

使用电化学传感器的烟气分析仪 在工业排放测量领域的应用



作者:

物理学硕士. Peter Ziegler - 电化学测量技术

学士 (FH) Andreas Reinauer - 通用仪器

简介：对工业烟气进行气体分析的原因

在几乎所有的工业领域中，要确保经济且安全的过程管理，气体分析（即确定气体组成的测量技术）是不可或缺的工具。重点在于燃烧过程，虽然这是一个通用术语，但其中包含了大量不同的过程。图1对燃烧过程进行了分段显示，（左侧）开始燃料和燃烧空气进入燃烧室，经过实际燃烧和由其驱动的不同过程，到废气清洁和最终的排放测试阶段。

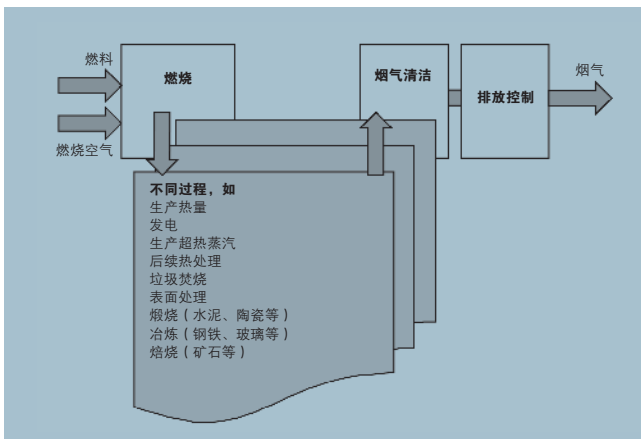


图1：燃烧过程的分类和阶段

在这个过程的所有层面上，气体分析都能提供关于燃烧和废气成分方面的信息，从而确保设备经济安全地运行，并符合法律规定，对于生产质量和效率也至关重要。

气体分析仪器在对工业燃烧气体的分析中有着广泛的应用，不仅仅局限于单纯的排放监测的部分。虽然略有重叠，大致可以区分为如下几个应用领域：

1. 常规检查时的设置与维修工作，如设备维护后，工艺过程不稳定时进行错误检测，官方测量前的准备工作，后期维护等等。

2. 优化燃烧：在燃料、燃烧空气、燃烧器阶段以及在燃烧腔室内进行过程测量，旨在节约燃料、提升效率并延长设备的使用寿命。
3. 工艺监测：在煅烧、焙烧、表面处理等工艺过程中监测燃烧室、特定燃烧室或窑炉的气氛。
4. 过程和排放监测，用于检测烟气净化设备是否正常运行。
5. 排放监测：用于测量尾端烟气或烟囱中的污染物是否符合相关法律法规。



图 2：testo 350 对发动机的烟气组分进行测量



图 3：testo 350 烟气分析仪

使用燃烧热

通常来说，燃烧设备是燃烧固体、液体或气体燃料产生热能的设备。在家庭中燃烧设备主要用于生产热量。而在工业领域，应用则不尽相同。

- 供暖（供暖设备和楼宇供暖系统）
- 发电
- 生成蒸汽或热水，（如用于工艺设备）
- 生产某些特定的材料（如水泥、玻璃或陶瓷工业）
- 金属加工件的表面处理
- 垃圾或回收材料的焚烧等

废气/烟气及其组成

燃烧是将燃料中的原始化学能量通过氧化过程转换为二次热能的过程，在这个过程中，燃烧温度可能达到1000 °C 或者更高。所需的氧气作为助燃空气的一部分供给燃烧过程。除了主产物 - 热量之外，燃烧还会生产一定的副产物 - 废气。废气也被称为烟气，包含了燃料与燃烧空气的反应物质以及一些残留物质，首先是灰尘、硫化物、氮氧化物和一氧化碳。燃料是煤时，烟气中会包含 HCl 和 HF；在燃烧回收材料时，烟气的组分物质除了HCl和HF外，还有各种碳氢化合物和重金属等物质。

因此，工业燃烧设备通常需要配备复杂的烟气清洁辅助装置，如粉尘过滤器和各种烟气洗涤器等。他们可以在很大程度上去除原始烟气中的污染物。原始烟气是指燃烧之后的初始状态的烟气。洁净烟气是指经过净化之后排放到大气中的烟气。环境保护框架对于纯净烟气中可以包含的气体污染物，如粉尘、硫化物、氮氧化物和一氧化碳的排放限值有着严格的规定。

在德国，联邦排放控制法案（BImSchV）的第13条和第17条，以及洁净空气技术指导（TA Luft）中都对相关的要求进行了阐述。

其中，关于烟气组分的解释如下。

废气/烟气及其组成

氮气 (N₂)

