

污染源在线监测系统比对监测技术探讨

何良师 杨洋 屈崛

(湖南省湘西生态环境监测中心, 湖南 湘西 416000)

【摘要】污染源在线监测作为环境管理的重要手段,实时监控着企业污染源的状态,在生态环境管理部门及时了解污染源排放及预警突发性污染中发挥重要作用。为保证在线监测系统数据的准确性、有效性,大量的在线监测系统比对工作成为环境监测工作中的一项重要内容,比对监测中的质控措施也随着成为关注的重点。

【关键词】技术探讨;污染源;在线监测

一、湘西州污染源在线设施现状及特点

(一) 运行现状

湘西自治州自2005年开展对涉锰企业实施污染源在线监测工作起,到目前已安装有93套固定污染源在线监测系统,其中废水78套,废气15套,主要涉及重金属、污水处理、硫酸及水泥行业等。初期,主要是电解锰行业安装的重金属在线监测设备,由于当时在线监测设备是新兴的产业,技术方面并不成熟,从安装和使用的情况来看,仅有小部分规模较大的企业污染源在线监测设备进行了定期维护和常常运行,大部分设备经过一段时间的运行,系统部件老化、部分耗件未及时更换,或因为其他一些原因设备长期未开,无人维护,基本上都不能正常运行。

(二) 管理现状

随着对污染源在线管理的逐步优化,凸显企业为责任主体,2019年,湖南省将污染源在线监测系统的运营理由企业自行负责委托给有资质的第三方公司进行运营,生态环境保护部门主要负责监管及进行不定期的质量核查。通过向主管部门了解,目前湘西州内已安装的93套设备,均委托了有资质的第三方公司进行运营。

(三) 废气系统好于废水系统

通过历年来在线监测系统比对监测工作,从比对的结果来看,废气在线监测系统要好于废水在线监测系统。影响在线监测系统测量的主要原因是仪器的设计工况与实际工况存在差异,以及仪器的分析方法及适应性。废气设备的工作条件相对稳定,污染因子相对单一,干扰因素相对明确或较少,实样比对结果较好。

二、在线比对监测工作

(一) 工作开展情况

自2005年湘西州进行“锰三角”整治以来污染源在线监控和在线监测装置逐渐增多,为有效完成对污染源在线监测系统比对监测工作,湘西州环境监测站(现湖南省湘西生态环境监测中心,下同)从多方面加强污染源在线监测系统比对监测技术力量。于2008

年起认真组织开展在线监测系统比对工作,有效加强对排污企业的监管,保障污染源在线监测设备有效运行,确保污染源在线监测数据的准确可靠,充分发挥在线监测在环境保护工作中的服务作用。

2008年比对分析项目Mn,比对监测国控企业10家,比对在线监测系统10套。密码质控样考核结果:仅有1套在线监测系统合格;实样水样比对监测结果合格率40%。

2009年根据《湖南省污染源自动监控管理办法》和《湖南省重点污染源自动监控系统建设与第三方运营暂行管理细则》等规定,湘西自治州环境监测站从多方面加强污染源在线监测系统比对监测技术力量:一是安排专人对有关污染源在线监测的技术规范进行收集,并及时组织技术力量对收集的技术规范进行研究讨论,加深对技术规范的理解。二是加强在线监测技术骨干培训。派员参加了省站组织的污染源在线技术培训班,提高了专业技术人员对监测技术规范的正确理解。三是理论与实践相结合,积极与污染源在线监测系统的供应商以及在线监测系统的运行部门沟通交流,制定合理有效的比对监测方案,并在比对监测工作中严格贯穿技术规范的要求,确保对污染源在线监测系统比对监测数据的有效性和准确性。从2009年至2018年,湘西自治州环境监测站每年均对全州所有的污染源在线监测设备开展了比对监测工作。

