

# 天然气中汞含量及燃气汞排放的研究

王莹<sup>1</sup>, 陈平<sup>1\*</sup>, 江新权<sup>2</sup>, 鄢琦斌<sup>2</sup>, 祁倩倩<sup>1</sup>, 马晓红<sup>1</sup>

(1. 新疆师范大学电化学技术与应用工程研究中心, 新疆乌鲁木齐 830054;

2. 新疆电力科学研究院, 新疆乌鲁木齐 830011)

**摘要:**针对乌鲁木齐燃气汞排放数据缺乏、汞含量测试技术要求高的情况, 首先采用安大略法测试燃气锅炉烟气中的汞的质量浓度, 然后利用天然气参数及用量, 通过科学计算获得天然气中的汞的质量浓度、汞排放强度、汞排放量。结果显示, 锅炉烟气中总汞质量浓度为  $2.521 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , 均为气态汞, 元素态汞为主要形态; 锅炉汞排放强度为  $(0.00079 \sim 0.00093) \times 10^{-12} \text{g}/\text{J}$ , 远小于燃煤电厂的汞排放强度  $(0.77 \sim 0.81) \times 10^{-12} \text{g}/\text{J}$ ; 天然气中汞质量浓度为  $26.62 \sim 31.44 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , 属于中等偏低水平; 2016年乌鲁木齐市全年天然气汞排放量为  $81.9 \sim 96.8 \text{kg}/\text{a}$ 。另外, 针对国内烟气汞标准测试方法中存在的问题, 结合安大略法设计的新采样系统操作较为简单, 可用于烟气中总汞、气态汞、颗粒态汞的测定。

**关键词:** 天然气; 汞含量; 汞排放

中图分类号: X831

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)10-0209-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.050

## Study on mercury content in natural gas and mercury emission in flue gas

WANG Ying<sup>1</sup>, CHEN Ping<sup>1\*</sup>, JIANG Xin-quan<sup>2</sup>, WU Qi-bin<sup>2</sup>, QI Qian-qian<sup>1</sup>, MA Xiao-hong<sup>1</sup>

(1. The Electrochemical Technology and Applied Engineering Research Center, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China; 2. Xinjiang Electric Power Research Institute, Urumqi 830011, China)

**Abstract:** According to the lack of data about mercury emission with gas in Urumqi and the high technical requirements from detection of mercury content, firstly the mass concentration of mercury in the flue gas from gas-fired boiler is tested by using the Ontario method, and then the mercury content in natural gas, the mercury emission intensity and the emission amount of mercury are obtained through scientific calculation by means of natural gas parameters and dosage. The results show that the total concentration of mercury in the flue gas is  $2.521 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , which are all gaseous mercury and elemental mercury is the main form. The mercury emission intensity is  $(0.00079 \sim 0.00093) \times 10^{-12} \text{g}/\text{J}$ , much less than  $(0.77 \sim 0.81) \times 10^{-12} \text{g}/\text{J}$  for coal-fired power plant. The mercury concentration in natural gas is  $26.62 \sim 31.44 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , which locates at medium low level. In 2016, Urumqi's total mercury emissions through natural gas was in the range  $81.9 \sim 96.8 \text{kg}$ . In addition, aiming at solving the problems existing in the standard test methods for mercury in flue gas in China, the new sampling system combined with the Ontario method is easy to operate and can be used for the determination of total mercury, gaseous mercury and particulate mercury in flue gas.

**Key words:** natural gas; mercury content; mercury emission

汞是广受全球关注的重金属污染物, 联合国环境规划署 2013 年通过的《水俣公约》中制定了在全球范围内限制汞排放的清单。我国新修订的《火电厂大气污染物排放标准》增加了汞的排放限值<sup>[1]</sup>; 《锅炉大气污染物排放标准》增加了燃煤锅炉汞的排放限值<sup>[2]</sup>, 但燃气锅炉汞排放未纳入监管范围。大气环境中汞的形态分为元素汞  $\text{Hg}^0$  (g)、氧化态汞  $\text{Hg}^{2+}$  (g) 和颗粒态汞  $\text{Hg}_p$ , 不同形态的汞在大环境中的迁移扩散特性不同<sup>[3-4]</sup>。随着城市燃气的日益普及及国内汞污染控制压力的日益增大, 监管部门急需掌握燃气锅炉汞排放的基础数据。目前, 广泛应用的烟气汞离线监测法有

