS中进行的一次脱硫，从而导致 $\text{SO}_2$ 监测数据偏低，或长时间显示为"0"。

目前应用在冷干直抽法CEMS的除氨技术有探头处滴加液态磷酸法和高温固态填料除氨法两种。两种技术除氨机理一致，在磷酸过量的条件下，会发生以下反应，生成 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ （磷酸二氢铵），同时存在少量过量磷酸。



### 3.2 探头处滴加磷酸法

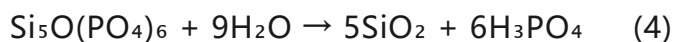
在冷干直抽法CEMS应用于超低排放之初，在二级冷凝器除湿装置的第一级冷腔前滴加液体磷酸是常用的避免低浓度 $\text{SO}_2$ （ $0\sim 50 \text{ mg}/\text{m}^3$ ）在冷凝水中溶解损失的工程应用技术。

该方法存在的问题：

- 磷酸溶液在北方寒冷地区易结冰，加热后会产生酸雾
- 需要定期配制酸性溶液，磷酸为8类腐蚀化学品，废液处理复杂
- 会改变烟气含湿率，影响在线湿度仪测量
- 铵盐结晶位置不可控，可能发生在伴热管、流量计、抽气泵等处
- 脉冲式加药导致 $\text{SO}_2$ 监测值呈锯齿状波动

### 3.3 高温固态填料除氨法

将膨润土、正磷酸硅、焦磷酸硅等按比例混合，经过一次高温焙烧后在磷酸溶液中充分浸泡，然后再经过一次低温焙烧，得到一种磷酸硅固态除氨剂。其比表面积约3.050 m<sup>2</sup>/g，吸附孔总体积约0.015 cm<sup>3</sup>/g，吸附平均孔径约19.830 nm，微孔总体积约0.001 cm<sup>3</sup>/g。



该固态聚合物首先会和烟气中的气态水发生反应生成磷酸，然后磷酸与氨气反应生成磷酸铵盐。该反应具有选择性，不会影响烟气中其他待测酸性气体SO<sub>2</sub>、NO和O<sub>2</sub>等的浓度，也不会影响尾气的湿度。

### 高温固态填料除氨技术特点：

- 高温除氨填料为非危险品，使用方便、简单
- 可以加热，适合北方寒冷环境
- 铵盐结晶反应定点发生在除氨器内，通过定期更换除氨器就可以将铵盐结晶物移出CEMS系统
- 对烟气湿度没有影响，不会吸附SO<sub>2</sub>、NO和O<sub>2</sub>

### 3.4 两种技术的比较

表4 实验室内测试结果

检测项目	测试组分	前端测试结果	后端测试结果	备注
除氨效果	NH <sub>3</sub>	177.5 μmol/mol	3.4 μmol/mol	98.08%去除率
目标气体损失	SO <sub>2</sub>	8.32 μmol/mol	8.28 μmol/mol	-0.48%损失率
	NO	11.69 μmol/mol	11.64 μmol/mol	-0.43%损失率
	O <sub>2</sub>	6.25%	6.22%	-0.03%绝对误差
湿度	N <sub>2</sub>	11.402%~11.415%	10.947%~10.952%	-0.477%绝对误差

## 4. 应用方案及效果

### 4.1 方案确定及安装

经过现场勘查并在探头原位准备好电源、压缩空气和信号线后，除氨、除湿双系统安装时间仅4h，应用之前对CEMS系统进行清洗，开机后系统运行正常，示处理后烟气露点为-19.5℃。

### 4.2 应用效果

表5 使用一周后高、中、低浓度SO<sub>2</sub>标气通全程测试结果

SO <sub>2</sub> 标气浓度/(mg/m <sup>3</sup> )	全程标定T <sub>90</sub> 响应时间/s	200 s时SO <sub>2</sub> 读数/(mg/m <sup>3</sup> )	绝对误差/(mg/m <sup>3</sup> )	全系统误差/% F.S.
128.7	62	129.0	+0.3	+0.2
77.8	65	79.1	+1.3	+0.9