(二) 比对监测内容

污染源在线监控系统比对监测包括污染源在线监控系统验收比对、质控抽查比对和运行校准比对。比对监测中不仅仅只进行手工采集实际水样比对分析,还要进行质控样考核及现场检查等。

(三) 比对监测方法

1. 参比方法。水污染源参比方法:采用国家或行业发布的标准分析方法或《水与废水监测分析方法》《空气和废气监测分析方法》中所列方法;废气污染源参比方法:颗粒物采样、烟气流速采用《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》

(GB/T16157-1996)及修改单;二氧化硫采用《固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法》(HJ 57-2017);氮氧化物采用《固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法》(HJ 693-2014)。

2. 比对监测项目。比对监测项目:废气一般为颗粒物、二氧化硫、氮氧化物和烟气流速;废水一般为总锰、六价铬、pH。

3. 比对监测频次。验收比对监测频次:废气颗粒物、流速、烟温(手工监测数据和在线数据)分别至少5组有效数据比对;二氧化硫、氮氧化物、含氧量至少9组有效数据比对;废水至少获得6组有效数据比对。监督性抽查比对频次:颗粒物、流速、烟温至少监测3组有效数据比对;二氧化硫、氮氧化物至少监测6组有效数据比对;废水至少获得3组有效数据比对。

三、影响比对监测准确、可靠性的因素分析及措施探讨

(一) 分析方法的选择

目前湖南省湘西生态环境监测中心与辖区内污染源在线设备主要采用的分析方法对比如下。

类别	分析项目	在线监测方法	参比监测方法
废水	pH	玻璃电极法	玻璃电极法
	六价铬	二苯碳酰二肼分光光度法	二苯碳酰二肼分光光度法
	总锰	甲醛肟分光光度法	原子吸收分光光度法
废气	颗粒物	激光后向散射法	重量法
	二氧化硫	紫外荧光法	定电位电解法
	氮氧化物	紫外荧光法	定电位电解法

从开展在线比对的这些年的工作中得出废水污染源在线监测比对:在线与实验室采用的分析方法不同,比对结果差异较大,特别是重金属方面。废气污染源在线监测比对:废气颗粒物比对是工作中的一个难题,因分析原理完全不同,需要手工监测采取多次比对;二氧化硫和氮氧化物,目前最新的方法就是紫外荧光法,比对结果均比较满意;

(二) 监测仪器与设备

1. 仪器与设备的检定与校准。(1)除了按照规定每年送检一次外,还要在2次计量检定周期之间做期间核查;(2)定电位电解法烟气测试仪应在每次使用前校准。采用仪器量程高中低三个浓度或与待测物尝试相近的标准气体校准,若仪器示值偏差不高于 $\pm 5\%$,测定仪可以使用。(3)至少每季度对测氧仪校准一次,采用高纯氮校正其零点。用纯净空气调整测氧仪示值,在标准大气压其示值为20.9%。(4)定电位电解法烟气测定仪和测氧仪的电化学传感器寿命一般为1-2年,

到期后应及时更换。在有效期内若发现传感器性能明显下降或失效,须及时更换传感器,更换后测定仪需要重新检定方可使用。(5)对微压计、皮托管和烟气采样系统进行气密性检验,检查漏气的方法按照GB/T16157-1996中5.2.2.3的规定执行。当系统漏气时,应再分段检查、堵漏或重新安装采样系统,直到检验合格。(6)采样前检查仪器与设备预处理装备(除温剂、气液分离装置、滤纸或滤膜)是否有效。各连接管不可存在折点或堵塞。

2. 仪器与设备的运行和维护。(1)采样仪器与设备须有专人管理与维护,每次使用后对仪器设备全面检查、清洁或修理。(2)每台仪器与设备应有专门的使用维护记录,记录要全面,应包含仪器与设备检定、校准、使用、维护等相关信息。

3. 仪器与设备的选用。污染源监测过程中不同企业中污染物浓度有高有低,仪器设备选用能有效的提高数据准确可靠性。在监测过程中应结合实际污染物浓度高低选择相对应范围量程的仪器以提高监测数据准确性。

