

文章编号:1672-3961(2026)02-0181-08

DOI:10.6040/j.issn.1672-3961.0.2024.298

污水处理厂与垃圾焚烧发电厂固定污染源温室气体手工监测与自动监测比对

刘铁东¹,林娜¹,谢婷婷¹,冷亚玲¹,姚婷婷¹,马志同¹,赵红霞^{2*}

(1.深圳市计量质量检测研究院,广东 深圳 518107; 2.山东大学核科学与能源动力学院,山东 济南 250061)

摘要:为解决污水处理厂及生活垃圾焚烧发电厂等行业温室气体排放的监测难题,打破监测设备性能指标的国外依赖性,建立针对N₂O与CH₄监测设备的量值溯源体系,本研究通过手工监测和便携设备测量2种方式,分析N₂O和CH₄排放质量浓度监测结果的差异。结果显示,对于污水处理厂典型场景下的3个不同点位,手工监测和便携设备测量的N₂O平均质量浓度差分别为8.66、12.20、0.75 mg/m³,CH₄平均质量浓度差分别为45.74、64.30、214.82 mg/m³,2种测量结果差异性较大。在电厂典型场景下,手工监测与在线监测数据差异较小,与便携设备测量结果差异较大。造成差异的主要原因为便携设备易受温湿度及气体之间的相互干扰。后续应加强便携设备在水汽、高温、高湿及多种气体共存方面的研究,提高便携设备测试精准度。总的来说,手工监测更为精准可靠。

关键词:污水处理及发电行业;温室气体;质量浓度;手工监测;便携设备

中图分类号:X703

文献标志码:A

引用格式:刘铁东,林娜,谢婷婷,等.污水处理厂与垃圾焚烧发电厂固定污染源温室气体手工监测与自动监测比对[J].山东大学学报(工学版),2026,56(2):181-188.

LIU Tiedong, LIN Na, XIE Tingting, et al. Comparison on manual and automatic monitoring of greenhouse gases from fixed pollution sources in sewage treatment plants and waste incineration power plants[J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2026, 56(2):181-188.

Comparison on manual and automatic monitoring of greenhouse gases from fixed pollution sources in sewage treatment plants and waste incineration power plants

LIU Tiedong¹, LIN Na¹, XIE Tingting¹, LENG Yaling¹, YAO Tingting¹, MA Zhitong¹, ZHAO Hongxia^{2*}

(1. Shenzhen Academy of Metrology and Quality Inspection, Shenzhen 518107, Guangdong, China; 2. School of Nuclear Science, Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan 250061, Shandong, China)

Abstract: In order to solve the monitoring difficulties of greenhouse gas emissions in industries such as sewage treatment plants and municipal waste incineration power plants, break the dependence of monitoring equipment performance indicators on foreign countries, and establish a traceability system for N₂O and CH₄ monitoring equipment, by manual monitoring and portable device, this article analyzed the differences in mass concentration of N₂O and CH₄ emissions through two methods: manual monitoring and portable device measurements. Results showed that, at three different locations in a typical wastewater treatment plant scenario, the differences in average mass concentrations were 8.66, 12.20, 0.75 mg/m³ for N₂O, respectively, and 45.74, 64.30, 214.82 mg/m³ for CH₄ respectively. The two measurement methods showed significant discrepancies. In typical scenarios of power plants, manual monitoring data showed little difference from that of online monitoring, but significant to portable device measurements, which was mainly due to the portable device being susceptible to temperature, humidity and mutual interference between different gases. Research on portable devices in terms of water vapor, high temperature, high humidity, and the coexistence of multiple gases should be strengthened to improve the accuracy of portable devices. Generally, manual monitoring was more accurate and reliable compared to other methods.

Keywords: sewage treatment and power generation industry; greenhouse gases; mass concentration; manual monitoring; portable devices

收稿日期:2024-11-06

基金项目:深圳市碳计量公共服务平台组建基金资助项目(XMHT20230108020);广东省市场监督管理局科技项目(2024CC04)

第一作者简介:刘铁东(1971—),男,陕西西安人,正高级工程师,主要研究方向为检测与认证。E-mail:liutiedong71@163.com

* 通信作者简介:赵红霞(1977—),女,山东郓城人,教授,硕士生导师,博士,主要研究方向为空调热泵、喷射器、能源系统优化、海水淡化、氢能等。E-mail:hongxia.zhao@sdu.edu.cn