SO <sub>2</sub> 标气浓度/(mg/m <sup>3</sup> )	全程标定T <sub>90</sub> 响应时间/s	200 s时SO <sub>2</sub> 读数/(mg/m <sup>3</sup> )	绝对误差/(mg/m <sup>3</sup> )	全系统误差/% F.S.
41.3	60	41.7	+0.4	+0.3

表6 7月中旬高、中、低浓度SO<sub>2</sub>标气通全程测试结果

SO <sub>2</sub> 标气浓度/(mg/m <sup>3</sup> )	全程标定T <sub>90</sub> 响应时间/s	200 s时SO <sub>2</sub> 读数/(mg/Nm <sup>3</sup> )	绝对误差/(mg/Nm <sup>3</sup> )	全系统误差/% F.S.
125.0	66	126.1	+1.1	+0.7
75.7	69	76.9	+1.2	+0.8
40.2	72	41.0	+0.8	+0.5

本次测试说明该系统只要定期、准时更换除氨柱，基本就可以保证CEMS全系统通高、中、低浓度标气的T90示值误差和响应时间达标。建议除氨柱后期由原厂提供，使用后可以统一进行危废处理。

## 5. 建议与讨论

经过5个月的应用，总体认为前置除氨装置的除氨效果良好，运行稳定。但仍存在以下疑问：

1. NO<sub>x</sub>的治理对水泥行业非常重要，但是合理的排放控制标准，结合有效治理措施也是非常重要的，测试过在同样的治理设施运行情况下，为了降低NO<sub>x</sub>增加NH<sub>3</sub>的投加量，虽然降低了10~20 mg/m<sup>3</sup>的NO<sub>x</sub>，但是增加了NH<sub>3</sub>的排放浓度，是否是得不偿失？
2. 关于NO<sub>2</sub>直测和氮氧化物转换效率问题。原来采用的是氮氧化物转换器，但是即使更换了新的催化剂，仍然很难达到95%的转换效率。为此只能更换了NO<sub>2</sub>直读的分析仪，但是监测下来，NO<sub>2</sub>的测试值基本都是≤2 mg/m<sup>3</sup>，可以认为是未检出。在存在氨逃逸的还原氛围下，坚持NO<sub>2</sub>通全程且需满足HJ 75-2017的T90≤200 s，示值误差≤±2.5%F.S.，并因此来处理排污企业，是否合理？

## 6. 结论

1. 随着水泥行业超低排放升级改造的逐步推进，对NO<sub>x</sub>的排放限值越来越低，按照目前的SNCR治理技术，氨逃逸指标很难控制。氨逃逸对空气污染影响较大，可直接贡献PM<sub>2.5</sub>，同时会对CEMS造成非常大的影响，会造成SO<sub>2</sub>监测数据偏低或为"0"，通全程T90响应时间和示值误差超标，给水泥厂窑尾烟气CEMS带来了潜在的违规风险。
2. 确定了是逃逸氨造成的CEMS问题，并确定了使用高温固态填料除氨技术。
3. 采用了前置除氨和前置除湿预处理双系统，通过了SO<sub>2</sub>高、中、低标气CEMS通全程测试，其除氨效果优良，运行稳定，在定期更换除氨柱的基础上保证了CEMS全程通标满足T90响应时间和示值误差的规范要求，获得了良好的应用效果，保证了该水泥厂在线监测方面的"真、准、全"，企业可以自证清白。

## 三、专业补充与完善

## 1. VOCs干扰的补充解决方案

根据《固定污染源烟气（SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物）排放连续监测技术规范》（HJ 75-2017）和相关研究，针对VOCs干扰还可采取以下措施：

- **多波长测量技术：**  
采用多个特征波长同时测量，通过算法分离NO和VOCs的吸收信号。
- **气相色谱预处理：**  
对于VOCs浓度极高的场合，可考虑采用气相色谱预处理系统分离VOCs后再进行NO<sub>x</sub>测量。
- **傅里叶变换红外光谱（FTIR）：**  
作为紫外法的补充，FTIR可同时测量多种气体成分，避免光谱重叠干扰。

## 2. 氨逃逸监测技术补充

根据《固定污染源废气 氨的测定 靛酚蓝分光光度法》（HJ 533-2009）和《固定污染源废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ 533-2009替代方法），除了TDLAS技术外，还可采用：

