

# 燃煤电厂烟气中汞形态及含量的采样分析方法

刘杰<sup>1,2</sup>, 陈敏敏<sup>3</sup>

(1. 北京锄禾环保技术有限公司, 北京 100084; 2. 北京科技大学, 北京 100083;  
3. 中国环境监测总站, 北京 100012)

**摘要:** 分析燃煤电厂烟气中汞的形态分布, 探讨烟气中汞形态及含量的采样分析方法, 对各种采样分析方法的特点进行了比较。

**关键词:** 燃煤电厂; 烟气; 汞; 采样分析

**中图分类号:** X502 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-4416(2014)12-0A11-04



**作者简介:** 刘杰(1981-), 男, 吉林白山人, 工程师, 大学, 从事环境保护研究与治理工作。

汞蒸气与汞的化合物多有剧毒(慢性), 在环境中容易在生物体内聚积, 很难被捕获, 且在大气中停留时间长, 其危害已受到世界各国的高度重视。近年来, 燃煤电厂已经成为全球最大的人为汞排放源之一。联合国环境规划署(UNEP)的资料显示<sup>[1]</sup>, 2005年全球人为汞排放源向大气的汞排放量约为1 930 t。最大的排放源是化石燃料燃烧, 占总量的45%。其中, 燃煤电厂、工业锅炉排放的汞(500 t)占人为汞排放源排放量的25.9%。美国环境保护署(EPA)在1997年提交给国会的报告中指出, 有33%的人为排放的汞来自燃煤电厂<sup>[2]</sup>。

煤中汞的质量分数(世界范围内)为0.012~0.330 mg/kg, 平均质量分数约0.13 mg/kg, 我国煤中汞的平均质量分数为0.22 mg/kg<sup>[3]</sup>, 高于世界平均水平。我国是燃煤大国, 2009年煤炭消费量超过 $30 \times 10^8$  t, 其中约50%用于火力发电, 由此引起的汞排放污染问题也开始受到关注。本文对燃煤电厂烟气中汞形态及含量的采样分析方法进行研究。

## 1 烟气中汞的形态分布

汞在自然界中以金属汞、无机汞、有机汞的形式存在, 燃煤排入大气的汞可分为气态单质汞、气态二价汞、固态颗粒汞。对于气态二价汞, 常见的无机汞化合物包括HgO、HgS、HgCl<sub>2</sub>等<sup>[4]</sup>。根据煤的沉浮实验结果, 并结合煤中汞含量与硫化物、有机相之间的相关关系可以得出, 煤中汞主要赋存于硫化物相中, 由于煤中的硫化物主要以黄铁矿形式存在, 因此汞主要是赋存于黄铁矿中<sup>[5]</sup>。燃煤电厂烟气中汞的形态分布主要受煤种、燃烧方式、燃烧器类型、锅炉运行条件(如锅炉负荷、过剩空气系数、燃烧温度、烟气成分、烟气气氛、低温下停留时间等)及脱硫除尘系统的布置等多种因素的影响。

电厂煤粉锅炉的炉膛温度通常在1 200~1 500℃, 单质汞是汞的热力稳定形式, 大部分汞的化合物在温度高于800℃时处于热不稳定状态, 分解成单质汞。因此, 在炉膛内煤中几乎所有的汞转变为单

质汞停留在烟气中。烟气从炉膛出口流向烟囱出口的过程中,随着烟气流经各换热设备,烟气温度逐步降低,烟气中汞的形态也发生变化。在烟气降温过程中,烟气中的汞主要以气态汞(气态单质汞、气态二价汞)及固态颗粒汞存在:在低于 400 °C 时烟气中汞以  $\text{HgCl}_2$  为主,高于 600 °C 时以气态单质汞为主,400 ~ 600 °C 二者共存;固态颗粒汞是易被吸附在飞灰或残炭表面的那部分汞,易被除尘器脱除。