0 引言

全球变暖增加了极端天气和自然灾害事件的频率和强度。全球气候变化临界点的研究表明,如果不加以控制,气候变化预计在今后 50 a 将使全球经济损失 178 万亿美元^[1]。2023 年,政府间气候变化专门委员会指出,人类活动的温室气体排放导致全球变暖。数据显示,2011—2020 年全球表面温度较 1850—1900 年上升了 1.1 °C^[2]。据联合国报告,水处理行业(包括废水处理)的碳排放量约占全球碳排放总量的 2%^[3-4]。相关统计表明,污水处理行业为十大碳排放行业之一^[3],全世界废水处理设施每年的温室气体排放量约为 19.3 亿 t,相应的社会成本为 2 645 亿美元^[4],是一个重要的碳减排领域。研究表明,污水处理过程中排放的 CH₄ 和 N₂O 在 1970—2015 年翻了一番。截至 2015 年,其排放量占全球非 CO₂ 温室气体总排放量的 9.6%^[5]。据预测,全球废水排放量到 2030、2050 年将比 2015 年分别增加 24%、51%^[6]。因此,控制废水处理设施的温室气体排放至关重要。此外,垃圾填埋是全球第三大 CH₄ 排放源,贡献人类活动排放总量 12% 的 CH₄ 排放量^[7],也是温室气体排放的重要来源之一。相较于 CO₂,CH₄ 具有更强的热吸附能力和更高的增温潜势^[8]。对于各行业而言,要实现碳达峰、碳中和,精准测量温室气体排放量是先决条件。

国内外温室气体监测主要有自动监测和手工监测两大类^[9]。其中,自动监测分为在线监测及便携式监测,主要有非分散红外光谱(non-dispersive infrared spectroscopy, NDIR)技术、傅里叶变换红外光谱(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)技术、气相色谱(gas chromatography, GC)技术、差分光学吸收光谱(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)技术、离轴积分腔输出光谱(off-axis integrated cavity output spectroscopy, OA-ICOS)技术、光腔衰荡光谱(cavity ring-down spectroscopy, CRDS)技术、激光外差光谱(laser heterodyne spectroscopy, LHS)技术、空间外差光谱(spatial heterodyne spectroscopy, SHS)技术等;手工监测主要为气相色谱法。相比之下,在线监测及便携式监测由于能快速响应、实时监控、操作简单、成本低而备受欢迎^[10]。目前,研究者对 CO₂ 监测数据准确性进行大量研究,文献[11]中作者研制了一种直接光谱法浓度测量仪,采用比对称重法,对 4 种 CO₂ 浓度不同的混合气体进行浓度测量试验,并对

结果进行不确定度评定;文献[12]中作者使用 CO₂ 吸收峰面积定量测定所用傅里叶红外光谱仪的最大准许误差,并将结果作为浓度测量仪器的 B 类不确定度对烟道采样 CO₂ 体积百分比浓度的测量结果进行不确定度评定等。另外,国家已逐步建立环境空气中 CO₂、CH₄ 高精度监测量值溯源体系。对于 N₂O 和 CH₄ 的监测,文献[13]中作者推进的在线监测和便携式监测设备的技术原理多样,但缺乏统一的技术规范与标准方法。目前国内外对各类仪器数据准确性研究较少。因此,开展污水处理厂与垃圾焚烧发电厂温室气体便携监测设备与手工监测设备的测试准确性分析至关重要。

为了更加高效准确地监测污水处理厂和垃圾焚烧发电厂的温室气体排放,本研究采用基于 NDIR 的便携式温室气体分析仪与基于 GC 的手工监测开展现场比对,以 N₂O、CH₄ 为研究对象,分析便携监测与手工监测的差异,并评估 2 种监测方法的数据准确性。另外,由于垃圾焚烧发电厂配有基于 FTIR 的连续在线监测设备,其测试结果也纳入本研究对比参考。

1 材料与方法

1.1 监测方法

目前,国内外温室气体监测方法众多,其中,NDIR 和 FTIR 法因技术成熟度高在环境监测领域应用广泛,GC 法因监测精度高常应用于手工监测,各方法测试原理见表 1。

表 1 3 种测试方法原理

Table 1 Principle of three methods

测试方法	测试原理
NDIR	红外光源发出的红外光束通过含有目标气体的气室,气体分子会吸收特定频率的红外光,由探测器接收并测量相应频率的红外光的吸收量。由此确定该气体组分及质量浓度
GC	利用色谱柱固定相对样品各组分的吸附或溶解能力不同,各组分在色谱柱中的运行速度也会不同,经一定的柱长后各组分可彼此分离,按顺序进入检测器,在记录器上描绘出各组分的色谱峰
FTIR	利用红外光源发出的经迈克尔逊干涉仪转变的干涉光照射气体样品,得到红外干涉图,经傅里叶变换得到红外吸收光谱图。通过比对标准谱图库中标准物质的红外吸收光谱,可定性分析样品。此外,红外吸收光谱中各组分的特征吸收峰强度与其质量浓度也遵循朗伯-比尔定律,据此可定量分析样品

1.2 仪器与试剂

便携式分析仪为爱博能的大量程温室气体分析仪(ABN-GHG-L31),带有自动温度校准和自动

压力补偿功能。

实验室气相色谱仪为安捷伦与7890B(ECD),采样设备包括崂应3021H自动烟尘测试仪和ZR-3520真空箱气体采样器。

在线监测设备为MBGAS-3000型烟气排放连续监测系统,主要由气态污染物监测子系统、烟气参数监测子系统、数据采集、处理及传输子系统组成。

标准气体为 N_2O ($20.5 \mu\text{mol/mol}$)与 CH_4 ($1\ 000 \mu\text{mol/mol}$)。

1.3 比对测试方法

对于污水处理厂,本研究比对便携式与手工2种方法测试的结果。在除臭装置进出口进行测试。测试期间企业生产工况及废气处理设施正常稳定运行。手工采样分析方法依据文献[14-15]。

