

基于吸附原理的双路独立汞采样方法

张迪生¹,周刚²

(1. 南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013; 2. 中国环境监测总站, 北京 100012)

摘要: 参照美国 EPA 30B 方法, 基于吸附原理, 研制了用于燃煤燃烧源排放烟气中总气态汞的双路独立采样系统, 结合热解析分析技术, 现场测试结果符合 30B 方法的质控指标要求。建议加大国产吸附管的研制力度, 开发适用于中国工况的汞采样器。

关键词: 汞采样系统; EPA 30B 方法; 吸附; 烟气

中图分类号: X830.1; X851 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2013)02-0047-03

Dual Independent Mercury Sampling Method based on the Adsorption Principle

ZHANG Di-sheng¹, ZHOU Gang²

(1. Nanjing Environmental Monitoring Center Station, Nanjing, Jiangsu 210013, China; 2. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China)

Abstract: U. S. EPA Method 30B is a procedure for measuring total vapor phase mercury (Hg^0 and Hg^{2+}) emissions from coal-fired combustion sources using sorbent trap sampling and an extractive or thermal analytical technique. This paper describes a design of highly integrated, small size, light weight portable mercury sampling device, referring to method 30B. Field test results combined with thermal analytical technique are in line with the quality control specifications of EPA method 30B.

Key words: Mercury sampling device; EPA method 30B; Adsorption; Flue gas

汞是一种在生物体内和食物链中具有永久累积性的有毒物质。慢性汞中毒的临床表现主要是神经性症状、头痛、头晕、肢体麻木、运动失调等, 大量吸入汞蒸气会出现急性汞中毒, 其症候为肝炎、肾炎、蛋白尿、尿毒症等, 有些症状可能通过母体遗传给婴儿。汞可以在大气中长时间停留, 对人体健康和环境的危害不容忽视。每年由于煤燃烧产生的汞排放约占人类活动所释放汞的 30%, 对燃煤电厂汞排放的监控管理可以有效控制人为因素造成的汞污染物排放。

汞的实验室分析方法我国已有相关标准, 但对于汞现场采样的研究相对较少, 也缺乏明确的指导性意见和推荐方法。目前, 我国对汞污染物排放的采样检测主要采用美国 EPA 的相关方法, 不能完全符合气态污染物标态干基的要求。因此, 在利用国外方法和设备监控汞的排放特性时, 应充分考虑

我国的环保标准, 否则可能导致较大的误差。

国内外烟气汞的采样方法主要分为两种。一种是在线分析法, 可实现在线、实时分析和监测, 但存在取样管路长、气态汞在传输气路中易损失、设备昂贵、维护繁琐等不足。另一种是取样分析法: ①OH 法(EPA 29 方法及 101A 方法), 采用湿化学吸收烟气中的汞, 操作复杂, 会产生有毒有害物质, 对操作人员的要求较高; ②干吸附剂取样法(EPA 30B 方法及 324 方法), 不用液体吸收, 整个采样系统不需要化学清洗, 具有检出限低、成本相对较低等优点^[1-2]。