(三) 工况稳定性

对在线监测系统比对监测时,企业应处于正生产,污染治理设施处于稳定运行状态,特别是监测废气时应使其污染源烟气净化设备达到某种稳定状况,避免由于工况不稳,污染物排放浓度忽高忽低的情况出现,以致使比对监测出现误差和偏离。

(四) 颗粒物在线比对监测中影响因素分析

1. 采样断面设置导致的偏差。用参比方法重量法测定颗粒物时,比对监测结果差异较大。主要原因是在分析方法及采样断面上,参比方法选择几个代表性的点位进行定点捕集颗粒物,而在线监测系统则是对采样断面一个点照射捕集,因些所采集的颗粒物不同,其次在线监测系统在实际安装时,往往由于现场监测断面不规范,排污口固定污染源烟气在线监测系统的安装位置与手工采样位置和采样孔不符合固定污染源烟气排放连续监测技术规范(HJ 75-2017)的要求,在线监测系统和参比人工采样孔不能安装在同一断面上,因此两者所采集的颗粒物也不能同步。针对上述情况,首先参比方法采样位置在不能与在线监测系统测定位置重合,在互不影响测量的前提下,尽可能的靠近。同时应选择尽可能于规范要求相近的断面,在垂直断面、斜面 and 水平断面中应优先考虑水平断面。当参比方法采样断面位置不能满足6倍和3倍烟道直径要求的情况下,在实际比对中要适当加密布点,多采集样品,比对时间稍长,以便测试结果能反映真实排污状况,减少测试偏差。

2. 采样滤筒的处理导致的偏差。按常规要求,采样滤筒需要在105℃烘至恒重,但部分厂的排烟温度高,在排烟温度一般在130℃-180℃,在这种高速流

动的烟气温度下采样 30-60min, 滤筒会有一定的减重, 并影响到测量结果。对于高效除尘器, 因出口烟尘低于 50mg/m³, 这种影响尤其不能忽略。因此, 在烟气温度较高的场合进行烟尘采样, 滤筒在采样前的烘干温度也应相应增加。采样滤筒应先在 200℃ 的高温烘箱中烘烤 1h, 然后再在 105℃ 的温度下烘至恒重。这种方法可以有效减少滤筒在高温条件下因减重带来的测试误差。建议在烟尘采样时先用加厚滤筒, 以提高捕集率, 提高测试的准确性。

3. 现场不规范导致的偏差。企业所测试的部分点位处于高负条件下, 当采样结束时一般采取将采样管路人为封堵管路, 再将采样枪从烟道中取出的方法。但由于人工操作并不能使管路完全密闭, 致使采样滤筒中的尘粒被倒吸, 数据偏小失真, 影响比对测试准确性。

建议每次采样结束时, 将采样嘴背对气流方向, 迅速从烟道中取出采样管, 正置后, 再关抽气泵, 避免由于烟道负压引起倒吸尘粒。用镊子将滤筒取出, 轻轻敲打前弯管, 并用细毛刷将附着在前弯管内的尘粒刷至滤筒内, 将滤筒用纸包好, 放入专用盒中保存, 带回实验室称重。

(五) 气态污染物比对监测中影响因素分析

1. 采样预处理不当导致的偏差。石灰石 / 石膏湿法脱硫工艺由于技术成熟、运行稳定、脱硫效率高等优势, 已成为锅炉烟气脱硫的主流工艺。但烟气经石灰石 / 石膏湿法脱硫后温度低、湿度大, 用仪器直接测量烟气中污染物浓度时, 由于采样气体中的水分和仪器中冷凝干扰, 对测定值影响较大, 测试浓度值将偏低, 甚至测不出来。