氮气是空气的主要成分（含量79 Vol. %）。这种无色，无嗅无味的气体作为助燃空气的一部分供给于燃烧，但并不直接参与燃烧过程。它作为一种填充物质以及热量的媒介被排放回大气中。然而，燃烧空气中的少量氮气与燃料所释放的氮在某种程度上一同促成了有毒的氮氧化物的形成。

二氧化碳 (CO₂)

二氧化碳是一种无色，略带酸味的气体。所有的燃烧过程包括呼吸，都会产生二氧化碳。它的特点是可以过滤热辐射，因此它是温室效应的主要成因。环境空气的CO₂浓度仅为0.03%，在中国，工作场所可允许的CO₂浓度限值为0.1%。一旦浓度超过15%，人将立即失去知觉。

水蒸汽 (湿度)

燃料中所含的氢会与氧气反应形成水（H₂O）。这些水分，还有燃料及助燃空气中的水分一起，成为如烟湿度（烟温较高时）或冷凝水（烟温较低时）。

氧气 (O₂)

未被燃烧过程消耗的多余部分氧气会成为烟气的一部分，用于计算燃烧效率。O₂还可作为参考值，确定其他燃烧参数。

一氧化碳 (CO)

一氧化碳是一种无色无味的有毒气体。主要由化石燃料（窑炉）和机动车燃料（机动车）以及其他含碳的物质不完全燃烧而形成。在空气流动的开阔处吸入CO对人体没有太大危害，因为它会和空气中的氧气快速反应形成CO₂。但当呼吸空气中的CO浓度超过700 ppm，就会变得非常危险，仅需几个小时即可导致死亡。中国工作场所的CO限值为8ppm。

氮氧化物 (NO、NO₂, 分子式 NO_x)

在燃烧过程中，燃料中的氮以及高温时候燃烧空气中的氮会有一部分氧气发生反应，形成NO（燃料NO和热NO）。这部分NO会与炉膛内的氧气或之后大气中的氧气反应形成有毒的二氧化氮（NO₂）。两种气体都有毒性！NO₂尤为危险，可毒害人的肺部，并在阳光作用下形成臭氧。人类使用大量的技术，如选择性催化反应过程，用于除去烟气中的NO_x。此外，还有一些特殊的措施（如分段气体供应法），用以减少燃烧过程中NO的形成。

二氧化硫 (SO₂)

二氧化硫是一种无色，带有刺激性气味的有毒气体。燃料中或多或少含有硫，这些硫氧化形成二氧化硫（中国为0.175 ppm）。遇水汽或冷凝水生成亚硫酸（H₂SO₃）和硫酸（H₂SO₄），会对植被以及建筑造成各种破坏。使用脱硫清洗技术去除烟气中的硫化物。

硫化氢 (H₂S)

硫化氢是一种有毒，在极低浓度（约2.5 µg/m³）时即可散发强烈臭味的气体。它是石油和天然气的一种天然成分，因此会出现在炼油厂、天然气处理工厂，也会出现在制革厂、农业企业和汽车催化转化中的不完全燃烧之后。可使用多种方法去除烟气中的H₂S，如燃烧以形成SO₂，大规模处理时，可使用元素吸收法。

燃料的形式与组成

固体燃料 (煤炭、泥炭、木材) 主要含有碳 (C)、氢 (H_2)、氧 (O_2) 和少量的硫 (S)、氮 (N_2) 和水 (H_2O)，在填充床、流化床和尘埃颗粒云中进行燃烧。

液态燃料一方面来源于原油及其加工品，区别于超轻 (EL)，轻 (L)、中等 (M) 和重 (H) 加热油，另一方面来自生物燃料。

(植物油、生物柴油、生物乙醇)，主要用作车辆的生物燃料。液体燃料与燃烧空气一起通过燃烧器以雾状形式引入燃烧室。

气体燃料是可燃 (CO 、 H_2 和碳氢化合物) 和不可燃气体的混合物。今天，我们经常使用的天然气，其主要成分是碳氢化合物甲烷 (CH_4)。气体燃料进入燃烧器时已与燃烧空气混合。

气体分析仪及测量原理

烟气分析仪生产厂家众多，设计各异。测量原理也不尽相同。每台烟气分析仪的心脏都是特定物质的传感器或传感器系统。它们的功能基于物理、化学或电学原理，如吸收、透射、电离、热调或顺磁或电化学属性。

