

石油裂解气中总汞采样方法的改进

柯鹏振^{1,2}, 康得军³, 马先锋¹, 胡媛¹, 龚坚艰²

(1.湖北省环境监测中心站, 武汉 430070;

2.博州环境监测站, 博州 833400;

3.西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要:石油裂解气中汞的形态主要有气态汞和颗粒态汞。《空气和废气监测分析方法》(第四版), 废气中汞有高锰酸钾溶液吸收法和玻璃纤维滤膜(滤筒)两种采样方法。溶液吸收法适合气态汞采样, 滤膜(滤筒)采样法适合颗粒态汞采样。本文将两种采样方法串联对某石化企业的石油裂解气总汞进行监测分析, 结果表明: 石油裂解气中颗粒态汞与气态汞比例约为 1:9; 气态汞样品平行性较好, 两个点位 6 次 RSD 值分别为 17.2% 和 17.0%; 颗粒态汞两个点位 6 次 RSD 值分别为 25.3% 和 23.1%。建议对石油裂解气总汞监测采用玻璃纤维滤膜和高锰酸钾溶液吸收法串联采样。

关键词:总汞; 石油裂解气; 滤膜采集法; 溶液吸收法

中图分类号: X831

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2012)02-0056-03

IMPROVEMENT OF SAMPLING METHOD FOR DETERMINING TOTAL MERCURY IN OIL GAS

KE Zhen-peng^{1,2}, KANG De-jun³, MA Xian-feng¹, HU Yuan¹, GONG Jian-jian²

(1. Hubei Environmental Monitoring Station, Wuhan 430070, China; 2. Bozhou Environmental Monitoring Station, Bozhou 833400, China; 3. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The mercury in the oil gas was mainly in gaseous and particle state. As there are two kinds of sampling methods for determining total mercury in pollutant monitoring in "Air and gas monitoring analysis method" (forth edition). And potassium permanganate absorption method was suit for determining particle state, while glass fiber filter canister sampling method was suit for determining gaseous state. The connection of the two sampling methods was applied in determination of total mercury in oil gas in one petrochemical enterprise. Results indicate that the ratio of particle state and gaseous state in oil gas were 1:9, and the sampling efficiency and consistency in gaseous state was better, which two separate six replicate RSD were 17.2% and 17.0%, compared with the RSD 25.3% and 23.1% in particle state. And it is better to use potassium permanganate absorption method and glass fiber filter canister sampling method connection for determining total mercury in oil gas emission monitoring.

Keywords: Total mercury; Oil gas; Filter acquisition method; Solution absorption method

1 前言

气体中总汞的采样方法有很多,总体分类有溶液法,滤料法,汞齐法,固体吸附剂法。溶液吸收法主要有 $\text{KMnO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KI}-\text{I}_2$ 、 H_2O_2 体系,利用氧化剂将所有形态气态汞氧化为 Hg^{2+} [1];滤料法主要有滤筒和滤膜,材质有玻璃纤维和过氯乙烯[2];汞齐法是利用金或银等贵金属与汞形成汞齐进行预富集,采集后在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热解析,将 Hg^0 蒸汽导入原子荧光仪检测[3];固体吸附剂法有 KMnO_4 、 MnO_2 、活性炭等。汞齐法灵敏度高,富集效果好适合洁净的环境空气,对于石油裂解气,有机成分易使采样管贵金属失效;固体吸附剂法主要适用于气态汞,颗粒物太高易使采样管堵塞,采样效率降低;溶液吸收法适合气态汞采样,滤膜采样法适合颗粒态汞采样。本文将滤料法和溶液吸收法配合使用,将玻璃纤维滤膜和高锰酸钾溶液两种装置串联,对石油裂解气中总汞(颗粒态汞和气态汞)进行采样测定。

2 实验方法

2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪器

- (1) AFS-3100 原子荧光光度计(北京科创海光仪器有限公司)
- (2) 玻璃纤维滤膜装置(商品化,带聚乙烯滤膜套)
- (3) 温度计
- (4) 大气采样器