今参照 EPA 30B 方法, 并根据我国环保标准的要求, 研制一套智能型便携式汞采样系统。采用

收稿日期: 2012-09-05; 修订日期: 2013-01-21

作者简介: 张迪生(1970—), 男, 安徽舒城人, 高级工程师, 学士, 从事环境监测工作。

双路独立采样方式,可单独设定流量和检测气密性,具有操作简便、采样精度高等特点。

1 采样原理和装置

1.1 采样原理

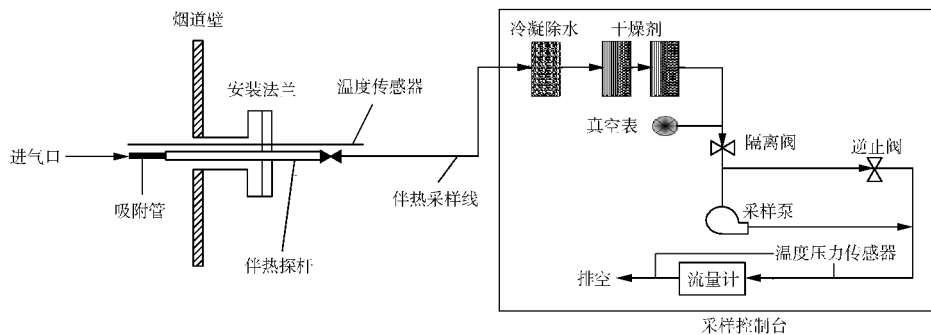


图1 汞采样系统示意

Fig. 1 Mercury sampling system schematic diagram

EPA 30B 方法要求双路独立采样,并对双路一致性及吸附管的吸附特性有明确的质控要求,以保证采样的有效性和可靠性。由图1可见,采样泵将烟道中的烟气抽入气路,经过插入烟道的吸附管,与吸附剂充分接触,此时烟气中的汞会被其吸附。之后烟气经过加热线进入冷凝除水、干燥剂除水、采样泵、流量计等环节,实现采样体积的计算。通过冷凝除水及干燥剂除水相结合的方式,保证样气体积的干基计量基础,最终得出标准状态(0℃、101.325 kPa)下的烟气体积。

1.2 采样装置

(1) 吸附管。吸附管是系统的关键部件之一,其材质要求是必须对 Hg 为惰性,且不与烟气中的组分发生反应,耐高温,耐腐蚀,坚固、不易破碎。按照标准要求,应便于分析各区段采集的 Hg,吸附高效,且汞本底值低。

(2) 采样探头。采样探头由耐高温、耐腐蚀 316 不锈钢制成,固定安装吸附管的探头前端与吸附管之间无泄漏。探头和吸附管安装处必须加热至较高的温度,并能精确控制温度,以保证烟气水分不会出现冷凝,以及吸附剂的最佳活性吸附能力^[3]。

(3) 伴热采样线。探头部分完成烟气汞的吸附,此时流经吸附管的烟气在采样泵的作用下,沿两个独立平行的气路进入采样器控制台。伴热采

以 EPA 30B 方法提出的汞采样原理为基础,采用双路独立采样方式,从烟道中抽取一定体积的烟气,经过插入烟道探杆顶部的吸附管,再经加热线进入冷凝脱水、流量体积计算等环节。汞采样系统示意图 1^[2]。

样线需控制在较高的温度,防止烟气冷凝,其前端接探杆,后端接采样控制台。

(4) 流量控制系统。流量控制系统主要由比例阀、质量流量计、采样泵等组成,用于控制和获取吸附管的相关数据,如累计最终流经吸附管的标准状态下的干基气体体积等。其基本作用是控制排放源烟气流量与系统采样流量成比例,以实现恒流或等比例采样。采样时,采样泵、质量流量计、比例阀同时工作,以一定的流量控制烟气流经吸附管中的吸附剂。流量控制单元需根据具体的采样气路确定配置几套独立的流量控制系统,确保每条气路平行独立采样,从而保证测量精度。

(5) 除湿单元。为了得到标准干基下的汞浓度,采样系统后端必须加入除湿单元,对烟气中的水分进行除湿干燥。除湿单元包括冷凝器除湿和干燥剂除湿,以确保流量计中的烟气足够干燥。经测试,在干燥剂符合要求的条件下,出口露点 $T_d \leq -10$ ℃。

(6) 温度控制系统。在整个采样系统中有多个温度控制单元,构成了一个重要的温度控制系统,主要包括前端采样探头的温度控制、伴热采样线的温度控制,以及冷凝器的除湿温度控制等。一般来说,探头温度须满足干式吸附剂的最佳吸附状态,温度过高,吸附剂对汞的吸附能力会衰减,出现脱附现象^[3]。采样线的加热原则是确保气路中不

会出现冷凝水。

(7) 采样设备控制系统。采样系统采用程序控制工作过程,严格控制采样时间、流量、气路温度,自动实现系统气密性检测,配备具有指示功能的除湿试剂,采用中文操作界面,简单易学。

2 质量控制措施

EPA 30B 方法测定元素汞(Hg^0)或氧化汞(Hg^{2+})的典型范围为 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[4]。该方法可作为参比方法,对安装在燃煤锅炉上的Hg CEMS^[5-6]和Hg STMS的相对准确度进行检测和审核,也可作为标准方法,对燃煤锅炉排放的Hg进行常规检测。

