

煤气化过程中气态污染物采样分析的研究进展(续)

刘安琪,王小波,赵增立*,李海滨

(中科院广州能源研究所可再生能源和天然气水合物重点实验室,广东 广州 510640)

摘要: 通过考察气态污染物采样方法的基本原理,对比分析国内外常压采样系统和加压采样系统的设计特征,选择煤气化过程中5种常见气态污染物为分析对象,列举常用的化学分析法和仪器分析法,为加压气化装置采样系统的设计提供参考材料和建议,归纳了一些有助于提高气态污染物检测数据可靠性的措施,希望能为煤气化过程中(特别是加压煤气化过程中)气态污染物采样系统的设计提供思路和借鉴。

关键词: 煤气化;气态污染物;采样;分析

中图分类号: X511; X502 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)05-0013-04

Research Development of Sampling and Analysis for Gaseous Effluents from Product Gas in Coal Gasification(continue)

LIU An-qi, WANG Xiao-bo, ZHAO Zeng-li*, LI Hai-bin

(Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Guangzhou

Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract: The 5 kinds of common gaseous effluents were selected for analytical objects in the process of coal gasification such as NH_3 , HCN , H_2S , COS and CS_2 . Based on the fundamental principle of sampling method for isokinetic and non-isokinetic sampling system, sampling systems for both atmospheric gasification and pressured gasification at home and abroad were contrasted and analyzed. Some common chemical and instrumental analysis methods were listed. The recent achievements for reliable analysis on gaseous effluent were summarized to provide conception and reference for designing sampling system especially for pressured coal gasification.

Key words: Coal gasification; Gaseous effluents; Sampling; Analysis

3.2.1 光谱分析法

光谱分析法的基本原理是,当一束光线照射到物质表面时,它与物质的原子和分子相互作用,光线可能透过物质,可能部分被吸收,可能发生发射、散射和衍射,或者产生荧光。因此,光学检测器是根据光谱发生原理,用光过滤器选择所要监测的光谱范围,其形式有多种多样,常用的有基于光的吸收、散射、衍射、荧光、光电离或光声转换等。以下介绍几种可用于检测煤气化过程中气态污染物的光谱分析法^[14]。

紫外荧光法可用于 H_2S 的现场检测分析,该法将 H_2S 转化为 SO_2 ,采用紫外荧光法测定 SO_2 的浓度,进而换算成 H_2S 的浓度,可用于 H_2S 环境应急自动连续监测,检测范围为 $0 \sim 20 \times 10^{-6}$ 。由于

高浓度水蒸气和 SO_2 对测试有正干扰,应实现加装干燥器和过滤器,除去水蒸气和 SO_2 。

傅立叶变换红外光谱法采用光的干涉原理,通过傅立叶变换的数学处理获得红外光谱,并与标准图谱相比较,对气体中的污染物进行定性和定量。在一定条件下, NH_3 和 HCN 对红外线辐射的特征吸收系数均为常数,使红外线通过气体样品 NH_3 或 HCN 的厚度和辐射源的强度保持一定,通过测量辐射能量的衰减来测定相关的浓度。这种方法可同时测量多种物质,但待测物质之间可能存在干扰。

收稿日期: 2011-09-06; 修订日期: 2012-06-18

作者简介: 刘安琪(1981—),女,广西柳州人,助理研究员,硕士,从事固体及废弃物转化利用过程及环境分析研究工作。

* 通讯作者: 赵增立 E-mail: zhaozl@ms.giec.ac.cn

DOAS系统基于差分吸收光谱法,也称长光程法,利用气体分子各自具有的光谱吸收特征,对光源强度进行吸收确定其浓度,可以同时测量多种污染物,如 H_2S 、 SO_2 、 NH_3 、 NO_x 等污染物^[18-19]。

3.2.2 电化学传感器法

电化学传感器可用于绝大多数游离态小分子的检测。通常凡是能与某种特定电解质溶液发生

氧化还原反应的分子,都可通过电测法进行定量分析。电化学传感器的结构比较简单,成本较低,高质量的产品性能稳定,测量范围和分辨率基本能达到室内环境检测的要求。缺点为只适合于对无机和少部分有机小分子气体的检测,且由于电解质与被测气体发生不可逆化学反应而被消耗,故其使用寿命一般比较短,约为二三年,见表2。

表2 检测煤气化过程中气态污染物的电化学传感器法^[14,20]

Table 2 Electrochemical sensor detection analysis for gaseous effluents from product gas in coal gasification