2.1.2 试剂

- (1) 高锰酸钾吸收液:将 10% 硫酸溶液与高锰酸钾溶液等体积混合。

高锰酸钾溶液($1/5\text{KMnO}_4=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$):称取 3.2 g 高锰酸钾用水溶解稀释到 1 000 ml,过滤后,贮于棕色玻璃瓶中备用。

(2) 1+1 王水:用 1 000 ml 烧杯取 400 ml 蒸馏水,依次加入 300 ml 盐酸、100 ml 硝酸,搅拌,冷却。

(3) 玻璃纤维滤膜:可将滤膜放入 1+1 热硝酸中浸泡 2 h(不可煮沸,以免破坏滤膜),去离子浸泡 10 min,以降低滤膜汞空白,烘干备用。

2.2 采样方法

如图 1,将玻璃纤维滤膜装置与两支装 50 ml

溶液的吸气管串联,进样管道处通过三通装置连接一温度计,温度计与三通装置接口密封;吸收瓶与大气采样器连接。以 $0.3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 流量,采样 5-30 min,采样时间不宜过长,由于石油裂解气中含大量的还原性气体,采样时间以两支气泡吸收管中高锰酸钾溶液有明显红色为宜。标准状态下的采气体积 V_{nd} 有以下公式计算:

$$V_{\text{nd}}=Q\times t\times\frac{273}{273+T}\times\frac{Ba}{101325}$$

Q -采气流量, $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ T -采样时间, min

T -温度, $^\circ\text{C}$

Ba -大气压力, Pa

采集完后,每一个滤膜装置装入一个编号纸袋,和溶液吸收样品一放入冷藏箱,运回实验室,及时分析。

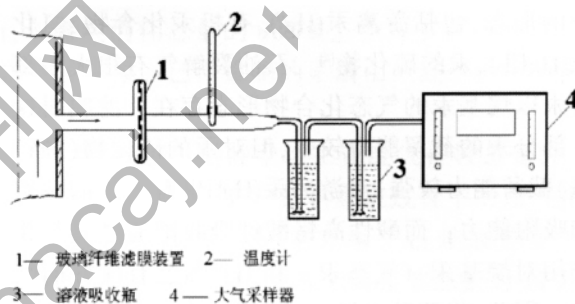


图1 采样装置示意图

2.3 样品处理

(1) 高锰酸钾吸收液:将两个吸收瓶的吸收液全部倒出,混匀,滴加 10% 盐酸羟胺溶液使红色刚褪去,作为样品待测液。

(2) 滤膜:将滤膜剪碎,放入 50 ml 比色管,加入新配制 1+1 王水 20 ml,加塞包扎,放入沸水浴中 2 h,每隔 30 min 振摇一次。取出冷却,用纯水定容到 50 ml,摇匀,静置 8 h 以上,上清液作为待测液。

3 结果与讨论

分别用两种采样方法对该石化企业的 2# 催化干气点位和 2# 焦化干气点位采集了 6 次平行样,进行监测分析,废气中汞结果如表 1:

从两种采样方法汞的监测结果来看,两个点位的滤膜采样法与溶液吸收法汞的测定均值的比值分别为 1:8.88 和 1:8.96,约为 1:9。表明石油裂解气中颗粒态汞含量约占 10%,气态汞含量约占 90%,其成分主要以气态汞为主。

从 RSD 值可以看出,两个点位滤膜采样法 6

表1 两种采样方法总汞监测结果

总汞监测结果($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	均值	RSD%
2# 溶液吸收法	0.289	0.199	0.281	0.232	0.244	0.189	0.239	17.2
催化滤膜采集法	0.036	0.017	0.022	0.03	0.025	0.03	0.027	25.3
2# 溶液吸收法	0.25	0.207	0.243	0.182	0.293	0.272	0.241	17.0
焦化滤膜采集法	0.035	0.021	0.022	0.035	0.025	0.025	0.027	23.1