## 2 烟气中汞含量的采样分析法

当前国际上已有多种烟气中汞含量的采样分析方法,可归纳为两类:一类是手动采样分析法,另一类是在线采样分析法。手动采样分析法还可分为湿式化学法、干式吸附剂法。

### 2.1 手动采样分析法

#### ① 湿式化学法

##### a. 安大略法

安大略法(Ontario Hydro Method, OHM)被认为是分析燃煤电厂烟气中不同形态汞含量的有效方法,被美国环境保护署和能源部(DOE)等机构推荐为美国的标准方法。安大略法采样分析系统见图1。主要设备包括恒温采样枪(头部为热电偶、恒温采样头)、滤桶加热箱(由石英纤维滤纸、加热器组成)、化学试剂瓶组(放置在冰浴中)、真空泵、累计流量计、孔板流量计等组成。化学试剂瓶组由8个装有不同试剂的吸收瓶组成,用于收集不同形态的汞。恒温采样枪从烟气流中等速采样,固态颗粒汞先由滤桶加热箱中的石英纤维滤纸(被加热器加热)捕集,烟气再依次经过8个试剂瓶。气态二价汞由3个装有  $\text{KCl}$  水溶液(浓度为 1 mol/L)的试剂瓶收集,气态单质汞由1个装有  $\text{HNO}_3$  体积分数为 0.05、 $\text{H}_2\text{O}_2$  体积分数为 0.1 的水溶液的试剂瓶与3个装有  $\text{KMnO}_4$  质量浓度为 40 g/L、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  体积分数为 0.1 的水溶液的试剂瓶收集,最后由装有干燥剂的试剂瓶吸收烟气中的水分。根据孔板流量计的读数调节烟气流量,从而实现等速采样。

采样结束后,对获得的样本进行消解,最后用冷蒸气原子荧光光谱法(CVAFS)或冷原子吸收光谱法(CVAAS)测定样品中的痕量汞,最终得出烟气中各形态汞的含量。

##### b. 美国 EPA - Method 29 法

美国 EPA - Method 29 法借鉴了安大略法,采样

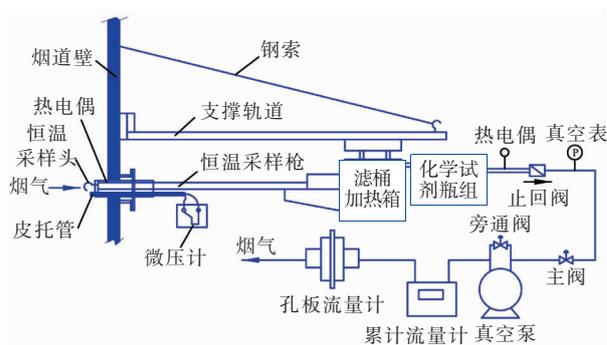


图1 安大略法烟气汞等速采样分析系统

分析系统由滤桶加热箱及化学试剂瓶组(7个置于冰浴中的试剂瓶)组成。烟气中固态颗粒汞先被石英纤维滤纸捕集,然后经过7个试剂瓶,其中前两个试剂瓶为抗冲击的空瓶。气态二价汞由2个装有  $\text{HNO}_3$  体积分数为 0.05、 $\text{H}_2\text{O}_2$  体积分数为 0.1 的水溶液的试剂瓶吸收,气态单质汞由2个装有  $\text{KMnO}_4$  质量浓度为 40 g/L、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  体积分数为 0.1 的水溶液吸收,最后由装有干燥剂的试剂瓶吸收烟气中的水分。样品经消解后,由冷原子吸收光谱法测定样品中的痕量汞,最终得出烟气中各形态汞的含量。

##### c. 英国 BS EN 13211 法

英国标准 BS EN 13211《空气质量 - 固定源排放 - 总汞手工测定方法》推荐的采样分析方法,同样借鉴了安大略法。在采用石英纤维滤纸捕集固态颗粒汞后,由2个装有  $\text{KMnO}_4$  质量分数为 0.02、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  质量分数为 0.1 的水溶液(或  $\text{K}_2\text{CrO}_7$  质量分数为 0.04、 $\text{HNO}_3$  质量分数为 0.2 的水溶液)的试剂瓶吸收气态二价汞、气态单质汞。样品经消解后,由冷原子吸收光谱法测定样品中的痕量汞,但无法对烟气中气态二价汞、气态单质汞的含量单独测定。

