

· 专论与综述 ·

固定污染源烟气中汞排放连续监测系统

郑海明

(华北电力大学能源与动力工程学院, 河北 保定 071003)

摘要:介绍了中美两国法规对汞排放连续监测的要求,分析了烟气中汞排放连续监测的技术难点,指出现有的汞在线监测只能得到气态总汞的浓度。阐述了冷蒸气原子吸收光谱法、塞曼调制原子吸收光谱法、冷蒸气原子荧光法、原子发射光谱法、紫外差分吸收光谱法等气态元素汞的不同分析方法。通过对湿化学法与热转化单元的比较,得出热转化技术更适合烟气汞的在线监测。分析了造成汞测量误差的相关因素,并提出了减少误差的措施。

关键词:汞;烟气;固定污染源;连续排放监测系统

中图分类号: X84 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-2009(2009)01-0008-05

Continuous Monitoring System for Mercury Emissions from Flue Gas of Stationary Sources

ZHENG Haiming

(North China Electric Power University, Baoding, Hebei 071003, China)

Abstract: The requirements of Chinese and the United States regulations for mercury emissions monitoring were described. The key technical difficulties were analyzed for the mercury continuous emission monitoring and on-line monitoring for mercury only got the concentration of total gas-phase mercury. The different analytical methods for the gaseous elemental mercury were showed such as cold vapor atomic absorption spectrometry, Zeeman modulated atomic absorption spectrometry, cold vapor atomic fluorescence spectrometry, atomic emission spectrometry and UV-DOAS. By comparing wet-chemistry with thermal conversion method, the thermal conversion technology was more suitable for Hg CEMS than other methods. The relative factors of mercury detecting error were analyzed for the measurements to reduce the error.

Key words: Mercury; Flue gas; Stationary sources; Continuous emission monitoring system

汞是一种对人体极为有害的元素,吸入一定量会使人体四肢变形,丧失劳动能力直至死亡。造成大气汞污染的来源主要有两部分:人为释汞源和自然释汞。人为释汞源包括燃煤、垃圾焚烧、氯碱生产等,其中燃煤火电厂是最大的人为释放源之一;自然释汞包括地壳物质自然释放、自然水体排放、地热活动等,主要以气态单质汞为主。目前燃煤火电厂、化工厂等固定污染源汞的排放控制越来越受关注,而对烟气中的汞精确在线连续监测是脱汞控制的一个重要前提。

《空气汞治理法案》(Clean Air Mercury Rule, CAMR),对燃煤锅炉中汞的排放提出了限制要求。该条例与之前签发的《清洁空气州际法案》(Clean Air Interstate Rule, CAIR)共同作用于电厂,以减少汞污染,全面执行后将使汞的排放量比 1999 年减少近 70%。该条例是美国首次对发电厂汞污染进行治理,强制规定了两个阶段:到 2010 年汞排放上

收稿日期:2008-03-04;修订日期:2008-10-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50576058);华北电力大学博士学位教师基金资助项目(93104704)

作者简介:郑海明(1972—),男,江西乐安人,副教授,博士,主要从事光机电技术在烟气烟尘连续排放监测、差分吸收光谱、燃烧诊断中的应用等方向的研究。

1 法规对汞排放连续监测的要求

2005 年 3 月,美国环保局(EPA)颁布了《清洁

限为 38 t,到 2018 年汞排放上限为 15 t,违反者将被予以罚款。为鼓励技术更新,从而降低汞排放,EPA 提出了以市场为基础的排放收费体系。因此,如何做到对火电厂等固定污染源烟气中汞排放量的在线精确监测便成为一个关键。