安大略法、EPA-30B 法<sup>[5-6]</sup>, 前者可同时获得 3 种形态汞的排放浓度, 后者可以获得气态总汞或各形态气态汞的排放浓度。乌鲁木齐集中供热均使用天然气作为燃料, 笔者首先利用安大略法开展天然气锅炉烟气汞测试, 然后利用同期天然气参数计算天然气中汞含量, 最后, 根据天然气用量获得全市燃气锅炉汞排放数据, 为乌鲁木齐汞排放及控制提供基础数据。

## 1 试验仪器及方法

### 1.1 仪器设备及试剂

仪器设备如表 1 所示, 主要试剂如表 2 所示。

收稿日期: 2017-04-12

基金项目: 新疆电力建设调试所项目 (XJDLTS201402); 国家电网公司科技项目 (WWHT2015-TS-024)

作者简介: 王莹 (1993-), 女, 硕士研究生, 主要研究电厂烟气排放特性, 1240449929@qq.com; 陈平 (1963-), 博士, 教授, 研究方向为污染控制, 通讯联系人, chenpingxj@sina.com。

表 1 主要仪器设备

实验仪器	生产厂家
JL BG-220 型冷原子微分测汞仪	吉林北光分析仪器厂
微波消解仪	屹尧 EXCEL 微波消解仪
电热板	金坛市医疗仪器厂
电热鼓风干燥箱	上海一恒科学仪器有限公司
HWS26 型电热恒温水浴锅	上海一恒科学仪器有限公司
分析天平	梅特勒-托利多仪器有限公司
崂应 3032 型废气智能重金属采样仪	青岛崂山应用技术研究所
0.45 μm 石英纤维滤膜	北京赛福莱博有限公司

表 2 主要试剂

实验试剂	纯度/编号	生产厂家
汞标液	GSB G 62069—90	国家钢铁材料测试中心
氯化钾	优级纯	成都市科龙化工试剂厂
30% 过氧化氢	优级纯	天津市北辰方正试剂厂
高锰酸钾	优级纯	成都市科龙化工试剂厂
氯化亚锡	优级纯	天津市光复精细化工研究所
盐酸羟胺	分析纯	天津市致远化学试剂有限公司
过硫酸钾	分析纯	天津市致远化学试剂有限公司
重铬酸钾	优级纯	天津市光复精细化工研究所
硝酸	优级纯	天津永晟精细化工有限公司
硫酸	优级纯	西安化学试剂厂
盐酸	优级纯	天津永晟精细化工有限公司

1.2 试验方法<sup>[5]</sup>

安大略法采样装置如图 1 所示。在等速条件下采样,烟气通过采样管进入过滤系统,颗粒态汞被过滤器中的石英纤维滤膜捕获;之后,烟气依次通过浸泡在冰浴中的一系列冲击瓶,冲击瓶从左向右依次装有 100、75、75 mL 1 mol/L KCl 吸收液,100 mL 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-5% HNO<sub>3</sub> 吸收液,100、75、75 mL 4% KMnO<sub>4</sub>-10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 吸收液;氧化态汞被前 3 个冲击瓶收集,其余收集元素态汞。现场同步进行吸收液空白实验。

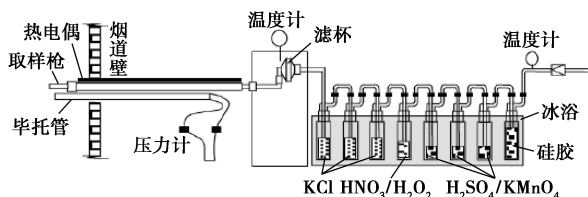


图 1 安大略法现场采样实验装置

采样前,将石英滤膜 120℃ 恒重;采样后,样品回收并低温保存,在实验室消解后用冷原子吸收法进行分析。

2 结果分析

2.1 汞形态及含量

采样地点为新疆师范大学锅炉房,采样条件及分析结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,该燃气锅炉烟气汞均为气态汞,其中元素态汞为主要形态。

表 3 燃气锅炉烟气采样条件及监测结果

采样时间/ min	采样流速/ (L·min <sup>-1</sup> )	标干体积/ L	ρ(Hg <sub>(p)</sub> )/ (μg·Nm <sup>-3</sup> )
50	30	1514	0
ρ(Hg <sup>2+</sup> )/ (μg·Nm <sup>-3</sup> )	ρ(Hg <sup>0</sup> )/ (μg·Nm <sup>-3</sup> )	ρ(总汞)/ (μg·Nm <sup>-3</sup> )	ρ(气态总汞)/ (μg·Nm <sup>-3</sup> )
0.8032	1.719	2.521	2.521