可测气体	NH_3	HCN	H_2S
测量原理	NH_3 气体扩散进入电解槽,在恒定电位下发生电极反应,极限电流与 NH_3 浓度成正比	HCN 气体扩散到工作电极表面发生氧化还原反应,电解电流与 HCN 浓度成正比	库仑法:气体导入有溴化钾酸性溶液的滴定池内,电解反应产生的电流正比于 H_2S 浓度 气敏电极法:气体进入电解液转化成 S^{2-} ,通过测量电极电位求算 H_2S 浓度
可测范围	0 ~ 350 mL/m ³	0 ~ 100 mL/m ³	0 ~ 500 mL/m ³
分辨率	0.01 mL/m ³	0.01 mL/m ³	0.01 mL/m ³
可能干扰	H_2S 、 SO_2 、 NO 、 HCN	湿度过高或存在冷凝现象	NH_3

3.2.3 色谱分析法

目前尚无利用色谱法在线检测气态污染物的相关标准,但近年来国外相关的报道逐渐增多。Stahlberg等^[12]设计了一套稀释型在线采样系统,气体经过浓度和温度的调节后可直接进入快速气相色谱,成功分析高压气化系统中 H_2S 和 COS 的含量。Henrik Wiinikka等^[21]利用快速气相色谱仪(Varian CP-3800)成功分析造纸黑液加压气化过程中产生的 H_2S 和 COS 等气体的浓度。辽宁省环境监测中心站^[22]利用以高分子多孔微球为固定相的玻璃分离柱和火焰光度检测器检测,成功分离了废气中高浓度 SO_2 和 H_2S ,峰形对称,分析速度快。江苏省环境监测中心^[23]采用热脱附/气相色谱脉冲式火焰光度检测器测定 H_2S 、甲硫醇、二甲二硫和甲硫醚,灵敏度高,精密度佳,回收率良好,适用于低浓度含硫化化合物的检测。

4 建议

根据以上内容的阐述和分析,认为气态污染物的采样系统可以按以下思路进行设计,首先掌握相关气体参数(如采样孔温度、压力、流速、水分含量、颗粒物浓度、气体主要成分等)根据待测对象的特性选择合适的分析方法,进而根据分析方法的要求及采样对象的特性设计采样系统。通过对比分析国内外气态污染物采样系统,发现系统压力是

影响采样系统的重要因素,针对加压采样系统,应该特别关注几点:

(1) 加压气样必须经过减压操作后才能收集取样,减压系统至少存在安全截止和流量调节等2种阀门,前者安装在采样孔前,在紧急时刻可及时制动关闭气路,防止意外发生;后者的构造适于控制气流压强和速率,满足采样要求。

(2) 若气样中含有固体颗粒物,应该选择非等速采样法,因为在高压采样操作过程中不适宜移动改变采样器,使用非等速采样法,便于设计采样探头角度形状,防止积尘堵塞。

(3) 固体颗粒在高压高温的环境下,对采样管路的冲刷强度很大。因此,采样器的材料应该能够耐温、耐压、耐冲刷,加热段一般选用不锈钢、耐高温陶瓷(SiC)等材料,非加热段可考虑使用聚四氟乙烯、石英玻璃、硅胶等材料,防止待测组分腐蚀管路或吸附在管壁。

(4) 采样器的过滤方式分在线和离线2种,前者可很好解决过滤、采样管堵塞等问题,但应注意考虑滤头抗颗粒冲刷的能力,并防止颗粒在滤头聚集,可加装反吹系统,在采样间隙清洗滤头;若气样中颗粒较多,不易解决前置滤头堵塞或冲刷损害等问题,适于采用离线过滤的方式,利用旋风分离、材料阻挡等过滤方式分离气固两相。

(5) 若选用采样管路与分析仪器直接联结的

在线测量方式,当气态污染物的含量较高时,可在分析前引入惰性气体稀释浓度,并注意控制采样管路内的流量和温度,使待测气体条件符合仪器分析的测量要求。

(6) 煤气化过程中若用水蒸气作为气化剂,收集气体的水分含量较高,须采用伴热采样管线,防止水蒸气在管路中冷凝,影响监测结果。同时必须在流量计前加装干燥除湿装置,确保流量计量装置正常工作。

另外,为提高气态污染物检测数据的可靠性,还应注意以下几点:

(1) 对于任何气态污染物的采样分析,分析方法直接影响监测的可靠性。因此,选择分析方法前,可通过文献调研或实测方式了解待测气体的组分及浓度范围,参考各分析方法的测量范围和干扰情况,及时调整检测方案。

(2) 采样前注意检查采样管路的气密性,防止气体泄漏影响采样数据的准确,严重时甚至影响采样操作者的人身安全。实验前可采用气泵抽气的方式检测管路气密性,实验过程中可根据吸收瓶内冒泡情况大致判断采样管路气密情况。