对于垃圾焚烧发电厂,除了便携式与手工2种方法测试的结果,再加入在线监测设备的结果进行比对。在线监测设备的测试原理为FTIR方法,该监测设备已通过相关验收并正常使用。

比对方法依据文献[16],不同测试设备同步测量 N_2O 和 CH_4 的质量浓度,获取6个数据对,每个数据对为5 min的均值,并计算相对准确度与相对误差。

1.4 计算方法

根据文献[16],相对准确度 R_A 的计算公式为

$$R_A = \frac{|\bar{d}| + |C_c|}{\bar{R}_M} \times 100\%$$

表2 污水处理厂手工监测与便携设备比对结果

Table 2 Comparison of manual monitoring and portable monitoring equipment in sewage treatment plants

项目	点位	时间段	质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)		相对准确度/%	相对误差 (手工相较于便携)/%
			便携设备	手工监测		
N_2O	1#	13:45—15:19	19.18	10.52	109.89	-45.15
	2#	13:45—14:39	22.13	9.93	184.00	-55.13
	3#	15:30—16:24	1.76	2.51	62.46	42.61
CH_4	4#	11:34—12:53	61.66	107.38	57.97	74.15
	5#	10:50—11:44	99.46	35.16	221.90	-64.65
	6#	12:20—13:14	341.03	126.21	196.68	-63.00

注:手工监测结果小于便携设备监测结果,相对误差为负值。

由表2可知,采用大量程便携式温室气体分析仪测得1#、2#、3#3个点位的 N_2O 的质量浓度均值与手工监测结果分别相差8.66、12.20、0.75 mg/m^3 ,相对准确度最大为184.00%,最小为62.46%,相对误差为-55.13%~42.61%。在高浓度区间, N_2O 的质量浓度大于10 mg/m^3 时,NDIR法因非甲烷总烃的叠加吸收效应,导致便携设备测量值虚高;而GC法通过色谱分离可精准识别单一组分,结果更可靠。在低浓度区间, N_2O 质量浓度小于2 mg/m^3 时,NDIR法

式中, \bar{R}_M 为参比方法全部数据对测量结果的平均值, \bar{d} 为自动监测与参比方法测量各数据对差的平均值, C_c 为置信系数。

置信系数计算公式为

$$C_c = \pm t_{f,0.95} \frac{S_d}{\sqrt{n}}$$

式中: $t_{f,0.95}$ 由t表查得, $f=n-1$, n 为数据对个数; S_d 为参比方法与自动监测测定值数据对的差的标准值。

1.5 质控质保

校准流程:所有设备在测试前均使用标准气体进行校准,校准频次为每日1次,确保示值误差小于等于2%。

背景扣除:手工监测通过GC法,测试结果扣除实验室本底值;便携设备内置自动零点校准功能,每30 min自动扣除环境干扰。

重复性验证:每个点位连续采集6组数据,剔除异常值后取均值,相对标准偏差控制在5%以内。

2 结果与分析

2.1 污水处理厂手工与便携监测比对分析

现场分别选取3个点,采用手工和便携监测方法,在同一时间段测试 N_2O 和 CH_4 的质量浓度,每5 min取一个数据对,进行比对分析,比对结果见表2和图1。

受检测限(检测限为1 mg/m^3)限制,噪声信号占比增大,导致便携设备测量值波动;GC法因高灵敏度(检测限为0.44 mg/m^3),可准确捕获低浓度值。采用大量程便携式温室气体分析仪测得4#、5#、6#点位 CH_4 的质量浓度均值较手工监测结果分别相差45.72、64.30、214.82 mg/m^3 ,相对准确度最大为221.90%,最小为57.97%,相对误差为-64.65%~74.15%。文献[17]研究得出氧化污水处理厂 CH_4 的质量浓度范围为27~425 mg/m^3 ,与本研究结果