安大略法是一种湿化学方法,目前已在国内外普遍使用,其优点是测量精度高,可测量烟气中 3 种不同形态的汞;不足是前期现场准备工作较多,采样系统复杂,现场取样及样品分析操作复杂。EPA-30B 法可以获得气态总汞或各形态气态汞的排放质量浓度,其采样系统操作简单、携带方便、测量精度高,但吸附管及分析设备价格昂贵、测试成本高。乌鲁木齐燃气锅炉烟气中汞为气态汞,在设备条件具备及资金充裕的情况下,可以采用 EPA-30B 法代替安大略法测定乌鲁木齐燃气锅炉烟气中汞排放质量浓度。

文献[1-2]中推荐使用《固定源废气中汞的测定冷原子吸收分光光度法》(暂行)测定烟气中汞<sup>[7]</sup>。该方法测定下限为 10 μg/m<sup>3</sup>,显然不适于乌鲁木齐燃气锅炉汞排放测试;同时,在测量范围、精度、准确度方面存在一些问题,目前基本已被弃用。针对该方法存在问题,结合安大略法,笔者设计了一种新的较为简单的采样系统。该采样系统可以同时测定烟气中总汞、气态总汞以及颗粒态汞的质量浓度。现场装置如图 2 所示。采样流程为:在等速条件下,烟气通过采样管进入过滤系统,颗粒态汞被过滤器中的石英纤维滤膜捕获,烟气随后依次通过浸泡在冰浴中的一系列冲击瓶,烟气中的气态总汞被收集在 1 个装有 100 mL 5% HNO<sub>3</sub>(体积分数)-10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(体积分数)和 2 个分别装有 100、75 mL 4% KMnO<sub>4</sub>(质量分数)-10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(体积分数)的冲击瓶中。

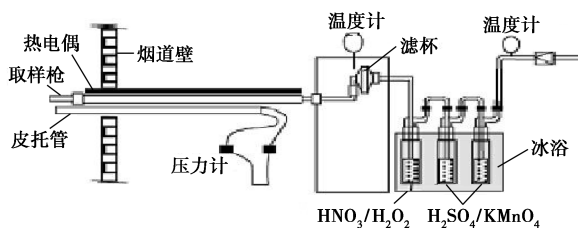


图2 改进法现场采样实验装置

## 2.2 天然气中汞质量分数及燃气汞排放量

目前,管理部门急需燃气汞排放量的数据。天然气中汞多为  $\text{Hg}^0$ , 少量为  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  [8]。燃烧过程中,天然气所含的汞均进入烟气。通过计量装置可以简便地获得天然气用量,通过天然气用量和其中的汞质量分数可以快速获得天然气燃烧时的汞排放量。

由于烃类的干扰,特别是低浓度芳香烃对原子吸收或原子荧光光谱测定的干扰,天然气中汞不能直接测定,一般需要通过吸附等方法把汞分离富集后再进行分析,根据分离富集方法的不同,可分为干收集法、湿收集法和碘化物浸渍活性炭收集法 [9]。天然气易燃易爆,其采样、测定的安全要求较高,需要专业机构完成 [10],新疆目前没有天然气中汞的监测机构,乌鲁木齐天然气汞质量分数的数据缺乏。为此,根据烟气汞测试结果,利用同期已有的天然气参数,通过科学计算获得天然气中汞的质量分数,进而获得乌鲁木齐燃气汞排放量。与直接测定法相比,该方法安全可靠。

根据燃气公司提供的数据,乌鲁木齐市天然气组成如表4所示。按照文献[11]中所述的方法,该天然气理论空气量、实际烟气量计算结果如表5所示。

表4 乌鲁木齐市天然气组成

成分	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$
体积分数/%	93.6	2.95	0.48	0.062	0.093
成分	$i\text{-C}_5\text{H}_{12}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	$\text{C}_6^+$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$
体积分数/%	0.0249	0.0252	0.0104	0.0922	1.287

注:天然气与空气的温度  $t_g = t_a = 20^\circ\text{C}$ 。

表5 理论烟气量与实际烟气量

空气过剩系数	$\alpha = 1$	$\alpha = 1.2$
理论空气量/ $[\text{m}^3 \cdot (\text{m}^3 \text{天然气})^{-1}]$	9.42	9.42
实际烟气量/ $[\text{m}^3 \cdot (\text{m}^3 \text{天然气})^{-1}]$	10.56	12.47