如同酸雨计划中对 NO_x 和 SO_2 排放提出要求一样,EPA 通过了 CAIR 第三章和性能规范 12 (PS-12A) “关于固定污染源汞在线监测系统的技术规范 and 测试标准”,对新建和原有燃煤火电厂汞排放测试提出了要求。美国的《Standards of Performance for New and Existing Stationary Sources: Electric Utility Steam Generating Units》规定了燃煤电厂汞排放标准^[1]:燃烧烟煤机组为 $0.0026 \text{ ng/J} [21 \times 10^{-9} \text{ lb}/(\text{kW} \cdot \text{h})]$; 燃烧亚烟煤机组,湿基为 $0.0055 \text{ ng/J} [42 \times 10^{-9} \text{ lb}/(\text{kW} \cdot \text{h})]$,干基为 $0.0103 \text{ ng/J} [78 \times 10^{-9} \text{ lb}/(\text{kW} \cdot \text{h})]$; 燃烧褐煤机组 $0.0183 \text{ ng/J} [145 \times 10^{-9} \text{ lb}/(\text{kW} \cdot \text{h})]$; IGCC 机组 $0.0025 \text{ ng/J} [20 \times 10^{-9} \text{ lb}/(\text{kW} \cdot \text{h})]$,有些州还出台了更加严格的排放标准。美国《Clear Skies Act of 2002》要求被监管汞排放的火电厂必须在 2009 年 1 月 1 日前安装汞连续排放监测系统 (Mercury CEMS)。

近年来,中国燃煤发电厂 SO_2 和 NO_x 排放得到了较好的监控,越来越多的电厂安装了污染源烟气连续自动监测系统 (CEMS)。燃煤企业是中国最大的汞人为排放源,每年仅燃煤产生的汞污染已远远超过国家环境保护部对汞的年总量控制目标^[2]。2005 年 11 月中美两国政府联合举办了“燃煤汞污染控制中国研讨会”,邀请两国燃烧学和环境保护等领域的专家共同探讨汞污染源的监测和控制。我国于 2000 年 3 月发布了《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB 18483-2000),其中汞的排放标准为 0.2 mg/m^3 (标准状态下) (11% O_2 干烟气),而对燃煤电厂目前尚无相应标准。

2 烟气中汞排放连续监测的技术难点

除了作为环境监管控制的一种手段外,汞排放连续监测系统所监测的数据还可以作为脱汞控制方案中性能分析、过程控制优化的依据。尽管 Mercury CEMS 与 SO_2/NO_x CEMS 有类似之处,但对火电厂等固定污染源烟气中所排放的汞在线监测难度更大。

(1) 烟气中汞的浓度非常低。燃煤火电厂烟气

中汞的典型排放浓度比 SO_2 、 NO_x 等低四五个数量级,因而相对于 SO_2/NO_x CEMS 而言,Mercury CEMS 采样、传输子系统的设计选择更加困难及重要。

(2) 汞化学物理形态分布的复杂性。汞有 3 种价态:元素汞 Hg^0 、一价汞 Hg^+ 和二价汞 Hg^{2+} 。元素汞 Hg^0 易挥发,微溶于水,是大气环境中相对较稳定的形态,在大气中的平均停留时间长达半年至两年,可以在大气中远距离运输而形成全球性汞污染。在一价汞 Hg^+ 和二价汞 Hg^{2+} 两种离子态中,二价汞较稳定,易溶于水^[3]。

(3) 在燃煤过程中大多数微量元素基本 (99.9% 以上) 残留在底灰和飞灰中,而煤燃烧时,高温将煤中的汞气化成气态元素汞 Hg^0 ,随着燃烧气体的冷却过程及气态汞与其他燃烧产物的相互作用,产生了氧化态汞 Hg^{2+} 和颗粒态汞 Hg^p ,3 种形态合称为总汞 Hg^T 。在烟气流向烟囱出口的过程中,随着烟气流经各个换热设备,其温度逐步降低,烟气中的汞将经历一系列物理和化学变化,元素汞将与烟气中的其他成分发生化学反应生成二价汞化合物。Hall 等研究表明元素汞还可与烟气中的 O_2 、 HCl 、 Cl_2 发生快速反应,产物是氧化汞和氯化汞^[4]。烟气中小部分汞将凝结在亚微米飞灰颗粒表面,或被飞灰中的残碳吸收,绝大部分汞仍停留在气相中。国内也有不少研究者对汞的形态分布开展了研究^[5]。

