

固定污染源 NMHC-CEMS 样品传输管线加热的必要性 问题探究

邓继¹, 孙毅¹, 夏青², 李天麟³

(1. 上海市环境监测中心, 上海 200235; 2. 中国环境监测总站, 北京 100012;
3. 杭州谱育科技发展有限公司, 浙江 杭州 311305)

摘要: 针对非甲烷总烃在线监测系统(NMHC-CEMS)样品传输管线在不同伴热温度下对辛烷的吸附作用, 以及管线自身的挥发情况开展研究。试验表明: 在室温条件下, 低、中、高质量浓度的辛烷标气在不锈钢传输管线中均有较为明显的吸附残留, 在 ≥ 90 °C的伴热条件下, 辛烷在传输管内残留量对测定结果基本无影响, 残留量明显低于1%, 说明对样品进行加热传输是保证 NMHC-CEMS 测定结果准确性的必要措施。PTFE 和 PFA 材质伴热管线在高温伴热下挥发明显, 而不锈钢伴热管线更适用于 NMHC-CEMS 样品的传输。

关键词: 非甲烷总烃; 在线监测系统; 样品传输管线; 固定污染源

中图分类号: X831 文献标志码: B 文章编号: 1006-2009(2022)03-0064-03

Discussion on the Necessity of Heating NMHC-CEMS Sample Pipeline in Stationary Source

DENG Ji¹, SUN Yi¹, XIA Qing², LI Tian-lin³

(1. Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200235, China; 2. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China; 3. Hangzhou PuYu Technology Development Co. Ltd., Hangzhou, Zhejiang 311305, China)

Abstract: The adsorption of octane on the sample pipelines of non-methane hydrocarbon continuous emission monitoring system (NMHC-CEMS) at different heat tracing temperatures and the volatilization of the pipeline itself were studied. The results showed that octane standard gas with low, medium and high mass concentration had obvious adsorption residues in the stainless steel pipeline at room temperature. The residue amount of octane in the pipeline had no effect on the determination results under the heat tracing condition of less than 90 °C, the residue amount was obviously lower than 1%, indicating that heating transmission of samples was a necessary measure to ensure the accuracy of NMHC-CEMS determination results. PTFE and PFA heat tracing pipelines volatilized obviously under high temperature heat tracing, while stainless steel heat tracing pipelines were more suitable for NMHC-CEMS sample transmission.

Key words: Non-methane hydrocarbon; CEMS; Sample pipeline; Stationary source

非甲烷总烃是除甲烷以外的其他气态有机化合物, 多用来指示空气和废气中有机污染^[1]。其测定范围是一大类混合物, 并且其组成与当地的污染源类型及气象条件密切相关^[2-4]。研究表明, 非甲烷总烃可来源于汽车尾气、汽油挥发、工业排放、燃烧源和植物排放等^[5-7]。文献[8]要求样品传输管线

应具备稳定、均匀加热和保温的功能, 加热温度应保证在 120 °C 以上, 以确保废气在采样传输过程中不

收稿日期: 2021-03-09; 修订日期: 2022-04-12

基金项目: 生态环境部国家标准绿色通道基金资助项目 (2019-L-16)

作者简介: 邓继(1984—), 男, 湖北荆门人, 工程师, 硕士, 主要从事污染源监测工作。

会因为温度降低而发生结露。美国 EPA 要求采样系统全程加热 120 °C 以上、无冷点,加热系统将样气加热至 150 °C ~175 °C,全程加热无冷凝^[9-10]。

目前,某些企业废气排烟温度与环境温度接近,对样品进行传输加热的必要性提出了相关疑议。而现场测试研究发现,NMHC-CEMS 全过程校准时,虽然通入甲烷、丙烷标准气体时稳定较快、测定结果准确,但通入高沸点 VOCs 标准气体时,会出现稳定时间有所延长、测定结果偏低的现象,分析原因可能为伴热传输管线对其产生了吸附。针对此类现象,相关标准、规范等均无相应试验及数据予以论证。故需要进一步研究论证存在传输管线未加热或加热温度不够造成对高沸点 VOCs 的吸附现象。考虑到有些材质的伴热管线加热后会有明显的挥发,影响污染物的监测结果,还须针对市面上伴热管线的不同材质验证其对 VOCs 测定的影响。