(3) 在气态污染物检测中,采气流量和采样时间为对采样体积的控制。若可以根据吸收液的颜色或状态变化判断污染物含量,则能比较方便控制采样体积;若无法现场显色,采样人员应根据吸收装置的情况及污染物的特性做出初步判定,必要时可对同一监测指标按不同采样体积分别采样,选择适当的结果进行计算,避免无效监测造成返工。

(4) 若选用化学吸收法测量气体组成,吸收液的转移操作会影响检测的可靠性,应采用不干扰分析结果的溶液充分淋洗吸收瓶,将全部溶液转移至可定容的仪器中,既保证该次分析结果的精确性,又防止对下次监测结果产生累积影响。

(5) 有研究表明,待分析的气态污染物可能在离线过滤时凝结在过滤材料上(如 NH_3 和 HCl 在气流中碰撞结合,当温度低于 $338\text{ }^\circ\text{C}$ 时会有凝结现象^[24]),因此采样结束后有必要将过滤材料取出,分析滤尘的组分。

(6) 为了辨别数据的可靠程度,可在特定单元系统对关注元素进行物料衡算(如 C、S、N 等),通常偏差在 5% 以内比较正常,但若考察的单元过大,某些物料以结渣团聚的形式吸附在系统的管壁内^[25],容易产生较大偏差,但误差一般不应大于

20%,否则应重新审视采样和分析方法的可靠性。

5 结语

煤气化是洁净、高效利用煤炭资源的主要途径,气态污染物的存在及其危害影响煤气化技术发展和洁净利用,只有正确分析各组分含量,才能提出过程控制及后续净化的思路和方法。随着加压煤气化技术的发展,加压气化装置中气态污染物的采样分析方法必将受到关注。通过考察气态污染物采样方法的基本原理,对比分析国内外常压采样系统和加压采样系统的设计特征,选择煤气化过程中 5 种常见气态污染物为分析对象,列举常用的化学分析法和仪器分析法,为加压气化装置采样系统的设计提供参考材料和建议,归纳了一些有助于提高气态污染物检测数据可靠性的措施,希望能为煤气化过程中(特别是加压煤气化过程)气态污染物采样系统的设计提供思路和借鉴。

[参考文献]

- [1] 张素琳. 煤洁净利用技术是 21 世纪煤化工的发展方向[J]. 科技情报开发与经济, 2003, 13(4): 61-62.
- [2] 房倚天, 王洋, 马小云, 等. 灰熔聚流化床粉煤气化技术加压大型化研发新进展[J]. 煤化工, 2007, 32(1): 11-15.
- [3] 师琼. 洁净煤技术的发展简史[D]. 太原: 山西大学科学技术哲学研究中心, 2007.
- [4] 莊茂森. 空氣污染檢測概論[J]. 能源環保工業雜誌, 2000, 4: 36-43.
- [5] 张月明, 高翔, 沈跃文. 烟尘测试测孔位置的探讨[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(4): 73-74.
- [6] FREEBURN S A, HOUCK J E. Wood gasification facility: sampling plan facility located at North Powder (DOE/BP/62790-2, DE90004545) [R]. Washington DC: Oregon, Pacific Northwest and Alaska Regional Biomass Energy Program, Bonneville Power Administration, 1989.
- [7] PAGE G C. Environmental assessment: source test and evaluation report-Chapman low-Btu gasification (EPA-600/7-78-202) [R]. Washington DC: EPA, 1978.
- [8] MAYER G C. Correlating process parameters and tar/water production for a slagging fixed-bed gasifier [C]. Proc. Denver: Symposium on instrumentation and control for fossil energy processes, 1979: 399-413.
- [9] ESPLIN G J, FUNG D P C, HSU C C. Development of sampling and analytical procedures for biomass gasifies [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1985, 63(6): 946-953.
- [10] POCHAN M J, MASSEY M J. Design and operation of a sampling train for the analysis of effluents in coal gasification gas-phase process streams [R]. Pittsburgh: Carnegie-Mellon Univ., 1978.