(4) 燃煤过程中汞的排放有其特殊性。不同的煤种、燃烧装置、烟气净化设备等所造成的汞排放差异很大,所采取的应对措施也不同。

需要特别强调的是,现有技术的 Mercury CEMS 都是直接监测元素汞,而对氧化态汞均通过转化系统还原成元素汞的形式监测。尽管从理论来讲,颗粒态的汞也可以被转化,但由于管线传输及烟尘等颗粒物的潜在干扰,使实际操作有很大的困难。现阶段的 Mercury CEMS 均包括颗粒物过滤子系统 (在此过程中颗粒态汞也会被过滤),因而通常意义的总汞连续监测其实只是气态汞的总量浓度连续监测。

与现有 SO_2/NO_x CEMS 类似,Mercury CEMS 主要由以下几部分组成:采样子系统 (包括探头、过滤装置及抽气泵等),样气调节与传输子系统 (Teflon 采样管线,加热至 200 以上,防止汞的损失及样气冷凝),汞转化子系统,分析及数据采集处理子系统 (包括元素态汞分析仪、工业控制计算

机及相关软件等),校准子系统(包括汞蒸气发生器或 $Hg^0/HgCl_2$ 标准气体)等。

3 烟气中汞的分析方法

如前所述,Mercury CEMS分析单元主要针对气态元素汞 Hg^0 的监测而言,而元素汞 Hg^0 的分析技术已相当成熟。Mercury CEMS常用的 Hg^0 分析方法有 5 种,常作为系统分类的一个标准。

3.1 冷蒸气原子吸收光谱法 (CVAAS)

原子吸收指气态自由原子对于同种原子发射出的特征光谱辐射具有吸收的现象,可应用于微量汞的化学定量分析。将待分析样气中的汞离子还原成自由原子,通过测量蒸气相中基态原子在汞特征电磁辐射 253.65 nm 波长处的吸收,确定汞元素含量^[6]。其典型结构为:汞放电灯通过吸收池,利用光电倍增管或光谱仪连续监测透射光强。CVAAS法测量原理见图 1。

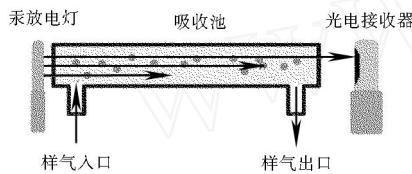


图 1 CVAAS法测量原理

CVAAS法的主要干扰来自样气中的其他气体成分,如 SO_2 在 253.7 nm 波长处有较强吸收特性,浓度高时干扰更大。另外, NO_x 、一些挥发性有机物 (VOCs)、水蒸气和颗粒物也会产生干扰^[7]。

一种减少干扰的方法是预先利用金膜扩散管富集样气中的微量汞,生成金汞齐,然后加热至 500 以上,将金汞齐中的汞释放出来,利用载气(通常为高纯度的氮气或氩气)带入检测单元。使用金膜富集管时需注意烟气中的酸性气体成分,如 SO_2 、 HCl 、 Cl_2 和 NO_x (特别是 NO_2),会腐蚀金膜表面而降低汞齐化效率,因而在富集前应先去。扩散管的富集效率受扩散系数、采样速度和扩散管长度等很多因素影响,当各种参数控制得当时,采集效率可达 99%。目前,在国内外研究中,汞齐化法采集气态汞使用较多。

另一种提高灵敏度的方法是采用双光路系统,一路样气通过样品池,信号的衰减量被测量(原始光强),另一路样气去除汞后通过参考样品池,得到参考光强,两路光强之比与汞的浓度相关。由于

样气中的干扰成分同时以同样的效果影响两路光强信号,因而可消除一些潜在干扰。然而,参考样品池前的汞去除器在去除汞的同时可能会捕获一些干扰气体成分,从而影响两个光路的背景信号。

3.2 塞曼调制原子吸收光谱法 (ZAAS)

具有偏振光高频调制器和利用塞曼效应扣除背景的原子的吸收光谱技术是一种不用吸附剂的大面积快速实时监测新方法。汞放电灯辐射源安置在恒定强磁场中,在作用于汞的共振谱线 (253.65 nm)处离散为一系列塞曼分量(正常塞曼效应),在定值磁场下,分量的一部分进入最大的吸收区,执行分析谱线的作用。借助偏振调制器,能随时间变化分开分析谱线与对比谱线,当不存在蒸气时,两种谱线强度相等,当出现汞的吸收原子时,两种谱线的强度差随汞含量增大而加强,并成线性关系。非选择性干扰的出现会同等减弱谱线,但不会改变分析谱线与对比谱线强度比较的差值^[8]。