天然气锅炉空气过剩系数在1~1.2之间。由计算结果可以看出,实际烟气产生量为10.56~

12.47  $\text{m}^3/(\text{m}^3 \text{天然气})$ ,实测烟气中总汞质量浓度为2.521  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ,不考虑助燃空气的汞输入,计算可得天然气中汞的质量浓度为26.62~31.44  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 。与文献[12]中国内八大盆地天然气汞质量浓度0.01~2240  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 比较,乌鲁木齐天然气汞质量浓度属中等偏低水平。2016年乌鲁木齐全年天然气用量为30.78亿  $\text{m}^3$ ,计算可得,乌鲁木齐全年天然气汞排放量为81.9~96.8 kg/a。

乌鲁木齐天然气低位发热量为33725  $\text{MJ}/\text{Nm}^3$ ,计算得其烟气汞排放强度为 $(0.00079 \sim 0.00093) \times 10^{-12} \text{g}/\text{J}$ 。与同期获得的乌鲁木齐市4个燃煤电厂汞排放强度 $(0.012 \sim 0.053) \times 10^{-12} \text{g}/\text{J}$ 相比较,天然气汞排放强度小的多,因此,使用天然气可极大减少烟气中汞排放。

天然气中的汞不但燃烧时污染空气,对工艺设备也具有严重危害,由天然气中汞的腐蚀引起的安全事故在多个国家均有报道 [13-15]。现行国家标准 [2] 对天然气锅炉未设置烟气汞排放限值,天然气标准中也未设置汞的限值 [16],显示国内天然气汞污染控制工作总体较为滞后,应逐步完善相关标准。

## 3 结论

利用安大略法测试乌鲁木齐燃气锅炉烟气中汞的质量浓度;根据监测结果和天然气参数及用量,通过科学计算获得天然气中汞的质量浓度、汞排放强度、汞排放量;针对国内烟气汞标准测试方法中存在的问题,结合安大略法,设计了一种新的采样系统。结果显示,乌鲁木齐燃气锅炉烟气中总汞质量浓度为2.521  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ,均为气态汞,元素态汞为主要形态;燃气锅炉汞排放强度为 $(0.00079 \sim 0.00093) \times 10^{-12} \text{g}/\text{J}$ ,远小于燃煤电厂的汞排放强度 $(0.77 \sim 0.81) \times 10^{-12} \text{g}/\text{J}$ ,使用天然气可极大减少烟气中汞排放;天然气中汞质量浓度为26.62~31.44  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ,属于中等偏低水平;2016年乌鲁木齐市全年天然气汞排放量为81.9~96.8 kg/a;新采样系统操作较为简单,可用于烟气中总汞、气态汞、颗粒态汞的测定;国内天然气汞污染控制工作总体较为滞后,应逐步完善相关标准。

## 参考文献

- [1] 环境保护部.GB 13223—2011 火电厂大气污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2011-07-29.

重金属离子进行检测,肉眼即可看见颜色变化<sup>[8]</sup>。Wang等<sup>[10]</sup>使用明亮甲酚蓝(BCB)为荧光团,Pb<sup>2+</sup>存在下,BCB荧光分子从AuNP上分离,在AuNP上的谷胱甘肽与Pb<sup>2+</sup>之间整合形成复合物使BCB荧光恢复。Chang研究小组<sup>[11-12]</sup>将Nile red和Rhodamine B荧光染料为供体,AuNPs为受体,建立了一种能量转移体系,实现了对Hg<sup>2+</sup>的检测。

银纳米粒子(AgNP)也具有SPR性质<sup>[13]</sup>。利用AgNP所具备的性质可制备金属离子的AgNP荧光传感器<sup>[14]</sup>。Liu等<sup>[15]</sup>用水热法制备了一种荧光银纳米团簇(AgNC)探针,可以在Hg<sup>2+</sup>或Cu<sup>2+</sup>的存在下发生荧光猝灭,且有不同的猝灭现象,用于选择性检测Hg<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>。Makwana等<sup>[16]</sup>利用水溶性间苯二酚环芳烃聚酰胺(CPH)和AgNO<sub>3</sub>制备出一种CPH-AgNps,具有良好的水分散性且仅对Fe<sup>3+</sup>敏感,其检测机理如图1所示。

