

燃煤电厂烟气中汞的采样与分析方法

管一明,王宏亮,许月阳,薛建明,王小明,王 铮

(国电科学技术研究院(国电环境保护研究院),江苏 南京 210031)

摘 要: 汞的测试技术包括采样和分析两部分,其中汞含量的分析方法已经相对比较成熟,限制测试技术发展的诸多问题主要来源于取样过程。根据不同的取样方式,将现有测试技术分为湿式采样分析法、干式采样分析法以及在线分析技术3种,重点介绍了3种方法的采样原理、系统构成、过程的影响因素以及适用范围。最后针对 CVAAS、CVAFS、AES 3种汞含量测定技术在 Hg CEMS 测试系统中的应用进行了对比介绍。

关键词: 燃煤电厂;汞;采集;分析

中图分类号: X830.2

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2012)-02-0016-04

Sampling and Analysis Method of Mercury in Flue Gas of Coal-fired Power Plant

GUAN Yi-ming, WANG Hong-liang, XU Yue-yang, XUE Jian-ming, WANG Xiao-ming, WANG Zheng

(Guodian Science and Technology Research Institute(State Power Environmental Protection Research Institute), Nanjing, Jiangsu 210031, China)

ABSTRACT: Mercury testing technology is consists of sampling and analysis, and the analysis method of mercury content has been relatively mature. Quite a lot of problems come from the sampling process, which limit the development of the mercury testing technology. According to different sampling methods, the existing testing technology has been divided into wet sampling analysis, dry sampling method and on-line analysis technology. The sampling principle, system structure, process and range of application of the three methods are introduced. Finally, the application in Hg CEMS testing systems of three mercury content testing technologies of CVAAS, CVAFS, AES are introduced and compared.

KEY WORDS: coal-fired power plant; mercury; sampling; analysis

0 引言

目前中国燃煤电厂汞排放量占大气汞排放总量的33.6%,位居各行业之首,已成为继粉尘、SO₂、NO_x之后的第四大污染物。正在开展的燃煤电厂汞污染控制的试点工作,旨在了解中国燃煤电厂汞排放现状和规律,探索符合中国国情的汞污染控制技术。无论是环保监测,还是排放控制,准确、稳定、可靠、经济的汞检测方法是开展各项工作的必要条件^[1]。

相对于其他污染物而言,燃煤烟气中汞的测定存在以下难点。首先,汞在烟气中存在形态复杂,分为元素汞(Hg⁰)、氧化态汞(Hg²⁺)和颗粒态汞(Hg^p)3种形态,而且3种形态的汞之间还存在相互转化。其次,检出限低,烟气中汞的排放浓度一般比SO₂、NO_x等低四五个数量级,达到10⁻⁹级。从20世纪90年代至今,国内外针对燃煤电厂烟气中汞测试方法的探索开展了大量工作,形成了一些具有实际应用价值的方法。根据取样方式和测量周期的不同,可以将这些方法大致分为3种:湿式

取样分析法、干式取样分析法和在线分析技术。

1 湿式取样分析法

对于人为污染源(如燃煤电厂)汞排放浓度的测量,最多采用的是链式取样的方式提取具有代表性的样品,之后选择相应的分析方法进行含量测定。采样链一般由等速取样头、过滤器以及液态吸附剂系统构成。采用等速取样的方式可以保证所采气样中飞灰的含量具有代表性,过滤器则用于拦截飞灰,实现对附着在飞灰上的颗粒汞的采集,而吸附剂系统的作用则是采集气态汞。湿式取样分析法主要有以下几种:安大略法(OHM)、EPA