(35~341 mg/m³)接近。便携式分析仪与手工测试对 N₂O 与 CH₄ 的质量浓度测试结果的相对准确度

及误差均表现出较大差异,其相对误差均超过 40%,与文献[18]的研究一致。

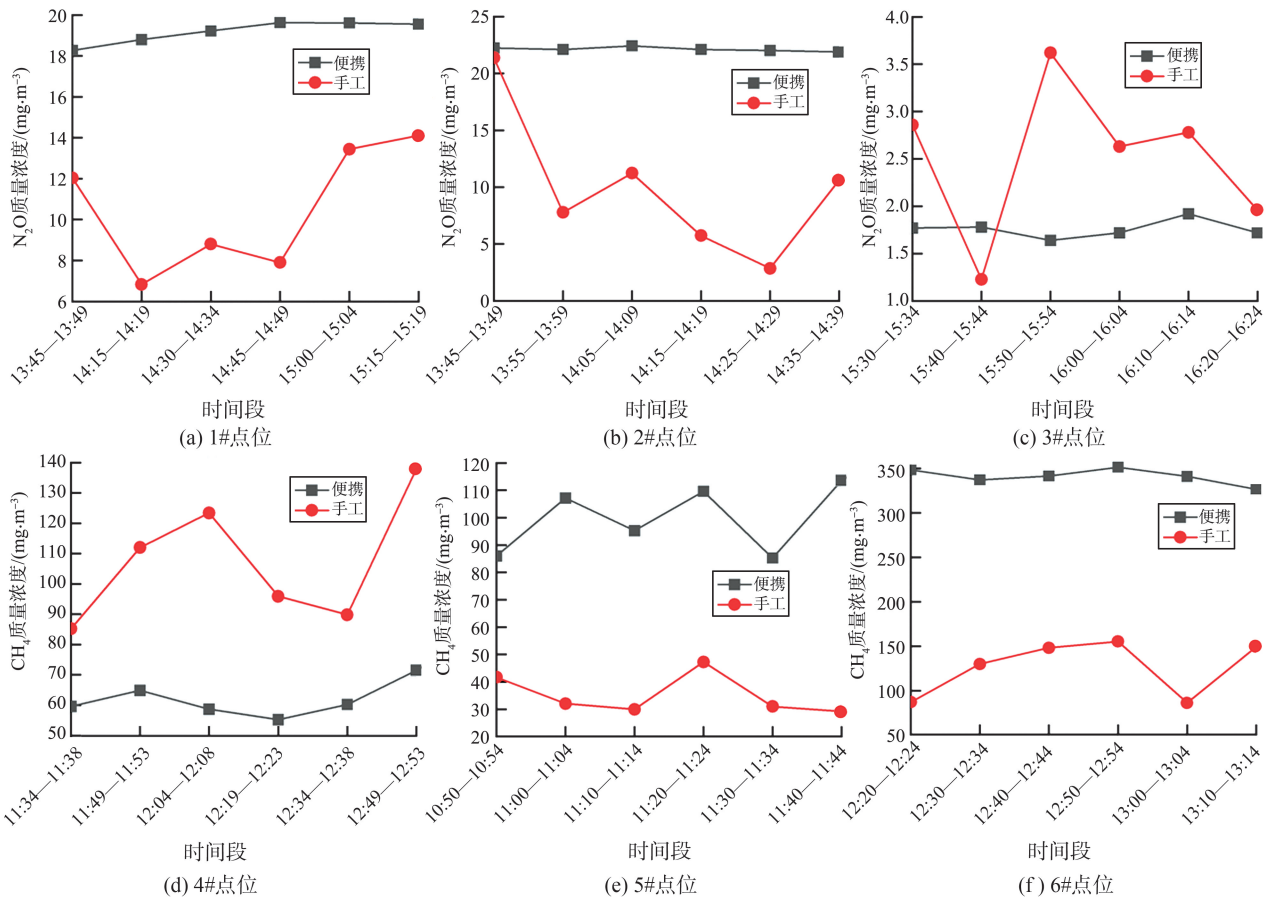


图1 N₂O、CH₄ 的便携设备与手工测试质量浓度变化趋势

Fig.1 Trends between portable devices and manual testing results for N₂O and CH₄

造成便携设备与手工测量结果差异较大可能的原因是便携式分析仪虽然配有预处理装置,可对采集的气体进行过滤、除湿和气液分离^[19],但当进气湿度较大时,气体中携带的水分子能够与部分污染气体发生化学反应生成水合物,影响待测组分的吸收光谱,进而影响气体的测量结果^[20]。文献[21-24]研究发现,水汽(气态水和冷凝水)通过稀释和光谱效应影响温室气体测定结果。湿度对便携设备的干扰具有双向性,若水汽在采样管路或传感器表面冷凝,形成液膜遮挡光路或吸附目标气体分子,会导致测量结果降低。此外,水蒸气在红外光谱中吸收范围广、吸收强度大,其吸收位置与 N₂O(波长为 6.21 μm)、CO₂(波长为 4.84 μm)、SO₂(波长为 7.45 μm)吸收峰部分重叠,导致光谱交叉,从而导致测量的质量浓度偏大^[25]。此外,在污水处理厂的污泥处理阶段会排放大量 NH₃,一方面, NH₃ 在一定程度上会损坏便携式分析仪的预除水装置,降低除水率;另一方面, NH₃ 还极易与气体中的水蒸气反应,形成铵盐,如 (NH₄)₂NO₃ 和 (NH₄)₂SO₃ 等二次气溶胶,进而影响