采用 ZAAS法可以校正仪器背景,但在汞谐振线 253.65 nm 附近有较强吸收带的 SO_2 、 NO_x 和 H_2S 等气体仍然可能造成仪器的响应偏差。

3.3 冷蒸气原子荧光法 (CVAFS)

样气中的汞离子被还原剂还原为单质汞,形成汞蒸气,其基态汞原子受波长 253.65 nm 的紫外光激发,当激发态汞原子去激发时,辐射出相同波长的荧光,在特定条件下和较低浓度范围内荧光强度与汞的浓度成正比。CVAFS法通常采用金膜富集汞,解附后被载气(氩气)带入检测单元,检测单元中的汞原子被脉冲汞放电灯激发出荧光,荧光强度被光电倍增管监测。激发态汞原子与无关质点如 O_2 、 CO_2 、 CO 和 N_2 等碰撞,会发生能量传递而造成荧光猝灭,从而导致汞的测定灵敏度降低。相比而言,CVAFS法比 CVAAS法灵敏度高,但仪器不够普及。CVAFS法测量原理见图 2。

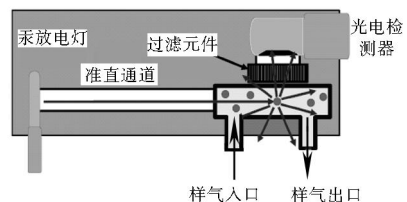


图 2 CVAFS法测量原理

3.4 原子发射光谱法 (AES)

AES法主要将试样在电弧、火花、等离子体等激发光源的作用下转变为气态原子,并使其外层电子从基态激发至高能级。当从较高能级跃迁回基态或其他较低能级时,原子将发射出特征谱线,经分光装置分离成线光谱,并用照相或光电方法记录,即得光谱图,根据各种元素具有的特征线光谱及谱线强度定性分析与定量分析。

在 Mercury CEMS中利用 AES法的一个主要优势为:从原理上讲,AES法可以测量任何形态的汞(包括颗粒态汞),同时也不需要样气预处理单元及汞的转化步骤。由于各个成分被检测器之前的等离子体激发源分离成元素形态,因而受其他气体成分干扰较少。另外,AES法可被发展成多金属监测分析仪。尽管有以上优势,但 AES法在 Mercury CEMS中还没有得到广泛应用。

3.5 紫外差分吸收光谱法(UV-DOAS)

UV-DOAS法利用紫外宽带光源,已在大气痕量气体监测领域广泛应用。宽带光源通过含有气态元素汞的样品池时,会在其特征波长(253.65 nm)处产生强烈吸收,在吸收率较低波长(参考波长)处的光强也同时被监测。因此,气态元素汞的浓度可通过不同波长的吸收差异反演。

利用 UV-DOAS法的主要优势是:同时扫描汞吸收特征波长及参考波长的光谱区域,仪器背景(如零漂)可被消除,因为这些因素同时影响整个被监测的宽带光谱区。另外,由于 SO_2 、 NO_x 、 NH_3 等烟道气成分在 UV-VIS 有较强吸收,因而利用 DOAS有可能发展成同时监测烟道气 Hg 、 SO_2 、 NO_x 、 NH_3 的多组分分析仪。

4 预处理 转化单元

分析单元分析的对象为元素气态汞 Hg^0 ,如要监测气态总汞或氧化态汞,则需要预处理/转化单元。预处理/转化单元主要有两种类型:湿化学法(Wet-Chemistry)和热转化法(Thermal Conversion)。

4.1 湿化学法

湿化学法采用液体转化单元(如常用的氯化亚锡 SnCl_2)将 Hg^{2+} 转化成 Hg^0 。在结构上通常分为两路样气处理单元:一路氧化态汞被完全去除,仅剩元素汞 Hg^0 ,此时测量结果为 Hg^0 ;另一路氧化态汞被还原成元素汞,此时测量结果为气态总汞 Hg^T ,二者之差即为二价气态氧化汞浓度。