收稿日期:2011-11-17;修订日期:2011-12-13

基金项目:国家环保公益性行业科研专项(200909025);国电集团重点科技项目(HZ1015)。

作者简介:管一明(1968—),女,高级工程师,硕士,从事火电厂环境保护工作。

Method 29、EPA Method 101A、三羟甲基氨基甲烷缓冲液法(Tris Buffer Method)、EN-13211 以及 RTI 法等。近年来,OHM 被美国环保署(EPA)和能源部(DOE)推荐为美国国内采集和分析燃煤电厂烟气中不同形态汞的标准方法^[2],故下面以安大略法为例对湿式取样分析法进行介绍。

1.1 安大略法

该方法适用于元素汞、氧化态汞、颗粒态汞和总汞浓度大约在 $0.5 \sim 100 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 条件下的测量。总取样时间应至少 2 h,但不能超过 3 h。后期样品分析需要 2~3 周的时间。安大略法取样系统主要由石英取样管、加热装置、过滤器(石英纤维过滤纸)、一组吸收瓶(置于冰浴中)、流量计和真空泵等组成。首先从烟气中等速抽取样气,然后分别流经过滤器、冲击式吸收管组,最后排出系统。其中颗粒态汞由位于取样枪前端的石英纤维滤筒捕获,而两种气态汞则分别被装有不同溶液的吸收瓶吸收。需要注意的是取样管线的温度应维持在 120°C 或者与采样点烟气温度相同(烟气温度高于 120°C),以防止出现冷凝。此方法共设有 8 个吸收瓶,1[#]、2[#]、3[#] 吸收瓶盛有 1 mol/L KCl 溶液,4[#] 吸收瓶盛有 5% HNO_3 (V/V) + 10% H_2O_2 (V/V),5[#]、6[#]、7[#] 吸收瓶盛有 4% KMnO_4 (W/V) + 10% H_2SO_4 (V/V),8[#] 吸收瓶盛有干燥剂用于吸收水分。其中 1[#]—3[#] 吸收氧化态汞,4[#]—7[#] 吸收元素态汞。取样结束后,样品被恢复、消解,然后用冷蒸汽原子吸收光谱法(CVAAS)或冷原子荧光光谱法(CVAFS)测定汞含量。安大略法取样系统见图 1。

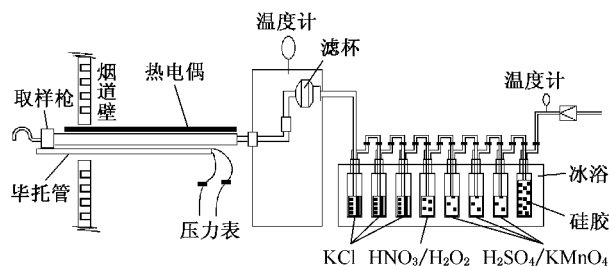


图1 安大略法取样系统示意

虽然目前国内外比较普遍采用安大略法,但作为一种湿化学方法,仍存在以下不足:取样测试操作流程复杂;需要较大的取样量以克服溶液空白;操作过程中会产生有毒有害物质,容易产生预料不到的污染;对操作人员技术水平要求很高;等等^[3,4]。

1.2 湿式取样分析法的影响因素

汞浓度测量结果的准确性受到烟气浓度、取样

操作程序、设备参数等诸多因素的影响。为了提高准确性,采样前必须选择合适的取样位置,进行系统查漏,完成显示系统组件的精度标定,采样结束后遵照样品恢复、制剂和分析的操作规程对样品进行分析。

取样位置的选择受烟气温度和飞灰含量两个因素的影响,首先取样点处的烟气温度在取样器和过滤器材料的热稳定范围内;其次由于高浓度飞灰会对 3 种汞的形态分布产生影响,导致形态汞测量不准确,所以测试点应尽量选在颗粒物控制设施之后。如果将取样点设置在颗粒物浓度较高的区域时,取样枪的过滤网上会很快吸附大量飞灰。飞灰会带来两个方面的影响:一是当被抽取的烟气通过吸附着飞灰的过滤网表面时,气态汞会被飞灰吸附;二是由于飞灰具有催化氧化的作用,可以将部分元素态汞转化为氧化态汞。上述现象都对形态汞的测量结果产生影响,但总汞量不变。上述各种形态汞之间相互转化的量值受煤质、飞灰浓度、飞灰温度、烟气成分以及采样时长等因素的影响。