次采样结果的 RSD% 值分别为 25.3% 和 23.1%，溶液吸收法分别为 17.2% 与 17.0%。这表明样品的平行性(一致性)，溶液吸收法比滤膜采样法好。

据厂方提供的资料，石油裂解气的主要成分甲烷 30%、乙烷 10%、乙烯 15%、氢气 25%、空气 20%，还含有少量 CO_2 、 CO 、烯烃、烷烃、炔烃等。其汞的形态，包括游离汞(Hg^0)、有机汞化合物、氯化汞(HgCl_2)、汞的硫化物^[4]。石油裂解气有很大一部分汞以烷基汞的气态化合物形态存在，滤膜对这一部分汞的截留能力较差，但对汞的硫化物(颗粒态)截留能力较强，对游离汞(Hg^0)也有一定的截留和吸附能力；而酸性高锰酸钾吸收液通过其氧化作用对烷基汞(气态汞)和 Hg^0 蒸汽有较好的吸收。因此，将两种采样方式串联，能达到较高的采

样效率。

全部玻璃器皿和滤膜必须经过硝酸浸泡和处理，测定样品前要做滤膜空白试验和高锰酸钾溶液空白试验。石油裂解气中汞的形态主要为气态汞(气态汞含量约为 90%)，因此采样时流量控制以适合气态汞为宜，将流量控制在 $0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采样时间以两支高锰酸钾管未完全褪色为宜，以防吸收液采穿，采样时间为 5~30 min。所有连接用聚乙烯管，并用生料带密封，以保证采样时的气密性和减少汞的吸附。采集完样品，立即放入冷藏箱，以减少滤膜样品的挥发损失，并迅速带回实验室分析。

参考文献

- [1] 陈乐恬, 张晓山, 林玉环等. 大气环境中汞的形态及其分析方法[J]. 环境化学, 1999, 18(6): 584-588.
- [2] 国家环保局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007, 383-387.
- [3] 冯新斌, 洪业汤, 朱卫国. 两次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定大气中的痕量气态总汞[J]. 中国环境监测, 1997, 13(3): 9-11.
- [4] 汪祥胜. 天然气和炔油脱汞技术研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2010, 03, 21-23.

(上接第 60 页)

污染物, 其次为烟尘, 等标负荷为 46.6%。

4.2.2 主要锅炉废气重点污染源

通过采用等标污染负荷法, 对萧山区主要锅炉废气排放企业进行评价, 萧山发电厂、三元控股集团有限公司、杭州江东富丽达热电有限公司、杭州红山热电有限公司和萧山经济技术开发区热电有限公司等 5 家企业是我区锅炉废气重点污染源, 详见表 4-3。这 5 家企业“十一五”排放的锅炉废气污染物, 其累计等标污染负荷比占“十一五”全区排放量的 32.9%。

5 萧山区锅炉废气排放趋势分析

综上所述, “十一五”期间尽管萧山区的工业发展迅速, 大量的工业炉窑投入使用, 但是锅炉废

表 4-3 “十一五”杭州市萧山区锅炉废气主要重点污染源评价结果

企业名称	等标负荷量	等标负荷比(%)	累计负荷比(%)	名次
萧山发电厂	23.7	6.6	6.6	1
三元控股集团有限公司	23.1	6.5	13.1	2
杭州江东富丽达热电有限公司	28.2	7.9	21.0	3
杭州红山热电有限公司	23.1	6.5	27.5	4
萧山经济技术开发区热电有限公司	19.5	5.4	32.9	5

气主要污染物的排放量仍呈逐年下降的趋势, 并且重点污染源特别是热电行业的锅炉废气污染物排放占全区排放量的近三分之一。由此可见, “十一五”期间对锅炉的脱硫除尘改造成效显著, 为节能减排作出了突出贡献。