湿化学法在汞测量中应用最广泛,但也存在一

些问题^[9]: 当使用 SnCl_2 时,烟气中的 SO_2 会影响氧化态汞的转化; Cl_2 对汞的形态分布有较大影响,因为 Cl_2 与 Hg^0 易结合形成 HgCl_2 ,在一定条件下 Cl_2 还可导致元素汞被氧化。因此,当这类组分浓度较高时需去除。

除以上干扰外,湿化学法还需在烟气进入转化单元前安装颗粒过滤装置,在高酸性烟气环境下,还需配备酸性气体去除器。这些化学试剂本身就具有腐蚀性,并需要定期更换,更换后的废弃物处理也值得关注。因此,尽管在实验室和手工分析汞的过程中,湿化学法使用广泛,但在 Mercury CEMS 在线监测过程中被证明存在不少问题。

4.2 热转化法

采用热转化单元的系统通常称之为干法转换单元,在热转化单元中烟气被加热,使氧化态汞还原为元素汞。被转化的元素汞到达分析单元前的再氧化问题值得关注,有两种解决方法:采用催化反应室,使转化过程在较低温度下进行,以减少再次被氧化的几率;汞被热转化后通过稀释使烟气快速淬冷,该方式还可以在检测器前采用汞合金齐化技术保护仪器设备,减少 SO_2 、 NO_x 等气体对金汞富集表面的腐蚀。由于采用了稀释方法,使样气中汞的浓度进一步降低,使用更加灵敏的 CVAFS法更有必要。

在采用热催化反应室的转化单元中,热催化器在高浓度酸性采样气下的使用寿命问题值得关注,可以通过保持转化器温度在酸性气体露点之上,使其不会冷凝的方式得以缓解。

5 颗粒物过滤及校准单元

尽管从理论上讲,可以将颗粒态汞转化为元素汞,但由于传输问题,在实际操作中有较大难度,因而 EPA 性能规范 PS-12A 仅要求 Mercury CEMS 测量气态总汞浓度(不考虑形态)。因此,需要从采样气中去除任何颗粒态物质,以减少分析过程中的干扰。常规的过滤颗粒物的方法在 Mercury CEMS 中不太奏效,因为当颗粒物在过滤媒介上聚集形成灰尘块时,与烟气中气态汞互相作用的几率更大。如果颗粒物为活性且捕获烟气中的气态汞,则会造成总汞测量的负偏差^[10]。

不管采用何种测量技术及转化系统,作为计量仪器,设备必须进行校准检验。Mercury CEMS 零点校准较容易,可以通过在设备中注入不含汞的纯

净零气校准。Mercury CEMS 跨度校准主要有以下几种方式^[11]: 手动注入已知浓度的气态汞; 利用设备内部(或外部)的校准渗透源, 这些渗透设备可在采样探头入口处产生高浓度的气态汞样气, 以验证整个采样系统的完整性; 采用汞标准气体钢瓶, 但价格非常昂贵; 利用小的密封容器单元, 密封容器中有充足已知量的元素态汞(容器单元中的汞浓度与温度有关), 放置在仪器设备光路中, 该方式主要用于塞曼调制及 CVAAS 法。

6 测量误差

造成汞测量误差的一个比较主要的因素是颗粒物, 特别是飞灰表面吸附汞, 当烟气中灰尘浓度较高时, 问题尤为突出。在高灰尘浓度烟气中, 普通过滤方法会形成一定厚度的飞灰块, 将使气态汞(特别是氧化态汞 Hg^{2+}) 被吸附形成颗粒汞 Hg^p , 导致测量的气态汞总浓度较低。另外, 在过滤器上的颗粒物也可能氧化烟气中的元素汞 Hg^0 而造成测量误差。有关颗粒、飞灰等吸附汞的反应模型及机理目前还未完全清楚, 飞灰吸附汞的过程与烟气温度、飞灰粒径、烟气成分及飞灰中有机成分对汞的催化作用等因素相关^[12]。