#### ② 干式吸附剂法

干式吸附剂法是利用装有固体吸附剂的吸附管,从烟道抽取一定体积的烟气,使烟气中的气态总汞(包括气态单质汞、气态二价汞)被固体吸附剂通过吸附、扩散、离子交换等过程捕捉的分析方法。固体吸附剂吸附的汞可采用冷蒸气原子荧光光谱法或冷原子吸收光谱法进行测定。这种方法适用于气态总汞质量浓度(干气)为 0.1 ~ 50.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  的含汞烟气。

目前,基于干式吸附剂法的采样分析方法主要有 EPA Method 30B 法、40 CFR Part 75 Appendix K

法,两种方法均采用固体吸附剂吸附烟气中的气态总汞。从烟道中以一定的速率抽取一定体积的烟气通过吸附管,采样后的吸附剂采用消解法或直接燃烧法测定烟气中气态总汞的含量。两种方法的主要区别在吸附管的组成不同:EPA Method 30B 法的吸附管由两段组成,第一段主要用于吸附绝大部分气态汞,第二段作为备用段,用于吸附从第一段穿透的气态汞;40 CFR Part 75 Appendix K 法的吸附管由三段组成,前两段与 EPA Method 30B 法的作用基本相同,第三段用于确定气态总汞的回收率。

典型干式吸附剂法采样分析系统见图 2。主要设备包括吸附管、探枪、除湿装置(冷却器、干燥器)、真空表、累计流量计、转子流量计等。采样时,将吸附管固定在探枪上,直接插入烟气流中,在烟气进入累计流量计前,通过除湿装置将烟气中水分去除。根据转子流量计的读数调节烟气流量,从而实现等速采样。采集数据(温度、压力、流量等)通过数据记录器输入计算机进行处理。

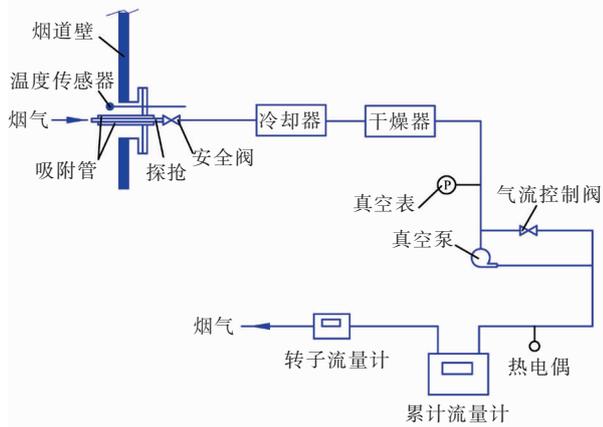


图 2 典型干式吸附剂法采样分析系统

## 2.2 在线采样分析技术

在线采样分析技术近年来发展迅速,可实现在线、实时检测烟气中汞含量。目前,市场上已有多种在线采样分析仪器,既可以测量气态总汞含量,也可分别测定单质汞、气态二价汞。

在线采样分析系统一般由采样装置、测试装置、数据采集与处理装置组成。采样装置负责烟气的采集、输送、预处理、转化,预处理装置可除去烟气中的颗粒物,避免对测试装置的不良影响。测试装置基于冷蒸气原子荧光光谱法、冷原子吸收光谱法等分析方法对样品进行测定。数据采集与处理装置对测

量数据进行采集并处理,生成图谱、报表。

## 3 各种方法的比较

安大略法已作为标准方法使用,灵敏度较高,且能够准确得到烟气中气态单质汞、气态二价汞、固态颗粒汞的含量,可用于校核在线采样分析系统。但在实际检测过程中存在以下问题:①操作复杂。②检测结果实效性较差,需要至少 14 d 才能得到检测结果。③需要实施严格的质量保证与控制措施:a. 采样和分析人员必须受过系统培训;b. 严格控制相关试剂和现场空白试剂中汞的含量,每个采样点至少需要完成一次现场空白测试,若现场空白测试值超过相应采样点测定值的 30%,则该数据必须被标记为可疑;c. 所有样品的回收操作均须在采样后 1 h 内完成。④对操作人员技术水平要求很高。⑤检测费用昂贵。