- [11] PIERNOCK J L. Methodology for determination of gas phase effluent rates in coal gasification systems (DOE/ET/10249-103) [R]. Carnegie-Mellon Univ. ,1979.
- [12] STAHLBERG P ,LEPPAMAKI E ,PITKANEN P ,et al. Development of sampling and analytical systems for pressurized gasification processes[C]. Matinlinna J (eds) ,Hupa: Yearbook of the Liekki Programme ,1995: 829 - 847.
- [13] 国家环境保护局,国家技术监督局. GB/T 16157 - 1996 固体污染源排气中的颗粒物测定与气态污染物采样方法[S]. 北京: 中国环境出版社, 1996.
- [14] 国家环境保护总局. 空气和废气检测分析方法[M]. 4 版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [15] 肖凤香,王玉龙. 焦炉煤气采样方法的改进[J]. 燃料与化工, 2010, 41(1): 52.
- [16] 朱法华,李辉,邱曙光. 烟气排放连续监测技术的发展及应用前景[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(4): 10 - 14.
- [17] 周林爱,潘雅玲. 光谱仪器在农业环保领域中的应用[J]. 光谱仪器与分析, 2003, 10(1): 18 - 23.
- [18] 李红. DOAS2000 差分光谱仪在环境监测中的应用[J]. 黑龙江石油化工, 2000, 18(1): 47 - 48.
- [19] 齐岩松. DOAS 环境空气质量自动化监测系统运行维护[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(4): 45 - 46.
- [20] 张思福. 室内空气现场实时监测的技术和仪器[J]. 工程质量, 2004, 12(2): 12 - 15.
- [21] HENRIK W ,PER C ,FREDIRK G ,et al. Design and methodology of a high temperature gas sampling system for pressurized black liquor gasification[J]. Fuel, 2010, 89: 2583 - 2591.
- [22] 周志,史宝成. 废气中二氧化硫和硫化氢的气相色谱分析[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(4): 29 - 30.
- [23] 李娟,章勇,丁曦宁. 热脱附/气相色谱法测定空气中含硫化合物[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(6): 44 - 46.
- [24] MORTIMER C E. Das basiswissen der chemie [M]. 6 Edition, Germany: Taschenbuch, 1996.
- [25] HAIFENG Z ,THOMAS H F. Nitrogen transformations during secondary coal pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2001, 15: 1512 - 1522.

本栏目责任编辑 姚朝英 薛光璞

• 简讯 •

美设“超级基金”治理土地污染 环境经济双赢

科技日报消息 土地污染在全世界范围内都是日益严重的环境问题,不但威胁公众健康,也制约地方经济发展。为解决这一环境“顽疾”,美国早在20世纪80年代就建立起相应的制度,利用法律和财政手段确保受污染土地得到有效治理。

“棕地”是国际上对高污染、高耗能企业设施搬迁后遗留下地块的统称。美国国会1980年通过了《环境应对、赔偿和责任综合法》,批准设立污染场地管理与修复基金即“超级基金”,授权环保署对全国“棕地”进行管理。政府以这一基金为核心,制定了全面有效的“棕地”管理框架,从环境监测、风险评价到场地修复都建立了标准的管理体系,为污染地块的管理和土地再利用提供了有力支持。

环境事件催生新制度。事实上,美国政府构建“超级基金”制度源自污染带来的惨痛教训。“拉夫运河事件”就是这其中最具标志性的环保事件。

1942年至1953年,美国胡克化学公司在纽约州拉夫运河中弃置了2.18万吨化学废物,运河被填埋后,这一带成了一片广阔的土地。胡克公司后来将这一地块以1美元的价格出售给尼亚加拉瀑布学校董事会。很快,董事会决定在那里建造学校,周围也随之发展成为居民社区。

落实具体法律责任。“超级基金”的主要资金来源是美国国内生产石油和进口石油产品税、化学品原料税、环境税、罚款等。它所规定的责任主体包括泄漏和处理危险废物或危险设施的所有人或营运人,危险物品的生产者以及对危险废物的处置、处理和运输做出安排的人,包括危险废物的运输者。

这一法案最重要的条款之一,就是针对责任方建立“严格、连带和具有追溯力”的法律责任。这意味着,不论潜在责任方是否实际参与或造成了场地污染,也不论污染行为发生时是否合法,潜在责任方都必须为场地污染负责。

地块治理也强调“秋后算账”。美国环保署14日以“构成重大公共健康风险”为由,将分布在多个州的12个地块纳入污染场地(通常称作“棕地”)国家优先目录,使目录中的“棕地”数量达到1676块。

那些造成地块污染的企业或机构想一搬了之,恐怕不那么容易。环保署说,该机构下一步将确认哪些企业、机构或个人应对这些地块的污染状况负责,然后要求他们支付清理费或自行清理;如果无法确认责任方,美国政府将代为清理。

环保和经济效益双赢。“超级基金”法在美国实施30余年,经过不断的调整和修正,为美国生态环境保护和民众健康做出重大贡献。据统计,截至2008年,相关法规颁布实施以来,共清理有害土壤、废物和沉积物1亿多 m^3 ;清理垃圾渗滤液、地下水、地表水约12.9亿 m^3 ,为数百万人提供了洁净的饮用水源。

摘自 www.jshb.gov.cn 2012-09-20