测试结果。气相色谱主要利用不同气体在固定相的吸附或溶解能力的差异,经一定时间的色谱柱分离,出现峰值。该过程的主要影响因素为温度和压力,分析前通常对样品进行干燥处理,因此湿度的影响较小。若气袋密封不严或运输时间过长,高湿度环境可能加速 N₂O、CH₄ 在气袋内壁的吸附/溶解(尤其是极性较强的 N₂O),导致手工监测结果偏低。另外,在排放源上,污水处理厂的温室气体排放特征为非稳定间歇排放,影响因素较多,包括温度、湿度、pH 等^[26-27];在采样上,手工采样周期为 1 min,便携设备为实时采样,且便携设备采样管路较长,取样时间亦有差异。以上因素均会导致样品的质量浓度在便携设备和实验室手工监测的结果存在偏差。

由图 1 可知,与手工监测结果相比,便携设备的监测数据更趋稳定。主要原因为便携设备无需人工采样、人工监测等过程,可做到随时随地测量,受外界因素的影响较小^[9]。此外,生产负荷的变化使废气的气流不稳且各组分分布不均匀,再加上便携设备的进气气路(气路和除水装置)较长,气路里残

留的组分会减弱实际气体组分波动。从图1中也可得出,便携设备的测试结果基本大于手工监测结果。主要原因是手工监测从采样到实验室分析时间间隔较长,在此过程中废气中的部分高沸点、重组分或易凝结组分会在气袋内表面凝结,由气相转为液相进而脱离气相主体,导致相应组分的监测数据偏低。便携设备可以保证采样管线中气体的温度在120℃以上,降低气体中高沸点组分以及重组分等的凝结损失^[28]。

2.2 手工监测与便携监测质控分析

为验证手工采样气袋的吸附效果,以N₂O为例,在现场测试当天,实验室准备3袋标气,带到现场后再带回实验室分析气体,探究运输过程的气体损耗,如表3所示。此外,另准备7袋标气,每天监测,探究采样袋对测试气体的吸附情况,如表4所示。

表3 运输过程标气损耗测试

Table 3 Standard gas loss test during transportation

外带标气编号	标气摩尔分数/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$)	相对标准偏差/%	留存率/%
1	17.4	0.58	84.9
	17.2		83.9
2	18.2	0.55	88.8
	18.4		89.8
3	17.6	1.21	85.9
	17.3		84.4

表5 便携设备间的结果比对

Table 5 Comparison of results between portable devices

项目	点位	时间段	质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)		相对准确度/%	相对误差(便携设备2相较于便携设备1)/%
			便携设备1	便携设备2		
N ₂ O	1#	13:45—13:49	19.18	22.24	16.74	16.47
		13:55—13:59	18.90	22.11		
		14:05—14:09	19.29	22.42		
		14:15—14:19	19.02	22.11		
		14:25—14:29	18.90	22.01		
		14:35—14:39	18.70	21.88		
		平均	19.00	22.13		
CH ₄	2#	10:50—10:54	86.29	85.96	6.71	3.79
		11:00—11:04	103.68	107.15		
		11:10—11:14	89.12	95.23		
		11:20—11:24	101.80	109.61		
		11:30—11:34	83.13	85.27		
		11:40—11:44	110.93	113.55		
		平均	95.83	99.46		

2.3 垃圾焚烧发电厂手工监测与自动监测比对结果与分析

电厂同一时段手工监测数据与便携监测数据对比如表6所示。

表4 实验室标气损耗测试

Table 4 Standard gas loss test in laboratory

测试阶段	标气摩尔分数1/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$)	标气摩尔分数2/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$)	平均值 ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$)	留存率/%
第1天	19.3	19.4	19.4	94.4
第2天	18.7	18.8	18.8	91.7
第3天	17.8	18.0	17.9	87.3
第4天	16.7	16.6	16.6	81.0
第5天	15.6	15.8	15.7	76.6
第6天	15.0	15.0	15.0	73.2
第7天	14.4	14.5	14.4	70.2

结果显示,经运输后,气体组分在48h后的留存率为83.9%~89.8%。而手工采样后,样品留存率从第1天的94.4%下降到第7天的70.2%,相较于运输留存率更低,表明气袋对样品有一定的吸附作用。便携设备间的测试结果比对如表5所示。

由表5可知,N₂O的相对准确度和相对误差分别为16.74%和16.47%,CH₄的相对准确度和相对误差分别为6.71%和3.79%。这表明便携设备对于N₂O的测量稳定性较低而对CH₄的测量稳定性良好。此外,对于CH₄,便携设备间的绝对误差(3.1 mg/m³)和相对准确度(6.71%)均符合文献[16]的要求,表明便携设备对温室气体的监测是准确的。

由表6可知,N₂O手工监测质量浓度均值为0.84 mg/m³,在线监测质量浓度均值为0.18 mg/m³,而便携设备监测质量浓度均值为45.02 mg/m³,3种方法对N₂O质量浓度的测试结果差异较大。虽然对