与湿式化学分析法相比,干式吸附剂法比较简单经济,缩短了获得检测结果的时间,广泛应用于现场实际操作中。但也有局限性:①检测结果为气态总汞。②不适用于烟尘浓度和烟气温度较高的环境。③水分、飞灰和微量元素会对检测结果产生干扰。④存在气态汞穿透失效现象。⑤质量保证与控制措施要求较严格:a. 流量计在采样前后均需校准,温度传感器、真空表在采样前需校准;b. 采样前后需测定系统是否泄漏;c. 对各吸附段的穿透率要求严格;d. 每次测试都要开展加标回收测试,对于气态单质汞要求加标回收率控制在 85% ~ 115%。

在线采样分析系统可直接提供实时的检测结果,并跟踪汞含量在烟道中的变化情况,但其不足之处有:系统昂贵且复杂,需要专业人员运行维护;检测结果易受到三氧化硫等酸性气体、灰分、水分等的干扰;系统的可靠性有待进一步商榷,目前没有可溯源的标准气体用于系统的校准。

## 4 结语

燃煤电厂烟气中汞含量的采样分析方法可以归纳为手动采样分析法、在线采样分析法。手动采样分析法用时较长,在线采样分析法可实现实时检测。目前,我国燃煤电厂烟气中汞含量的检测正处于起步阶段,因此应加强相关研究,建立适合我国实际情况的采样分析方法。

## 参考文献:

[1] 联合国环境署技术工业与经济部. 燃煤电厂汞减排最

- 佳工艺指南[R]. 日内瓦:联合国环境署,2011:15-16.
- [2] 杨祥花,段钰锋,江贻满,等. 燃煤锅炉烟气和飞灰中汞形态分布研究[J]. 煤炭科学技术,2007(12):55-57.
- [3] 王运军,段钰锋,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试验研究[J]. 中国电机工程学报,2008(29):64-69.
- [4] 谭增强,牛国平. 烟气汞脱除的研究进展[J]. 热力发电,2013(10):1-8.
- [5] 冯新斌,洪业汤,洪冰,等. 煤中汞的赋存状态研究[J]. 矿物岩石地球化学通报,2001(2):71-78.

### Sampling Analysis Methods for Mercury Morphology and Content in Flue Gas from Coal-fired Power Plants

LIU Jie, CHEN Minmin

**Abstract:** The morphological distribution of mercury in the flue gas from coal-fired power plants is analyzed. The sampling analysis methods of mercury morphology and content in the flue gas are discussed. The characteristics of the various sampling analysis methods are compared.

**Key words:** coal-fired power plant; flue gas; mercury; sampling analysis

#### · 信息 ·

### 中国石油西南油气田首口煤层气井投入民用

2014年8月12日,中国石油西南油气田公司蜀南气矿完成宁210井民用气管网安装调试并正式供气,预计年效益 $40 \times 10^4$ 元/a,标志着西南油气田公司第一口煤层气井投入民用。

宁210井是蜀南气矿部署在四川盆地长宁背斜构造中奥顶构造北翼的第一口煤层气评价井。2012年12月4日,宁210井完成龙潭组煤层压裂

改造。2013年5月23日投产运行,进入煤层气井排采生产阶段。2013年8月28日排采出气,日产气量 $150 \text{ m}^3/\text{d}$ 。2013年12月30日至今,进入排水提产阶段,日产气量 $1\,000 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

(摘编自中国石油天然气集团公司网站

<http://news.cnpc.com.cn/system/2014/08/28/001504652.shtml>)

### 庐山成为国内首个开通天然气的山岳型景区

近日,随着天然气阀门的缓缓启动,由深圳市燃气集团股份有限公司和庐山景区共同投资的庐山天然气工程经过一年多的紧张建设,终于通气,这标志着庐山成为国内首个开通天然气的山岳型景区。

由于海拔在 $1\,000 \text{ m}$ 以上,一直以来,庐山上商业、居民用户燃料主要使用瓶装液化石油气、煤炭,对山上的空气质量有一定影响。从2013年4月开

始,庐山天然气工程开始施工,第一期投资 $1\,500 \times 10^4$ 元,已正式完工,首批用户已经正式用气。项目总计划投资 $5\,000 \times 10^4$ 元,预计在2015年用气旺季到来之前完工。届时,庐山上60%的商户和居民将用上天然气。

(摘编自中国青年网 <http://jx.youth.cn/2014/09/09/380738.shtml>)