当锅炉尾部设有湿式脱硫装置时,会使得其下游烟气中存在液滴,而等速取样无法采集到烟气中的液滴。由于氧化态汞易溶于水,液滴内含有的汞则无法被检测到,所以会影响汞含量的准确测量。

2 干式取样分析法

1991 年由美国 EPRI 首次将干式取样分析法应用于燃煤电厂烟气中汞浓度的测量,此后出现 MESA、MIT、FMMS、FAMS、FSTM、Quick SEMTM 等用于测量气态总汞和形态汞的方法。各种方法经过长期实际测试的应用,发现干式取样分析法在采集颗粒汞以及不同价态气态汞(Hg^0 、 Hg^{2+})分离方面精度不高。现阶段在美国被广泛应用的干式取样分析法是基于 Method 30B 原理设计的吸附碳管法,该方法只用于气态总汞的测量。

相对于湿式取样,干式取样在吸附剂选择以及采样系统的结构方面进行了很大的调整。吸附剂采用固态物质,主要是以改性后的活性炭为主。利用安装在取样探管内部的几个单元式收集器对气态汞进行捕集,取代了湿式中取样探管后设置的冲击式吸收管组。Method 30B 规定取样探管内至少前后依次布置两节装有吸附剂的收集器,第一节用于捕集绝大部分的气态汞,第二节用于捕集穿过第一个吸收管的剩余气态汞。图 2 是取样探头的结构示意图,如图所示过滤器后采用双收集器布置方式。

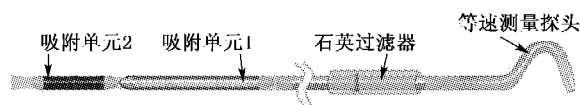


图2 取样探管及样品捕集器示意

干式取样流程是样气在真空泵的抽吸作用下进入取样探管,当通过收集器时吸附剂将气态汞吸附下来。样气随后进入除湿装置除去水分,最后经气体流量计后被排出采样系统。取样结束后将收集器内的吸附剂取出,进行样品恢复将汞提取出来,而后经紫外光原子荧光法(UVAF)、紫外光原子吸收法(UVAA)(根据汞含量选择是否需要预先进行金汞齐富集)或者X射线荧光分析法(XRF)对汞含量进行测量。其中恢复方法包括浸析法、消解法、热解析法等。图3为Method 30B取样系统示意图。

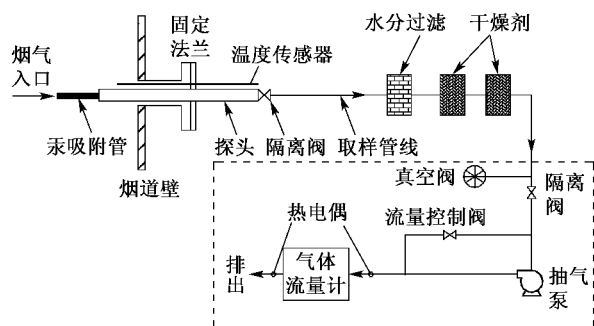


图3 Method 30B 取样系统示意

干式取样分析法的整个采样系统不需要任何的化学清洗,具有可操作性强、稳定性好、成本低等优点。但是这种方法所测结果是取样周期内汞的平均值,并且样品必须送回实验室进行分析,结果的获得有一定的滞后性。同时,取样介质的选择吸收特性、吸收效率以及分析物的回收效率等不确定因素对该测试系统的使用和发展形成了一定的制约。