于 N_2O 的监测结果都位于仪器的检出限内(手工与在线的检出限分别为 $0.44, 0.07 \text{ mg/m}^3$), 但相对误差与相对准确度都较大。因此, 本次 N_2O 比对监测结果依据绝对误差进行比较。手工与在线设备监测结果的绝对误差为 0.66 mg/m^3 , 符合文献[16](绝对误差在 12.0 mg/m^3 以内)的要求, 表明手工监测对于 N_2O 的质量浓度测量是准确的。此外, 手工监测及在线设备对 CH_4 质量浓度测试结果均小于检出限, 其相对准确度(手工相较于在线)小于 15%, 符合文献[16]的要求, 表明手工监测的结果是准确的。然而便携设备测试均值为 61.96 mg/m^3 , 远大于手工和在线的监测结果。3 种方法对 CH_4 质量浓度的测试误差

较大, 尤其是便携设备, 其中可能的原因是: (1) 便携设备的冷凝除水装置吸附了更多除 CH_4 以外的其他被测气体, 导致 CH_4 质量浓度测试结果偏大; (2) 电厂排出的废气中包含的 SO_2, CO, HCl 等多种伴生气体会对非分散红外传感器造成交叉污染^[29], 导致 CH_4 的质量浓度测试结果偏大; (3) 电厂废气温度接近 $160 \text{ }^\circ\text{C}$, 温度较高, 气体组分的红外光谱吸收系数也将会变大, 但在实际测试过程中, 红外光谱吸收系数一般被设定为常量, 导致 CH_4 的质量浓度测试结果较大; (4) 进气温度高也会对电路电阻的稳定性、半导体元器件的电源稳压电路、逻辑芯片等造成影响, 进而对监测结果产生较大影响。

表6 N_2O 和 CH_4 电厂手工监测与便携监测设备对比

Table 6 Comparison of manual and portable monitoring equipment for N_2O and CH_4 in power plants

项目	时间段	质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$			相对准确度 (手工与便携)/%	相对误差 (手工相较于便携)/%
		手工监测	便携设备	在线设备		
N_2O	11:30—11:34	0.58	30.60	0.30	7 310.33	-98.13
	11:40—11:44	0.80	48.95	0.10		
	11:50—11:54	0.78	46.97	0.20		
	12:00—12:04	0.44	49.49	0.10		
	12:10—12:14	2.43	45.89	0.30		
	12:20—12:24	0.44	48.23	0.10		
	平均	0.84	45.02	0.18		
CH_4	11:30—11:34	<0.06	62.10	—		
	11:40—11:44	<0.06	61.27	—		
	11:50—11:54	<0.06	62.46	—		
	12:00—12:04	<0.06	62.19	—		
	12:10—12:14	<0.06	61.77	—		
	12:20—12:24	<0.06	61.96	—		
	平均	<0.06	61.96	—		

注:“—”表示未检出,空白表示无法计算。

此外,与传统色散技术相比,FTIR 方法是基于红外干涉图构建的,吸收峰强度与其浓度遵循朗伯-比尔定律,依据样品对特定频率的特征吸收来鉴定组分并测定浓度。因此,水汽、温度以及多种气体共存对 FTIR 方法测试结果影响较小^[30]。GC 方法的影响因素主要为色谱柱温度^[31],柱温会影响色谱过程的热力学因素,也会影响柱前端压力、载气流速等,更重要的是对物质的分离、分析结果带来影响,进而对测试结果产生影响,本次测试柱温为 $80 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$,符合 GC 方法测试要求。

2.4 污水处理厂及垃圾焚烧发电厂手工监测及便携设备测试结果比较

由表 2、6 可知,污水处理厂 N_2O 的质量浓度手工监测与便携设备相对准确度为 $62.46\% \sim 184.00\%$,相对误差为 $-55.13\% \sim 42.61\%$;污水处理

厂 CH_4 的质量浓度手工监测与便携设备监测相对准确度为 $57.97\% \sim 221.90\%$,相对误差为 $-64.65\% \sim 74.15\%$ 。电厂 N_2O 质量浓度手工监测与便携设备监测相对准确度高达 $7 310.33\%$,相对误差也高达 -98.13% ;电厂 CH_4 手工测试未检出,便携设备测试质量浓度为 61.96 mg/m^3 ,测试结果相差较大。

电厂烟气湿度为 $20\% \sim 23\%$,烟温约为 $160 \sim 170 \text{ }^\circ\text{C}$ 。污水处理废气湿度为 $2\% \sim 10\%$,废气温度约为 $20 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$,电厂温湿度较污水处理厂高,对便携设备测试有较大影响^[28]。此外,电厂测试环境更加复杂,除 N_2O, CH_4 外,还存在 $SO_2, NO_x, HCl, HF, NH_3$ 等多种伴生气体,且 SO_2 浓度较高,气体间的相互干扰对监测结果的影响较大^[32]。故便携设备较适用于污水处理厂场景,而在复杂环境下,适合采用在线监测和手动监测,与文献[28]的结论一致。

3 结论

本研究针对污水处理厂及垃圾焚烧发电厂2种典型的温室气体排放场景,主要采用手工监测和便携设备监测的方式,分析对于 N_2O 和 CH_4 手工与便携设备测量结果的差异,主要结论如下。