传感器对测量参数“气体浓度”的变化做出反应，使其性质发生相应的变化 (例如增加光吸收或降低电导率)，从而可以形成测量信号。

就设计而言，主要区分：

- 移动式的、轻巧、便携的分析仪，用于在多个测量点进行快速测量
- 在线式的分析仪，固定安装在设备上，用于连续性的长期测量 (几个月或数年)

介于二者中间的

- 直接在工艺流程中测量的分析仪
- 从工艺流程中提取样本并加以处理的分析仪

德图的科研技术使得便携式的测量仪器与在线式的固定测量可以结合在一起：如 testo 350 分析仪，轻便易携带，同样适用于长达几周的长期测量。

电化学传感器在Testo气体测量仪器中的使用

德图进入全球烟气测量仪器和便携式测量技术市场已20余年。凭借其遍布全球的销售和客户服务网络，德图深入了解各种客户的需求和愿望，从而持续改进其所使用的传感器。

电化学传感器技术结合了许多优点。举例来说：

- 设计小巧，常见的圆柱形的电化学传感器的尺寸仅为：直径29 mm，高度25 mm，因此体积仅为16.5 cm³
- 功耗很低，通常为0.3 mW (3 V * 100 pA)
- 零点稳定，通常为1 - 2 ppm
- 线性很好，允许进行单点校准和调整
- 良好的测量精度

因此，很多烟气测量仪器的生产厂家都是用电化学技术的传感器。

Testo气体测量仪器的大部分参数也都电化学传感器，如O₂、NO、NO₂ 或CO。德图仪器的气体传感器性能表现良好，主要得益于几个重要的特性，我们将在后续详细进行讲解。

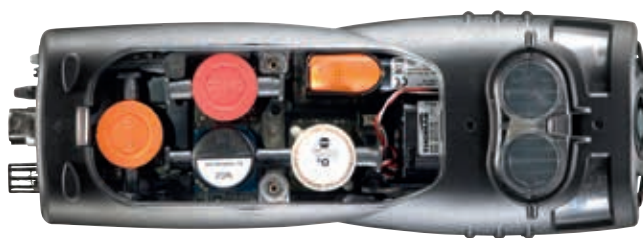


图 5：testo 340 的电化学传感器

电化学气体传感器的工作原理

我们将使用测量参数为一氧化碳的三电极传感器作为典型示例来说明电化学气体传感器的功能原理。图6显示了传感器组件和过程。

一氧化碳（CO）分子通过透气隔膜到达传感器的工作电极。在那里发生化学反应，形成的H⁺正离子在含水电解质中迁移到反向电极。在反向电极上，第二次化学反应在新鲜空气带来的氧气的协助下发生。第二次反应引发电流，流入外部电路中。此电流可以作为一氧化碳浓度的度量而被估算。第三个电极为参考电极，用于稳定传感器信号。

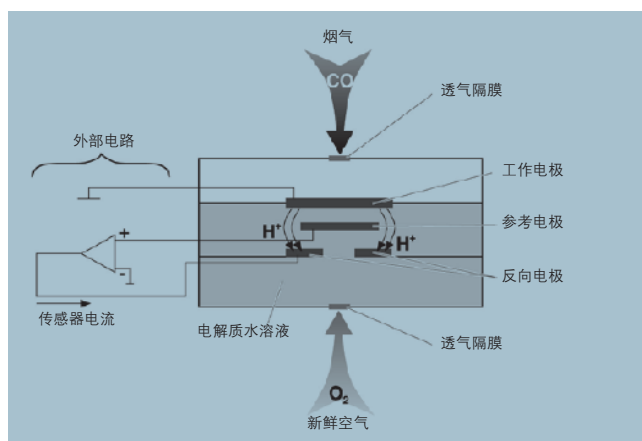


图 6：电化学三电极传感器的功能图

Testo 测量技术的设计特性

德图的独特设计是基于已验证的电化学传感器技术，为了满足客户更高的使用要求上，该设计得到了进一步开发和改进。

与市面上所有其他的电化学气体传感器相比，Testo的设计特点在于：具有连接端口，可以轻松集成到仪器的气路中。Testo仪器中的气路由插入传感器端口的软管组件形成。客户因而可以非常轻松地更换传感器，即使在测量现场也是如此。这样做大大缩短了停机时间，无需将测量仪器送到制造商或服务中心进行更换。