为了确保现场采样结果的有效性,EPA 30B方法针对现场操作制定了严密的质量控制措施,除了对系统使用的传感器进行校准外,还需符合以下质控要求。

(1) 气密性检查。每组采样前后都对设备进行气密性检查,采用负压至少达到50.662 kPa,且满足流量不大于4%目标采样流量(采样前检漏),或流量不大于4%平均采样流量(采样后检漏)。

(2) 分析偏差监测。在进行现场样品分析前,对 Hg^0 和 HgCl_2 两个加标的平均回收率在90%~110%之间, Hg^0 现场采样的平均回收率在85%~

115%之间。

(3) 一致性检查。对与不同浓度Hg配对吸附管的一致性提出了明确要求,当Hg的质量浓度 $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,相对偏差 $\leq 10\%$;当Hg的质量浓度 $\leq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,相对偏差 $\leq 20\%$ 或者绝对误差 $\leq 0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

(4) 穿透率检查。当Hg质量浓度 $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,第2区段Hg质量占第1区段Hg质量的百分比 \leq 第1区段Hg质量的10%;当Hg的质量浓度 $\leq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,百分比 \leq 第1区段Hg质量的20%。

整套方法的有效性和准确性,可使用钢瓶装汞标气或汞标气发生器进行采样验证。将EPA 30B汞采样器的探杆置于容器的标气环境中进行特定时间采样,对结果分析,并与标气比对。

3 现场测试

为了验证汞采样系统的有效性和精密性,选取几家电厂进行烟气采样测试。现场采样及分析均严格按照EPA 30B方法的质控要求,不符合要求的数据或出现吸附管破碎等情况均属无效。利用吸附管实验室热解析的分析数据,结合该系统的采样体积,计算得到的数据见表1。由表1可见,双路独立采样汞测量结果的相对偏差均 $< 10\%$ ^[2,4]。

表1 现场测试数据

Table 1 Field test data

测试点	编号	吸附管编号	采样时间 t/min	采样流量 $q_v/(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	采样体积 V/L	测量值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	测量均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	相对偏差 $\%$	参考值 ^①
甲电厂	1	A路1-1	60	0.7	44.63	3.45	3.42	1.0	3.41
		B路1-2	60	0.7	44.54	3.38			
	2	A路2-1	50	0.4	19.50	1.13	1.10	2.7	1.08
		B路2-2	50	0.4	19.66	1.07			
	3	A路3-1	50	0.8	42.34	1.03	1.02	1.5	1.05
		B路3-2	50	0.8	41.78	1.00			
乙电厂	1	A路1-1	30	0.6	17.68	5.26	5.18	1.4	5.10
		B路1-2	30	0.6	17.50	5.11			
	2	A路2-1	60	0.6	36.54	1.84	1.87	1.6	1.74
		B路2-2	60	0.6	36.45	1.90			
	3	A路3-1	30	0.2	7.52	2.31	2.40	3.6	2.34
		B路3-2	30	0.2	7.51	2.48			

①参考值为国外某品牌汞采样系统的测量结果。

4 吸附剂的开发

汞采样系统使用的吸附管多为进口产品,价格昂贵,是系统应用和推广的最大障碍。开发本底

低、吸附性能良好的吸附剂是制作标准吸附管的重要步骤。目前,国内已有少数企业或科研机构开始
(下转第56页)

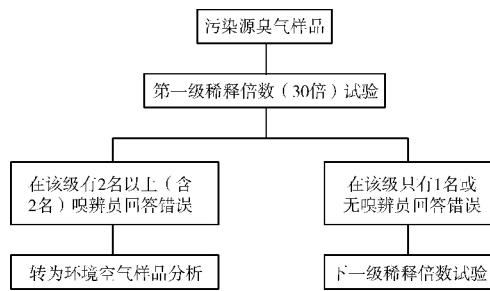


图 1 改进方法流程

Fig. 1 Improvement of method

2.2 实行嗅辨员分级制度

恶臭样品需要在 24 h 内测定完毕,当样品量较多时,嗅辨员连续工作容易出现嗅觉疲劳的状况。建议在改进方法的同时实行嗅辨员分级制度,在嗅辨员出现嗅觉疲劳的情况下,由相同级别的嗅辨员替换,从而保证监测数据的可比性^[3]。