(1)在污水处理典型场景下,手工监测与便携设备测试结果差异性较大;在电厂典型场景下,手工监测与在线监测设备测试数据差异较小,与便携设备监测差异较大。相较于电厂典型场景,现阶段研发的基于非分散红外原理的便携设备更适用于污水处理场景。

(2)造成便携设备与手工测试误差的主要原因有3个:①废气湿度较高的情况下,气体携带的水分子与气体分子发生化学反应生成少量的水合物,改变待测气体的吸收光谱,且污泥处理阶段有大量 NH_3 和其他气体排放, NH_3 与烟气中的水蒸气发生化学反应,可能形成铵盐等二次气溶胶,影响测量结果。②首先,生产负荷变化使废气气流不稳定,组分分布不均匀,手工监测为实时采样,而便携设备的进气气路较长,气路里残留的气体减弱了光谱波动的程度,降低仪器的灵敏度;其次,气路较长导致取样时间不一致,进样的频率不同,间接导致实际样品在实验室手工监测时的偏差。③进气温度高影响气体组分的红外光谱吸收系数及半导体元器件的稳定性,对监测结果也会产生影响。

(3)双碳背景下,需要从原理多样的温室气体监测方法中,筛选并研发出精度更高的温室气体监测设备。建议后续对便携设备的研发,可从采样管路、温湿度等角度开展研究,并尽快出台相应的便携设备校准规范。

参考文献:

[1] CZEPIEL P M, CRILL P M, HARRISS R C. Methane emissions from municipal wastewater treatment processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27 (12): 2472-2477.

[2] HROUB H, RAHBEH M, ZOUBI M M, et al. Projection of future temperature variations in river basins under climate change scenarios using general circulation models [J]. *Global Journal of Environmental Science & Management (GJESM)*, 2025, 11(2): 403-426.

[3] BANI SHAHABADI M, YERUSHALMI L, HAGHIGHAT F. Impact of process design on greenhouse gas (GHG) generation by wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2009, 43(10): 2679-2687.

[4] HE X X, LI Z, XING C Y, et al. Carbon footprint of a conventional wastewater treatment plant: an analysis of water-energy nexus from life cycle perspective for emission reduction [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 429, 139562.

[5] HUA H, JIANG S Y, YUAN Z W, et al. Advancing greenhouse gas emission factors for municipal wastewater treatment plants in China [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 295: 118648.

[6] QADIR M, DRECHSEL P, JIMÉNEZ CISNEROS B, et al. Global and regional potential of wastewater as a water, nutrient and energy source [J]. *Natural Resources Forum*, 2020, 44(1): 40-51.

[7] 杨国栋, 颜枫, 王鹏举, 等. 生活垃圾处理的低碳化研究进展 [J]. *环境工程学报*, 2022, 16(3): 714-722.

YANG Guodong, YAN Feng, WANG Pengju, et al. Research progress on low carbonization of municipal solid waste treatment [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2022, 16(3): 714-722.

[8] 张晨怡, 董会娟, 耿涌. 中国城市生活垃圾处理碳排放时空分布特征及减排潜力 [J]. *中国人口资源与环境*, 2024, 34(4): 23-35.

ZHANG Chenyi, DONG Huijuan, GENG Yong. Spatio-temporal distribution characteristics and reduction potentials of China's MSW-related GHG emissions [J]. *China Population, Resources and Environment*, 2024, 34 (4): 23-35.

[9] 耿晔, 武洋洋, 赵腾. 固定源排放温室气体监测技术现状与发展建议 [J]. *环境与发展*, 2022, 34(8): 58-62.

GENG Ye, WU Yangyang, ZHAO Teng. Current status and development suggestions of greenhouse gas monitoring technology for stationary source emissions [J]. *Environmental and Development*, 2022, 34(8): 58-62.

[10] GUIGUES N, UYSAL E, RAVEAU S, et al. Insights on the validation of alternative tools for water quality monitoring: the case of on-site test kits, portable devices and continuous measuring devices [J]. *Accreditation and Quality Assurance*, 2024, 29(2): 163-173.

[11] 邹冰妍. 烟道内二氧化碳浓度的激光测量方法研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2018.

ZOU Bingyan. Research on laser spectral measurement method of carbon dioxide concentration in flue [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2018.

[12] 路兴杰, 朱永宏, 闫继伟, 等. 红外光谱法测定工业烟气中二氧化碳浓度的测量系统构建与测量不确定度分析评定 [J]. *工业计量*, 2017, 27(6): 48-52.