3 在线分析技术

虽然湿式和干式取样分析法能够有效地测定总汞和各种形态汞的含量,但是两种方法测得的结果是取样周期内的平均值,并且抽取样品后必须送至实验室进行分析,不能及时得到测试结果。而在例如燃煤电厂汞排放规律研究、汞脱除技术的研发以及对电厂实施汞排放连续监测等方面,都需要在线分析技术的支持。干式取样分析法每次采样结果显示的是取样周期内的平均浓度,而Hg CEMS测试结果更能准确反映出汞浓度受各类因素影响而产生的波动。

Hg CEMS测试系统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 标准气体)等^[5]。Hg CEMS测试系统流程见图4。

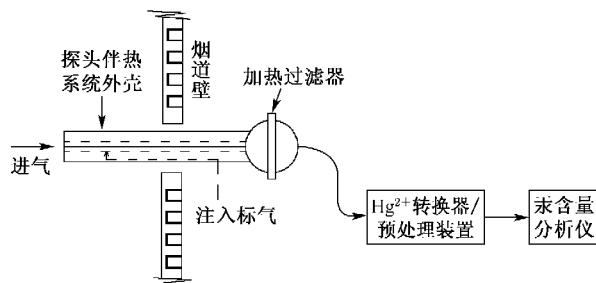


图4 Hg CEMS 测试系统

现有技术的Hg CEMS测试系统都只能直接监测元素汞,而氧化态汞需要通过转化系统还原成元素汞的形式监测。其中氧化汞向元素汞的转化方式分两种,①湿法:将样气通入盛有还原剂的转换单元内采用湿化学方法还原氧化态的汞,常用试剂有 SnCl_2 等;②干法:采用高温催化剂或者高温加热转化的方式完成氧化汞向元素汞的转化。湿法转换单元在实际应用过程中存在3个方面的限制因素,首先其使用大量的腐蚀性化学试剂,影响了整个Hg CEMS测试系统可靠性;其次由于还原后产生的大量废液是有毒废物不能直接排弃,必须进行相应处理,增加了系统的复杂性和相应的成本;最后因为烟气中不同组分以及3种形态汞与还原剂之间的反应机理还没有被完全掌握,所以方法存在一定的不确定性。对于使用高温催化剂的干转化法,则存在催化剂寿命较短、成本较高等需要解决的问题。通过转化单元后的样气必须先进行干扰因素的消除,才能通过仪器进行分析。其中影响测量精度的主要因素包括水分、酸性气体等。

尽管从理论上讲,颗粒态汞也可以像氧化态汞一样被转化为元素汞进行测定,但由于管线传输及烟尘等颗粒物的潜在干扰等问题,使得在实际操作中很难实现这种转化。现阶段的Hg CEMS测试系统还不具备颗粒态汞的测量能力,因而通常意义上的总汞连续监测技术只是气态汞的总量浓度连续监测。

4 样品分析方法

虽然湿式取样分析法、干式取样分析法和在线

分析技术采集的样品都可以用冷蒸气原子吸收光谱法(CVAAS)、冷蒸气原子荧光光谱法(CVAFS)等测定汞的含量,但是由于3种方法的检测样分别为液、固、气3种不同的形态,检测前需要使用不同的处理方法。下面以在线分析技术的样品分析为例介绍各种分析方法。

4.1 冷蒸气原子吸收光谱法(CVAAS)

冷原子吸收法是专门分析汞的一种方法^[6,7],其原理是通过测量蒸气相中基态原子在汞特征电磁辐射253.7 nm波长处的吸收确定汞的含量。但是烟气中SO₂、NO、VOCs以及颗粒物等会对测量结果产生干扰,导致结果的准确度下降^[8]。现阶段消除干扰的方法主要有4种:①利用金膜扩散管富集样气中的微量汞,排除干扰气体。②使样气分成两股,将其中一股中的汞除去,然后通过同一光源照射,由于干扰气体以同样的效果影响两路光强信号,所以通过比较两个吸收室的输出确定汞的含量;③利用压致展宽效应,将通过吸收室后的光线分成两股,一股再通过饱和汞蒸气室,然后测量两股透出光线强度的比值;④利用“塞曼效应”,比较在光源上施加磁场与不加磁场时,通过吸收室的光线强度的比值,进而测算出汞的浓度^[9]。