3 结语

(上接第 49 页)

研制 30B 采样器用吸附剂,在性能指标上基本可以达到质控要求,但在某些特制吸附管(如加标吸附管、分价态吸附管)的制作上与国外相比还有较大差距。

烟气中的气态汞主要以 Hg^0 和 Hg^{2+} 的形态存在,EPA 30B 方法主要用于测量气态总汞。针对分价态采样的需求,可以开发和研制分价态吸附管,采用具有选择吸附性能的吸附剂,将不同价态的汞分别吸附。

表 1 中甲电厂的现场采样均使用国产吸附管,以碘化处理过的活性炭为主要吸附剂。从测量结果看,除在穿透率单向指标上略逊于进口吸附管外,其余指标与其相当。

5 结论与建议

该试验构建的汞采样系统参照了 EPA 30B 方法,结合了我国的相关环保标准,具有轻便、易于操作、界面友好等优点,现场测试结果也证明了系统的适用性。借鉴美国 EPA 的相关规定,该系统可用于在线汞监测系统比对及烟气中汞的检测。

针对我国国情,提出以下建议:①吸附管是 EPA 30B 方法的消耗品,目前主要使用进口吸附管,价格昂贵,阻碍了方法的推广。因此,开发国产

三点比较式臭袋法有别于仪器分析和化学分析^[4],是利用人的嗅觉器官进行感官监测的方法,适用范围广^[5]。通过对污染源臭气嗅辨试验环节的改进,理顺分析流程,完善监测方法,从而保证监测结果的准确性,客观真实地反映现场实际污染状况。

[参考文献]

- [1] 石磊. 恶臭污染测试与控制技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 25-28.
- [2] 王玫. 三点比较式臭袋法测定环境中臭气浓度[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(4): 54-55.
- [3] 邱祖楠, 李倩. “三点比较式臭袋法”嗅辨员的优化选择[J]. 环境监控与预警, 2011(2): 25-26.
- [4] 罗皓杰, 李森, 方路乡. 恶臭(三点比较式臭袋法)测定中若干问题探讨[J]. 中国环境监测, 2006(6): 35-36.
- [5] 朱海荣, 徐锦昌. 臭袋法监测鱼粉厂的恶臭[J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(4): 40.

本栏目责任编辑 姚朝英

吸附管是下一步的重点工作。②EPA 30B 方法要求应用于少尘或无尘的工况,且温度不能太高,而中国的复杂工况很难满足,影响了方法在某些测点的应用(如脱硝前后)。因此,开发适用于中国工况的 30B 采样器具有重要意义^[7]。

[参考文献]

- [1] 郑剑铭, 周劲松, 骆仲决. 燃煤烟气中形态汞的取样测量方法[J]. 节能技术, 2009, 6(27): 495-498.
- [2] U. S. EPA. Method 30b, Determination of total vapor phase mercury emissions from coal-fired combustion sources using carbon sorbent traps[S]. Washington DC: U. S. EPA, 2008.
- [3] 况敏, 杨国华, 陈武军, 等. 吸汞载银活性炭纤维和吸汞活性炭纤维的热脱附特性研究[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(4): 468-473.
- [4] U. S. EPA. Standard test method for elemental, oxidized. Particle-bound and total mercury in flue gas generated from coal-fired stationary sources (ontario rlydro method) [S]. Washington DC: U. S. EPA, 1999.
- [5] 郑海明. 固定污染源烟气中汞排放连续监测系统[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(1): 8-12.
- [6] 孙海林, 梁永, 李巨峰, 等. 燃煤电厂排放总气态汞连续自动监测技术的选择[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(6): 11-16.
- [7] 王运军, 段钰峰, 杨立国, 等. 湿法烟气脱硫装置和静电除尘器联合脱除烟气中汞的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(29): 64-69.