

# Emissionsmätning kvicksilver



> Know what's in the air.

## Kvicksilver som förorening

Kvicksilver (Hg) är en tungmetall. Det är den enda metallen som är flytande vid rumstemperatur.

Kvicksilver förekommer naturligt i miljön, i sten och kol, i olika former som metalliskt kvicksilver och organiska och icke-organiska kvicksilverföreningar.

Kvicksilver kan vara skadligt för miljön och är giftigt för människor. Exponering även för små doser kan medföra allvarliga hälsoeffekter och exponering för stora mängder kan vara dödligt.

De största källorna för antropogena utsläpp av kvicksilver är:

- Gruvindustri
- Kolförbränning
- Cementtillverkning
- Avfallsförbränning

## Emissionsmätning av kvicksilver

Många föroreningar som CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> och SO<sub>2</sub> har övervakats kontinuerligt i årtionden. Under de senaste åren har medvetenheten om behovet att mäta kvicksilver också vuxit, och kontinuerlig emissionsmätning av kvicksilver blir allt mer relevant.

Särskilt industrier som bränner kol, olja eller avfall har ansvar att övervaka sina kvicksilverutsläpp. Alla mättekniker måste kunna hantera de utmaningar som mätning av kvicksilver utgör.

Kvicksilver kan förekomma i olika former och kan till och med bindas till stoftpartiklar. Rökgas innehåller elementärt kvicksilver Hg<sup>0</sup> och oxiderat kvicksilver Hg<sup>2+</sup> i form av HgCl<sub>2</sub>. Då de flesta mätmetoder baseras på mätning av elementärt kvicksilver innebär detta att oxiderade kvicksilverföreningar måste omvandlas till elementärt kvicksilver.

### Olika metoder för mätning av kvicksilver:

- Atomabsorptionsspektroskopi av kall ånga, CVAA
- Atomfluorescensspektroskopi av kall ånga, CVAF
- Differential optisk absorptions spektrometri, DOAS
- Adsorbentsfällor (icke-kontinuerlig)



CVAA, CVAF och DOAS är alla mättekniker som används i certifierade system. Val av rätt teknik beror på dina analytiska behov. Valet av mätmetod kan också avgöras utifrån regleringar. Därför är det av yttersta vikt att kontrollera vilka föreskrifter man måste följa när man väljer en kvicksilveranalysator.

### Tekniska egenskaper att beakta

1. Så som diskuterades tidigare baseras för det första de flesta metoder för mätning av kvicksilver på mätning av elementärt kvicksilver. Detta innebär att de oxiderade kvicksilverföreningarna måste omvandlas till elementärt kvicksilver före mätningen. Det måste säkerställas att inga kvicksilverföreningar går förlorade före omvandlingen och att det inte sker någon återförening av kvicksilverföreningar efteråt. Därför är det viktigt att placera konverterern alldeles före mätcellen.
2. För det andra är koncentrationer av kvicksilver extremt låga jämfört andra utsläppta föreningar. Koncentrationerna är i allmänhet några få  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  i avfallsförbränning och kraftvärmeverk. Dessa extremt låga koncentrationer kräver naturligtvis att mättekniken har låga detektionsgränser. Det bör noteras att beroende på anläggningen eller processen kan det vara relativt höga koncentrationer av kvicksilver då och då. På grund av tidvis varierande koncentrationer av kvicksilver måste mätsystemet kunna stå emot och känna av kvicksilvertoppar lika pålitligt som vid lägre koncentrationer.
3. För det tredje är andra egenskaper som förväntas är låg tvärkänslighet och stabila kalibreringar och bra kontrollrutiner. Tvärkänslighetseffekter måste minimeras, särskilt eftersom koncentrationerna av kvicksilver är väldigt låga jämfört med andra gaser i rökgasen. Kvaliteten på mätningarna ska kunna testas med regelbundna kalibreringar och kontroller och bör vara automatiska.

### Kontinuerlig eller icke-kontinuerlig utsläppsövervakning

Kontinuerlig mätning är en fördel vid övervakning och styrning av rökgasreningen. Mätdata kan användas för att optimera insprutningen av adsorptionsmedel.

Icke-kontinuerliga metoder ger inte tillräcklig information för processtyrning. Genom att mäta utsläpp över en kort tidsperiod medför detta otillräcklig information om variationerna av kvicksilverutsläpp över tiden och mellan olika bränslen.

I allmänhet är **de huvudsakliga kraven på ett emissionssystem för mätning av kvicksilver** följande:

- > mäter kvicksilver kontinuerligt
- > mäter total mängd gasformigt kvicksilver



- > mäter vid låga nivåer med hög noggrannhet under alla processförhållanden
- > mäter toppar med högre koncentrationer
- > låg tvärkänslighet från gaser som svaveldioxid
- > ingen analytförlust eller andra provtagningsproblem vid hög stoftbelastning
- > stabil kalibrering och enkel rutin för kontroll av kalibrering

Dessa krav har uppfyllts genom utvecklingen av Gasmeter CMM-systemet. Denna vitbok kommer att beskriva huvudfunktionerna för CMM-system som använder CVAF-teknik.