- **化学发光法（CLD）：**  
氨转化炉将NH<sub>3</sub>转化为NO后测量，适合低浓度氨测量。
- **离子色谱法：**  
采集烟气样品后实验室分析，准确度高但非连续监测。
- **激光光谱技术：**  
如可调谐二极管激光吸收光谱（TDLAS）、腔衰荡光谱（CRDS）等，具有高灵敏度和选择性。

## 3. CEMS质量保证与质量控制

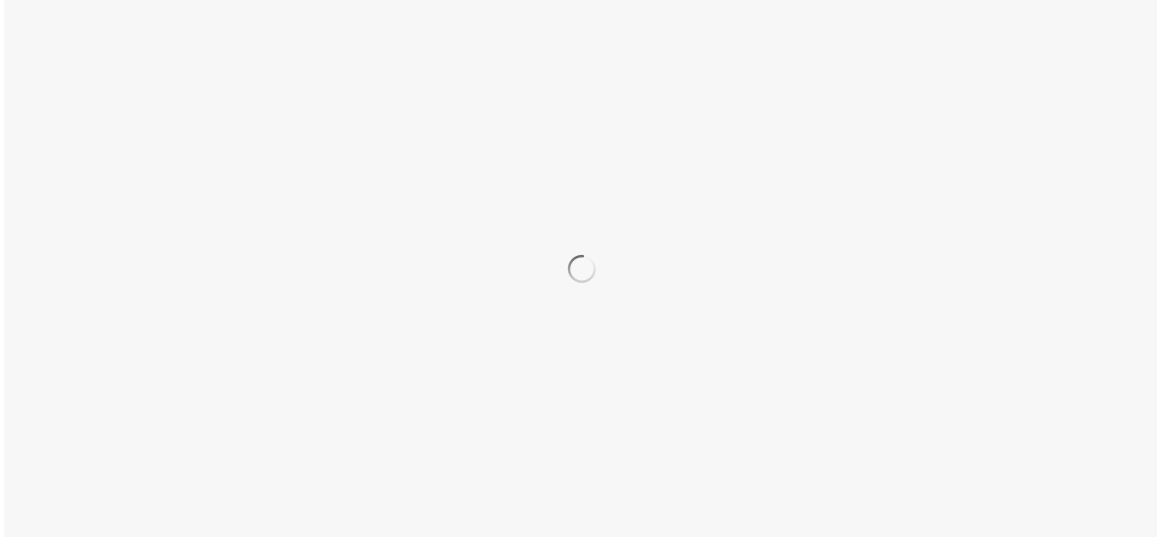
根据《固定污染源烟气（SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物）排放连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ 76-2017），CEMS系统应：

- 定期进行零点、跨度校准，至少每3个月一次
- 每6个月进行一次全系统标定
- 建立完善的运维记录和质量控制档案
- 配备备用仪器或关键部件，确保监测连续性

## 参考文献

1. HJ 75-2017 《固定污染源烟气（SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物）排放连续监测技术规范》
2. HJ 76-2017 《固定污染源烟气（SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物）排放连续监测系统技术要求及检测方法》
3. HJ 1132-2020 《固定污染源废气 氮氧化物的测定 紫外吸收法》
4. GB 4915-2013 《水泥工业大气污染物排放标准》
5. HJ 533-2009 《固定污染源废气 氨的测定 靛酚蓝分光光度法》
6. 《重污染天气重点行业应急减排措施制定技术指南（2020年修订版）》（环办大气函[2020]340号）
7. DB 13/T 2716.3-2018 《污染源远程执法抽查系统技术规范 第三部分“废气”》（河北省地方标准）
8. 生态环境部，《烟气连续监测系统（CEMS）运行维护技术指南》，2021年

9. 中国环境监测总站, 《固定污染源烟气排放连续监测系统常见问题及解决方案》, 2022年



声明: 本号对转载、分享、陈述、观点保持中立, 目的在于传递更多信息, 版权归原作者所有。如涉及作品版权问题, 请与本公众号后台联系, 我们将尽快删除! 已申明原创之作品, 转载需申请并获本号授权!