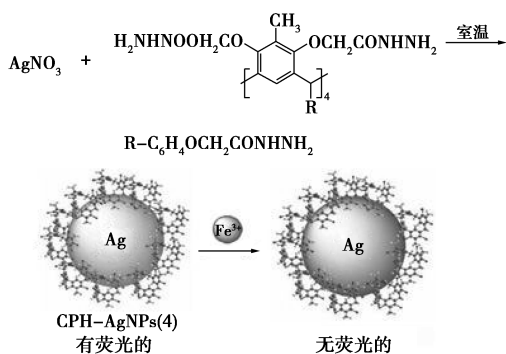


图1 CPH-AgNps对Fe<sup>3+</sup>检测机理示意图

## 2 基于量子点的金属离子荧光传感器

量子点(QD)是半导体纳米晶体,具有荧光强度高,光稳定性好以及尺寸可调谐发射波长等若干优点。利用QD制备的荧光传感器可以实现对金属离子的高灵敏、高选择性检测,并可检测多种金属离子。

Gong等<sup>[17]</sup>利用巯基乙酸(TGA)作稳定剂,通过一锅法制备了水溶性碲化镉(CdTe)量子点,在银、汞或铜离子的存在下荧光高效猝灭,可用于检测水中的Ag<sup>+</sup>、Hg<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>。Uppa等<sup>[18]</sup>用Ag<sup>+</sup>调制水溶性半胱胺封端的硫化镉量子点,形成Ag<sup>+</sup>@Cys-CdS QDs,其荧光强度即使在痕量Hg<sup>2+</sup>存在时也有显著猝灭效应,可实现Hg<sup>2+</sup>的高灵敏检测。Dhenadhayalan N等<sup>[19]</sup>修饰了硅量子点(SiQDs)中的氮杂冠醚部分。由于光致电子转移(PET)导致SiQDs荧光减少,而特定的金属离子可以和氮杂冠醚之间产生结合力阻碍PET,恢复SiQDs的荧光。

## 3 基于磁性纳米粒子的金属离子荧光传感器

磁性纳米粒子具有独特的磁响应分离性能,常用作构筑纳米荧光传感器的载体。Lv等<sup>[20]</sup>将SiO<sub>2</sub>涂布在Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>上,并将Au纳米粒子沉积在其表面,制备多孔SiO<sub>2</sub>壳的磁性纳米复合粒子(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-Au@PSiO<sub>2</sub>) (如图2所示),将Rhodamine B衍

(上接第211页)

- [2] 环境保护部.GB 13271—2014 锅炉大气污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2014-05-16.
- [3] Galbreath K C,Zygarlicke C J.Mercury transformations in coal combustion flue gas[J].Fuel Processing Technology,2000,65:289-310.
- [4] 殷立宝,高正阳,徐齐胜,等.燃煤电站锅炉颗粒Hg形态及其释放动力学参数[J].燃料化学学报,2013,41(12):1451-1458.
- [5] ASTM D6784—02.Standard test method for elemental,oxidized,particle-bound,and total mercury in flue gas generated from coal-fired stationary sources(Ontario-Hydro Method)[S].Philadelphia,Pennsylvania:American Society for Testing and Materials International,2008.
- [6] EPA Method 30B,Determination of total vapor phase mercury emissions from coal-fired combustion sources using carbon sorbent traps[S].Washington D.C.:United States Environmental Protection Agency,2008.
- [7] 环境保护部.HJ 543—2009 固定污染源废气汞的测定冷原子吸收分光光度法(暂行)[S].北京:中国环境科学出版社,2009-

12-30.

- [8] Wilhelm S M,Bloom Nicolas.Mercury in petroleum[J].Fuel Process Technol,2000,63:1-27.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T16781.1—1997 天然气中汞含量的测定-原子吸收光谱法[S].北京:中国标准出版社,2010-09-01.
- [10] 刘全有.塔里木盆地天然气中汞含量与分布特征[J].中国科学:地球科学,2013,(5):804-812.
- [11] 林肇信.大气污染控制工程[M].北京:高等教育出版社,1991.
- [12] 李剑,韩中喜,严启团,等.中国气田天然气中汞的成因模式[J].天然气地球科学,2012,23(3):413-419.
- [13] 刘支强,蒋洪,朱聪,黄德文.天然气中的汞腐蚀[J].石油与天然气化工,2010,(6):533-537+463.
- [14] Shafawi A,Ebdon L,Foulkes M,et al.Determination of total mercury in hydrocarbons and natural gas condensate by atomic fluorescence spectrometry[J].Analyst,1999,124:185-189.
- [15] Lund D L.Wyoming operator solves mercury exposure problems[J].Oil and Gas Journal,1996,94(20):76-81.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB 17820—2012.天然气[S].北京:中国标准出版社,2012-10-04.■