1 试验

1.1 主要仪器与材料

NMHC-CEMS:3 套分别标记为 1#、2#和 3#,检出限均为 0.05 mg/m³。伴热管线:不锈钢管、PTFE 管、PFA 管,长度均为 30 m。

考虑到国家、地方原先相关标准对非甲烷总烃定义为除甲烷外的所有可挥发的碳氢化合物(其中主要是 C2 ~C8),故试验选择以 8 个碳的辛烷作为研究对象。辛烷标气(以碳计):4 980.00 mg/m³(<1 MPa), 4 187.14 mg/m³(<1 MPa), 2 292.86 mg/m³(2 MPa),

2 245.71 mg/m³(2 MPa), 887.14 mg/m³(5 MPa), 780.00 mg/m³(5 MPa), 48.22 mg/m³(10 MPa)。除烃空气,碳氢化合物质量浓度 <0.30 mg/m³。

1.2 试验方法

3 套 NMHC-CEMS 分别连接 30 m 的不锈钢伴热管线,将探头和伴热管线分别设置为常温、90 °C、120 °C、150 °C 不同的加热温度,从前端通入零气、不同质量浓度的辛烷标气,验证不同温度下 NMHC-CEMS 对标气响应的影响。

将温度均设定为 120 °C,分别从伴热管线前端通入标气验证不同材质伴热管线的挥发情况。

2 结果与讨论

2.1 辛烷直通仪表测定

将低、中、高质量浓度的辛烷原标直通仪表进行测定,并根据仪表测得的辛烷数据建立标准曲线,定量辛烷的响应值。在测定辛烷标气时,首先连续通辛烷标气使仪表达达到示值稳定,再进行仪表内标气和零气交替测试,结果见表 1。由表 1 可知,在通入辛烷标气后的零气测试中,总烃响应较低,认为辛烷标气在单表内不存在残留现象。

2.2 辛烷经不锈钢伴热管进仪表全系统测定

确定 1#NMHC-CEMS 系统稳定后,进行低(48.22 mg/m³)、中(780.00 mg/m³ 或 887.14 mg/m³)、高(2 245.71 mg/m³)质量浓度标气和零气交替试验,平行测 7 组,观察通入辛烷标气后不锈钢伴热管内有无残留现象,结果见表 2(高浓度标气含量

表 1 辛烷直通 3 套系统单表测试结果 mg/m³
Table 1 Single table test results of the 3 systems without pipeline mg/m³

样气	1#单表测定值				2#单表测定值				3#单表测定值			
	低	中	高	高	低	中	高	高	低	中	高	高
标气	48.22	887.14	2 292.86	4 980.00	48.22	780.00	2 245.71	4 187.14	48.22	780.00	2 245.71	4 187.14
辛烷 1	48.63	870.56	2 273.85	5 000.98	49.76	783.65	2 205.68	4 110.26	48.89	788.62	2 239.39	4 180.41
零气 1	—	0.50	0.80	0.73	—	0.25	0.50	0.64	—	0.27	0.12	0.44
辛烷 2	48.53	871.14	2 260.22	4 962.41	49.89	787.36	2 230.28	4 148.06	48.75	787.98	2 239.39	4 180.32
零气 2	—	0.55	0.59	0.63	—	0.45	0.50	0.61	—	0.17	0.40	0.41
辛烷 3	48.42	869.97	2 271.28	4 973.49	49.67	797.06	2 238.51	4 169.89	48.84	786.15	2 235.29	4 179.74
零气 3	—	0.17	0.62	0.90	—	0.35	0.30	0.35	—	0.47	0.36	0.50
辛烷 4	48.12	863.80	2 253.74	4 984.35	49.61	798.10	2 239.21	4 180.84	48.78	790.64	2 239.11	4 191.76
零气 4	—	0.27	0.50	0.99	—	0.56	0.26	0.38	—	0.23	0.41	0.34
辛烷 5	48.62	873.88	2 263.15	4 972.71	49.79	802.70	2 243.56	4 208.23	48.74	790.99	2 236.12	4 195.84
零气 5	—	0.29	0.55	0.93	—	0.34	0.43	0.44	—	0.33	0.26	0.50
辛烷 6	48.79	871.62	2 284.51	5 020.51	49.54	799.04	2 254.51		48.88	790.80	2 246.34	
零气 6	—	0.50	0.50	0.78	—	0.31	0.52		—	0.28	0.31	
辛烷 7	48.34	866.90	2 275.59	4 988.69	49.24	799.32	2 264.76		48.82	792.17	2 252.07	
零气 7	—	0.09	0.43	0.77	—	0.24	0.44		—	0.20	0.46	