[13] 中华人民共和国生态环境部. 碳监测评估试点方案 [EB/OL]. (2021-09-12) [2025-11-28]. <http://www.tanjiayoyi.com/ets-11664>

[14] 中华人民共和国生态环境部. 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定气相色谱法: HJ38—2017

- [S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.
- [15] 丁晴晴, 赵新坤. 气相色谱法分析大气中微量的氧化亚氮[J]. 分析仪器, 2021(3): 56-61.
DING Qingqing, ZHAO Xinkun. Analysis of trace nitrous oxide in air by gas chromatography with electron capture detector [J]. Analytical Instrumentation, 2021(3): 56-61.
- [16] 中华人民共和国生态环境部. 固定污染源烟气(SO₂、NO_x、颗粒物)排放连续监测技术规范: HJ75—2017 [S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.
- [17] QI W K, SONG Y, PENG Y Z, et al. Greenhouse gas emissions from a sewage contact oxidation emergency treatment plant after destruction by an earthquake and tsunami [J]. Science of the Total Environment, 2019, 687: 634-641.
- [18] 魏小华, 常乐, 崔耀, 等. 固定污染源非甲烷总烃手工监测与连续在线监测差异研究[J]. 环境科学与管理, 2023, 48(6): 116-120
WEI Xiaohua, CHANG Le, CUI Yao, et al. Difference between online and manual monitoring of non methane total hydrocarbon for fixed pollution sources [J]. Environmental Science and Management, 2023, 48(6): 116-120.
- [19] 叶兵, 侯鹏, 吴厚荣, 等. 便携式干法烟气预处理装置除水效率分析[J]. 环境监控与预警, 2022, 14(3): 59-62.
YE Bing, HOU Peng, WU Hourong, et al. Analysis on water removal efficiency of portable dry flue gas pretreatment device [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2022, 14(3): 59-62.
- [20] 姚顺春, 支嘉琦, 付金杯, 等. 火电企业碳排放在线监测技术研究进展[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2023, 51(6): 97-108.
YAO Shunchun, ZHI Jiaqi, FU Jinbei, et al. Research progress of online carbon emission monitoring technology for thermal power enterprises [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2023, 51(6): 97-108.
- [21] FANG S X, ZHOU L X, MASARIE K A, et al. Study of atmospheric CH₄ mole fractions at three WMO/GAW stations in China [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2013, 118(10): 4874-4886.
- [22] CHEN H, WINDERLICH J, GERBIG C, et al. High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2010, 3(2): 375-386.
- [23] ZELLWEGGER C, EMMENEGGER L, FIRDAUS M, et al. Assessment of recent advances in measurement techniques for atmospheric carbon dioxide and methane observations [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2016, 9(9): 4737-4757.
- [24] MORGAN E J, LAVRIĆ J V, SEIFERT T, et al. Continuous measurements of greenhouse gases and atmospheric oxygen at the Namib Desert Atmospheric Observatory [J]. Atmospheric Measurement Techniques Discussions, 2015, 8(6): 2233-2250.
- [25] ROTHMAN L S, GORDON I E, BARBER R J, et al. HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2010, 111(15): 2139-2150.
- [26] 闫旭, 韩云平, 李琦路, 等. 污水处理过程中温室气体产生研究进展[J]. 环境化学, 2015, 34(5): 853-862.
YAN Xu, HAN Yunping, LI Qilu, et al. Greenhouse gas emission during wastewater treatment processes [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(5): 853-862.
- [27] MASUDA S, SUZUKI S, SANO I, et al. The seasonal variation of emission of greenhouse gases from a full-scale sewage treatment plant [J]. Chemosphere, 2015, 140: 167-173.
- [28] 耿晔, 张文帅, 闫学军, 等. 济南市固定污染源CO₂在线监测系统比对监测解析[J]. 环境科技, 2023, 36(4): 58-63.
GENG Ye, ZHANG Wenshuai, YAN Xuejun, et al. Comparison and analysis of carbon dioxide online monitoring system for stationary pollution sources in Jinan City [J]. Environmental Science and Technology, 2023, 36(4): 58-63.
- [29] 方静. 烟气分析仪中电化学气体传感器的使用与维护 [J]. 工业计量, 2006, 16(1): 30-31.
- [30] 郭杰, 张涵, 于志伟, 等. 基于傅里叶变换红外光谱技术垃圾焚烧烟气在线监测[J]. 中国仪器仪表, 2018(5): 63-66.
GUO Jie, ZHANG Han, YU Zhiwei, et al. On-line monitoring of waste incineration flue gas based on Fourier transform infrared spectroscopy [J]. China Instrumentation, 2018(5): 63-66.
- [31] 郭刚, 王亚宜, 张兆祥, 等. 气相色谱法测定污水处理产生的氧化亚氮的分析方法研究[J]. 分析测试学报, 2011, 30(9): 1050-1054.
GUO Gang, WANG Yayi, ZHANG Zhaoxiang, et al. A gas chromatographic method for determination of nitrous oxide in wastewater treatment [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(9): 1050-1054.
- [32] 张曦丹. 燃煤电厂SO₂、NO_x超低排放监测仪器关键技术研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2018: 1-84.
ZHANG Xidan. Research on key technologies of ultra-low emission concentration monitoring instrument for SO₂ and NO_x in coal-fired power plants [D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science and Technology, 2018: 1-84.