下面两种方法可减少采样过程中的颗粒吸附影响: 在探头中加一较大的喷嘴, 使采样过程在喷嘴的下游点进行, 目的是尽量减少颗粒物在过滤器上的积聚。该方法尽管已在现场得到应用, 但汞的吸附仍然可能在到达分析单元前发生。采用基于惯性分离(Inertial Separation)原理的探头和反吹过滤方式, 目前 Apogee、MSP 等公司有基于该原理的采样探头。

此外, 当采样点的烟气温度较高时, Teflon 采样管线将无法使用。不锈钢材质对汞有较强的吸附效应, 在 Mercury CEMS 中也不能使用。因此, 在高温条件下, 需要选择全玻璃材质的采样管线。当烟气湿度较大时, 烟道(烟囱)中的小水滴会增加抽取有代表性样气的难度, 氧化态汞有可能与小水滴结合, 使采用等速采样法无法抽取有代表性样气。为了防止酸性气体和水蒸气对设备造成腐蚀、阻塞过滤单元及可能在传输过程中造成氧化态汞的损失, 还有必要对整个采样与传输系统加热。美国能源与环境研究中心(EERC)曾采用在过滤器上游用一根长的加热探头来解决此问题^[13], 假定在除尘器的下游主要是元素态汞, 因而烟道中水汽

的冷凝现象不明显。

7 结语

对火电厂、化工厂等固定污染源所排放的汞进行控制, 正越来越受各国政府及学术界的关注, 而对此类固定污染源排放的汞精确实时在线监测是一个重要前提。目前汞排放连续在线监测以抽取采样法、CVAAS 与 CVAFS 分析元素汞方法和热转化为主, 为了更加精确地在线监测各种形态的汞(包括颗粒态汞), 仍需要开展汞的吸附、形态分布和分析技术等多方面研究。

[参考文献]

- [1] USEPA. Standards of performance for new and existing stationary[R/OL]. [2005-03-15]. http://www.epa.gov/air/mercuryrule/pdfs/canr_final_preamble.pdf
- [2] 岑可法, 邱坤赞, 朱燕群. 中国能源与环境可持续发展问题的探讨(一)[J]. 发电设备, 2004(5): 245-250.
- [3] GALBREATH K C, ZYGARLICKEL C J. Mercury speciation in coal combustion and gasification flue gases[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(8): 2421-2426.
- [4] HALL B, SCHAGER P, LINDQVIST O. Chemical reactions of mercury in combustion flue gases[J]. Water, Air and Soil Pollution, 1991(56): 3-14.
- [5] 李文, 李保庆, 陈皓侃, 等. 燃煤烟气中汞的形态及其分析方法[J]. 燃料化学学报, 2000, 28(5): 463-467.
- [6] 徐非, 谢争. 中国和美国冷原子吸收分光光度法测汞的比较[J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(2): 33-34.
- [7] FRENCH B, PRIBBE J. Implementing mercury CEMS in DOE mixed waste treatment systems[C]//A&WM 99th annual meeting Tucson: WM Symposia Inc, 1999: 1-12.
- [8] 吴坚, 宋薇, 丁辉. 天然气以及大气中微量汞的监测方法的研究[J]. 计量学报, 2001, 22(2): 156-160.
- [9] LAUDAL L, THOMPSON S, PAVLISH H. Use of continuous mercury monitors at coal-fired utilities[C]//The 3rd international conference on air quality: mercury, trace elements, and particulate matter Virginia: EERC, 2002: 501-511.
- [10] Electric Power Research Institute. Evaluation for flue gas mercury speciation methods, Final report TR-108988[R]. Palo Alto: CA, 1997.
- [11] EPR I, United States Department of Energy. Power plant validation of the mercury speciation sampling method, TR-112588[R]. Pittsburgh: PA, 1999.
- [12] 任建莉, 周劲松, 骆仲决. 燃煤电站汞排放分布及控制研究的进展[J]. 电站系统工程, 2006, 22(1): 44-46.
- [13] LAUDAL D. Pilot-scale evaluation of the impact of selective catalytic reduction for NO, on mercury speciation[R]. Palo Alto: CA, EPR I, 2000.

本栏目责任编辑 姚朝英