表2 1#系统交替测试结果
Table 2 Alternate test results of No. 1 system

样气	低				中				高
	20 ℃	90 ℃	120 ℃	150 ℃	20 ℃	90 ℃	120 ℃	150 ℃	20 ℃
辛烷 1	46.24	48.53	48.33	48.04	776.39	892.12	866.06	873.65	2 288.19
零气 1	0.26	—	—	—	8.89	0.35	1.11	0.41	16.62
辛烷 2	47.06	48.39	48.35	47.63	805.35	883.88	868.25	874.93	
零气 2	0.38	—	—	—	8.02	0.48	0.96	0.50	
辛烷 3	48.66	48.24	48.16	47.58	826.87	878.96	865.58	874.49	
零气 3	0.48	—	—	—	4.59	0.56	0.89	0.56	
辛烷 4	46.51	48.70	48.20	47.76		878.50		877.50	
零气 4	0.43	—	—	—		0.49		0.71	
辛烷 5	47.43	48.04	47.86	46.58		866.80			
零气 5	0.39	—	—	—		1.00			
辛烷 6	46.51	48.58	48.24	47.23					
零气 6	0.46	—	—	—					
辛烷 7	48.08	48.19	47.58	46.73					
零气 7	0.35	—	—	—					

极少,故测试次数受限)。由表2可知,在20℃条件下,低、中、高浓度的辛烷标气在伴热管线中均有较为明显的吸附残留;在90℃、120℃、150℃伴热的条件下,低浓度的辛烷在伴热管线中的残留量极低,基本均低于检出限。其中中、高浓度辛烷在伴热管线中的残留量对测定结果而言可忽略,残留量均明显低于1%。相同条件下,2#和3#NMHC-CEMS标气和零气交替试验结果与1#一致。

2.3 伴热管材质试验

将3种不同材质伴热管线在120℃下通入零气试验,验证其挥发情况。结果表明,不锈钢伴热管线的NMHC-CEMS系统响应接近零,无挥发现象;PTFE和PFA伴热管线的NMHC-CEMS系统响应分别为170 μmol/mol和30 μmol/mol,高温下均存在明显挥发,且加热挥发持续时间长,长时间不用重新加热后,通零气测试,仍存在明显挥发情况。

3 结语

试验结果显示,在室温条件下,低、中、高质量浓度的辛烷标气在传输管线中均有较为明显的吸附残留,故即便无烟气冷凝结露的情形,对样品进行加热传输仍是保证测定结果准确性的必要措施。

在≥90℃的伴热条件下,辛烷在传输管内残留量对测定结果而言基本可忽略,残留量明显低于1%。考虑到VOCs排放行业繁多,涉及排放VOCs种类的多样性,以及综合能耗方面,认为120℃为合适的加热温度,可以降低伴热管线的吸附残留率,更好地满足现场对多碳数烟气的分析,提高

NMHC-CEMS监测数据的准确性。

用市面上不同材质的伴热管线试验,PTFE和PFA材质伴热管线在高温伴热下挥发明显,不锈钢伴热管线在NMHC-CEMS应用中效果较好。

[参考文献]

- [1] 谢馨,陆芝伟,秦承华.南京市固定污染源非甲烷总烃在线监测系统比对监测探讨[J].环境监测管理与技术,2019,31(3):68-71.
- [2] 环境保护部.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:HJ/T 38—2017[S].北京:中国环境出版社,2017.
- [3] 万婷婷,彭涛,景立新.气相色谱法检测废气中甲烷非甲烷总烃的问题研究[J].中国环境监测,2016,32(3):120-125.
- [4] 彭涛,戴源,陈蕾.气相色谱法测定废气中非甲烷总烃的标准气体选择[J].环境监测管理与技术,2016,28(4):69-73.
- [5] 刘霞.挥发性有机物污染及防治对策[J].资源节约与环保,2020(11):105-106.
- [6] 代雪萍,王焱,谢晓峰,等.挥发性有机物治理技术研究现状[J].材料工程,2020,48(11):1-8.
- [7] SUN W, SHAO M, GRANIER C, et al. Long-term trends of anthropogenic SO₂, NO_x, CO, and NMVOCs emissions in China [J]. Earths Future, 2018, 6(8): 1112-1133.
- [8] 生态环境部.固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统技术要求及检测方法:HJ 1013—2018[S].北京:中国环境出版集团,2018.
- [9] US EPA. Performance specification 9—Specifications and test procedures for gas chromatographic continuous emission monitoring systems in stationary sources [S]. Washington D. C.: US EPA, 2020.
- [10] US EPA. Performance specification 8A—Specifications and test procedures for total hydrocarbon continuous monitoring systems in stationary sources [S]. Washington D. C.: US EPA, 2017.