由于气路直接通过而不是绕过传感器，因此它们的高度（包括气路）都会低于其他规格相似的市售传感器，这对测量仪器的尺寸有积极影响。

每个Testo传感器的电路板都永久固定在传感器上。该电路板具有标准化的插入式连接，形成与仪器的机电接口。独立于传感器设置的其他细节，例如测量线的数量和位置，该接口在整个系列中始终保持相同，简化了传感器的操作。传感器电路板包含一个存储组件，即所谓的EEPROM。所有传感器专用的信息都被存储在EEPROM中，例如，传感器标识符、补偿、调整和校准数据，还有用于计算测量值显示的辅助参数。除此之外，可允许的最大气体浓度值也被存储在EEPROM中，在其帮助下，可保护传感器以防过载。操作期间可能发生的任何错误通知也会保存在EEPROM中。直接将传感器安装到德图测量仪器中时，所有信息都立即可用，启动平稳。对传感器的参数化，如输入补偿系数等，都是完全不需要的。用户可以直接安装备用和升级传感器，没有任何问题，无需任何工具。不需要将德图烟气测量仪器送至客户服务中心去更换传感器，客户可以独立完成，即插即用。

Testo 专用传感器具有标准化的数字信号输出

由于集成到传感器的开关电路板中，而传感器和传感器各不相同，并且得益于从传感器传递到测量仪器的数字化输出信号的标准，任何传感器类型都可以在仪器的任何插槽中使用。

这意味着，在具有新鲜空气稀释槽的仪器中，如testo 350，根据测量应用和气体浓度的不同，可在此特殊插槽上使用不同的传感器类型，防止受到高浓度气体的损害。改装升级很容易进行，仪器在接通和启动时会识别传感器的顺序改变。

根据运行时间和累计负载，仪器会自动计算客户或德图客户服务部门进行重新校准和检查过滤器的时间间隔，并以清晰的交通信号灯的形式进行指示。

另一个重要的特性是电路板上的温度传感器，它用于测量每个传感器的准确温度，并补偿温度对传感器的影响。

与商用气体传感器相比，德图专用系列产品的另一个优点是可以解决交叉敏感。交叉敏感性是一个专业术语，用于描述传感器或测量仪器对除待测量的参数之外的其他参数的灵敏度。与大多数气体传感器技术一样，电化学气体传感器也具有交叉敏感性。

一部分传感器类型的可以通过集成过滤器来过滤交叉气体。如果无法实现这一点，则执行计算的交叉气体补偿，即交叉气体产生的信号的补偿。关于内置过滤器，德图的专用传感器具有极佳的使用寿命，且部分产品可以只更换过滤器，而不是整个传感器。完整的传感器价格较高，而单个过滤器则成本较低，节约费用。



图 7：电化学气体传感器，带交叉气体过滤器

为了确保Testo专用传感器获得尽可能准确的测量结果，需要付出很大的努力进行大量的计算，从而降低交叉干扰。一方面，这和原厂补偿设置相关，需要通过测试气体逐一调节，从而准确地设置补偿系数。另一方面，Testo使用自己开发的算法，考虑并补偿气体浓度和温度依赖性。

针对特殊应用的特殊解决方案

Testo烟气测量仪器的应用范围非常广泛。诀窍在于开发出适于所有应用的气体传感器。

这些通常涉及燃烧设备的调整和监测。需要测量的气体主要是氧气、一氧化碳和一氧化氮，对于预期的浓度都有明确的定义。但是，根据应用的不同，它们也可能有很大的不同。为了让整个气体浓度量程都拥有高精度，德图开发了特殊的NOlow和COlow传感器，这些传感器的量程段特别适用于低浓度的各种应用。由于使用了可控稀释的量程扩展，在排放峰值中，低浓度传感器也可以表现良好。

德图的专用传感器因而能够适用于不同的应用和测量参数。

烟气分析仪 testo 350 也经常用于监测各种各样的工艺，和测量燃烧系统相比，相关的测量参数更多，其中浓度值的预期也大不相同。德图专用的传感器系列为此类应用提供特殊的解决方案。

还有一些需求较少的传感器，如H₂S和HC，后者基于催化原理，检测碳氢化合物总量，即不进行电化学测量。

德图的排放系列传感器设计统一，成员丰富。其中，采用NDIR（非分散红外）技术的二氧化碳传感器更是完善了这一系列。其测量范围高达50 vol%，除了燃烧过程，还适用于CO₂作为过程气体存在的过程，如水泥生产。

不同传感器的颜色不同，一眼即可识别。



图 8: 带有电化学传感器的testo 350

总结

Testo 提供种类丰富的专用传感器，供用户选择，结实耐用，为排放应用和工业过程的优化提供支持。并且安装和调试的操作都非常简单；稳定可靠；气体浓度测量准确，已经获得众多科研院所

的青睐；同时由于良好的线性，校准简单易行 - 这些共同组成了该传感器系列的特性。

苏州闽泰瑞泽电子科技有限公司

- 延长保修
- 维护保养协议
- 样机出借