为了防止采集的气体的水分在采集管内冷凝, 避免待测污染物溶于水中产生误差, 需将采样管加热, 二氧化硫所需加热的最低温度为 120℃, 但考虑到温度对气体成分的影响以及连接管的损坏, 加热温度应不超过 160℃。同时配置烟气预处理装置, 对采集的烟气进行过滤、除湿和气液分离, 以减少测试偏差。

2. 测量断面的负压导致的偏差。烟气分析仪电化学传感器的正常工作需要一定的气体偏压。过大的烟道负压会导致流经仪器内部的样气对传感器施加的偏压小于最小额定值, 此时仪器采样流量减少, 仪器的分析结果会偏小, 数据严重失真。因此烟气分析采样口不宜设在排气管道高负压区。但受现场在线监测系统安装位置及其它因素所限, 有时不得不在高负压区设置采样孔。

3. 现场仪器使用导致的偏差。烟气分析仪开机后都会进行自动校准, 这个过程中仪器将氧量传感器自动校为 20.9%, 将二氧化硫、氮氧化物等传感器校为 0。当现场环境空气污染严重时烟气分析仪开机后会将环境空气中的二氧化硫、氮氧化物的浓度扣除进行自动

校准, 此时测试则会造成测试本底值偏高实际结果偏低。因此开机时一定要在清洁环境空气中开机, 避免传感器自动核准不准确造成比对测试偏差。

用定电位电解法烟气分析仪对烟气二氧化硫、氮氧化物等测试时, 应在仪器显示值变化趋于稳定后读数, 读数完毕后将采样探头取出, 至于环境空气中清洗, 直至仪器示值符合说明书要求后再关机。

(六) 废水在线监测仪器比对监测中影响因素分析

1. 采样单位控制。比对监测采用国家规定的标准监测分析方法进行实验室分析, 并与在线仪器的测定结果相对比, 来判断在线仪器测定的准确度。对比监测应与在线仪器采用相同的水样, 采集平行样时应充分混合均匀后平均分装, 若在线仪器需要过滤水样, 则比对实验室水样要采用相同过滤材料过滤。尽量保持实验室与在线仪分析水样的一致性

2. 空白实验检验控制。在线监测系统与实验室之间有多种因素无法达到一致。在线比对监测工作中, 应要求在线监测仪器分析时通过对空白实验值的控制, 可以相对清除试剂中的杂质、分析过程中环境带来的沾污等。

3. 试液的质量控制。试液的稳定性, 直接关系到分析数据的准确性及比对监测结果, 试液的质量受多种因素的影响, 比如试液的浓度、稳定性、储存期、容器的密闭性、环境状况等。在线监测仪器所需的试液需要定期检查, 如发现有沉淀、变色等现象, 应及时更换、重配。在环境温度较高的季节, 试剂的分解速度会加快, 相应地缩短试液的更换周期。

4. 在线监测系统采水系统控制。在比对监测过程中, 在线监测仪器采水和配水管路等处会出现沉积上次分析水样, 如果上次分析水样浓度过高或监测低浓度水样时, 分析仪器测定时会影响样品检测结果产生偏差。

结语:

在比对监测工作中, 在线监测仪器分析比对水样前, 用比对水样事先清洗, 并在每次测试标样或高浓度样品后应清洗维护, 减少偏差使误差得到有效地控制, 保证监测数据的可靠性。

参考文献:

- [1] 徐阳. 固定污染源在线监测系统验收比对监测的探讨 [J]. 科技展望, 2016, 26(34):122.
- [2] 贾益刚, 王勤. 城市污染源在线监测系统建设探讨 [C]. // 2007 年海峡两岸城市地理信息系统论坛论文集. 2007:120-130.
- [3] 田劲松, 侯祺棕, 孙伶俐. 污染源在线监测系统的设计与开发 [J]. 工业安全与环保, 2005, 31(3):33-35.

作者简介: 何良师 (1981.10—), 男, 汉族, 重庆万州, 工程师, 学历本科, 主要从事: 环境监测。