4.2 冷蒸气原子荧光光谱法(CVAFS)

由于激发态汞原子会与样气中其他组分碰撞(尤其是氧气、氮气),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,因此CVAFS法通常采用金膜富集齐化汞消除其他组分的影响。富集后的汞同样经高温解附,随后利用氩气作为载气带入检测单元,检测单元中的汞原子被脉冲汞放电灯激发出荧光,荧光强度由光电倍增管进行监测,进而换算成汞的含量。由于氮气的荧光猝灭效应,CVAFS法不能将氮气作为载气。相比而言,CVAFS法比CVAAS法灵敏度高,因此该方法正逐渐被应用到各种汞检测仪器。

4.3 原子发射光谱法(AES)

在Hg CEMS测试系统中利用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Hg CEMS测试系统中还没有得到广泛应用。

5 结论

综上所述,目前燃煤电厂汞的测量方法很多,每种方法都有其各自的优缺点,技术人员可根据需求选择合适的测定方法。

以安大略法为代表的湿式取样分析法,可以准确测定烟气中不同形态的汞,但是测试过程复杂、过程中容易产生污染、人工操作环节较多,且与其他两种方法相比测试周期最长,可用于专业的第三方环保检测;干式取样分析法不需要任何的化学试剂,具有可操作性强、稳定性好等优点,同时也存在只能测定气态总汞、取样介质吸收效率以及分析物的回收效率不稳定等因素的制约,比较适合于环保检测与核查;在线分析技术能够实现气态汞(Hg⁰、Hg²⁺)的分别测定,自动化程度高、测试周期短,但是成本最高,适用于生产及环保的在线实时监控。

相对于各种取样方法存在的限制因素,汞元素含量的分析方法已经比较成熟。其中CVAAS被在线分析技术所广泛采用,但随着CVAFS的逐步成熟,其具有相对较高灵敏度的优势将逐渐显现。同时作为一种解决在线分析技术无法测定颗粒汞的潜在方法,AES法已被部分测试仪所采用。

[参考文献]

- [1] 申哲民,马晶,向飞. 活性炭负载氧化剂去除燃煤烟气中单质汞的研究[J]. 环境监控与预警,2010,2(2):46-48.
- [2] 杨祥花,段钰锋,杨林军,等. 燃煤电厂烟气中的汞浓度测量[J]. 清洁煤燃烧与发电技术,2005(5):25-29.
- [3] MEIJ R. A sampling method based on activated carbon for gaseous mercury in ambient air and flue gases[J]. Water, Air, and Soil Pollution,1991, 56: 117-129.
- [4] PRESTBO E M, BLOOM N S. Mercury speciation adsorption (MESA) method for combustion flue gas: methodology, artifacts, Inter-comparison, and atmospheric implications [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1995, 80: 145-158.
- [5] 郑海明. 固定污染源烟气中汞排放连续监测系统[J]. 环境监测管理和技术,2009,21(1):8-12.
- [6] DEPOI F S, POZEBON D, KALKREUTH W D. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants[J]. International Journal of Coal Geology,2008,76(3): 227-236.
- [7] GOODARZI F, HUGGINS F E, SANEI H. Assessment of elements, speciation of As, Cr, Ni and emitted Hg for a Canadian power plant burning bituminous coal[J]. International Journal of Coal Geology,2008,74(1): 1-12.
- [8] FRENCH B, PRIEBE J. Implementing mercury CEMs in DOE mixed waste treatment systems[C]//A&WM 99th annual-meeting Tucson WM Symposia Inc,1999,1-12.
- [9] 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.