## Gasmet CMM - Analyssystem för emissionmätning av kvicksilver

Gasmet tillverkar och erbjuder ett komplett automatiskt system för kontinuerlig emissionmätning av kvicksilver. Gasmet CMM har QAL1 certifikat enligt EN15267-3 EN14181 med marknadens lägsta certifierade mätområde (0 till 5 µg/m<sup>3</sup>) vilket gör analyssystemet framtidssäkert för minskande utsläppsgränser

### Vad är Gasmet CMM?

Gasmet CMM består av en utspädningssond (gasuttag), uppvärmd mätgasledning, Gasmet kvicksilveranalysator och Gasmet testgasgenerator integrerat i ett luftkonditionerat skåp. Uppvärmad utspädningssond med tvåstegs sondrenblåsningssystem garanterar hög tillgänglighet och låg underhållsnivå även under krävande förhållanden.

Rökgasen sugas ut från rökgaskanalen med en utspädningssond och en uppvärmd mätgasledning särskilt utformad för kvicksilverprover för krävande processförhållanden. Analysatorn har en detektionsgräns på 0,025 µg/m<sup>3</sup> och ett lägsta mätområdet på 0–5 µg/m<sup>3</sup>.

För att säkerställa att kvicksilver i rökgasen inte absorberas i stoft som samlats i utspädningssondens filter vilket medför i analyt förlust och ökad svarstid har Gasmet CMM:

- ett mindre filterelement, vilket minimerar mängden stoftavlagring på filtret,
- och en tvåstegs tillbakablåsningsmekanism som först tar bort damm från filterelementet och sedan i det andra steget tömmer ut stoftet från sondroret tillbaka till rökgasen.

Systemet är helt automatiskt, och de automatiska kalibreringarna genomförs vid intervall som bestäms av användaren. Systeminställningar kan enkelt komma åt genom ett användarvänligt gränssnitt Mercury Analyzer User Interface (MAUI).

Gasmet CMM har hög tillgänglighet och lokal teknisk service och support från Alnab. Referenser finns från kolkraftverk, avfallsförbränningsanläggningar, anläggningar för förbränning av farligt avfall, svavelsyraanläggningar och cementfabriker.



## CVAF ger högst känslighet

Gasmeter kvicksilveranalysator baseras på mätprincipen Atomfluorescensspektroskopi av kall ånga (Cold Vapor Atomic Fluorescence, CVAF), för att erbjuda högst känslighet i världen.

Mätosäkerheten i traditionella analysatorer ökar vid närvaro av fukt och syre, vilket minskar fluorescenssignalen från kvicksilver i mätgasen. Gasmeter har undvikit denna ”släckningseffekt” i CMM genom att utveckla ett tillvägagångssätt för utspädningsprovtagning. Genom att sänka koncentrationen av interfererande ämnen undviks släckningseffekten, men tack vare Gasmeter CMM låga detektionssgräns blir kvicksilvermätningens känslighet opåverkad.

Tack vare CVAF-tekniken och Gasmeter-konstruktionen uppnås kontinuerlig och noggrann mätning utan behov av förkoncentration av mätgasen. Den integrerade konverterern omvandlar alla kvicksilverföreningar till elementärt kvicksilver för att mäta all gasformig kvicksilver. Konverterern är direkt anslutet till mätcellen för att förhindra att återkombineringsreaktioner, där atomärt kvicksilver omvandlas tillbaka till oxiderade former.

## CVAF – VANLIGA FRÅGOR

De vanligaste frågorna om atomfluorescensspektroskopi av kall ånga (CVAF) och kvicksilverutsläppsmätningar presenteras och besvaras nedan.

### 1. Vad betyder CVAF? Hur fungerar det?

CVAF står för Cold Vapor Atomic Fluorescence, atomfluorescensspektroskopi av kall ånga. Det är en extremt känslig och selektiv mätprincip för mätning av spårnivåer av kvicksilver. I en CVAF-kvicksilveranalysator är de huvudsakliga delarna:

- > Kvicksilverånglampor sänder ut UV-ljus vid den exakta våglängd som är specifik för kvicksilver (253.7 nm)
- > Cell för genomflöde av mätgas där strömmen korsar UV-strålen som kommer från lampan
- > UV-detektor för fotomultiplikatorrör som kan upptäcka enstaka fotoner, placerad i 90° mot UV-lampan
- > Ljusfällor, polariseringsplattor, och andra funktioner för att eliminera ströljus



UV-detektorn ser inte ljuset från lampan, på grund av 90° mätning geometri och ljusfällor för ströljus. Den enda signal som fångas upp av detektorn är den fluorescerande ljus som kommer från kvicksilveratomerna i mätgasen.

## 2. Vad är UV-fluorescens?

Fluorescens är en effekt som ses med många ämnen som absorberar ultraviolett eller synligt ljus. Vid fallet med en kvicksilveratom (Hg) kan interaktionssekvensen sammanfattas enligt följande:

*Hg (grundtillstånd) + hv → Hg (exciterat tillstånd) (steg 1)*

*Hg (exciterat tillstånd) → Hg (grundtillstånd) + hv (steg 2)*

Fluorescensfotonerna (hv) som produceras i steg 2 har samma våglängd som fotonerna från UV-lampan i steg 1. De kan dock särskiljas från varandra genom det faktum att fluorescensfotonerna (2) utstrålas i alla riktningar från kvicksilveratomerna medan UV-ljuset från lampan i steg 1 går i en parallell stråle riktad mot en ljusfälla i änden på mätcellen. Genom att använda ljusfällor och 90° mätning geometri kan fotonerna som produceras i steg 2 upptäckas utan störning från fotonerna i steg 1.

## 3. CVAF eller CVAA?

Jämfört med tekniken atomabsorptionsmätning ger den atomfluorescens som används i Gasmeter CMM överlägsen känslighet och minskad tvärkänslighet tack vare den väldigt specifika beskaffenheten hos fluorescenseffekten. Detta är en särskild fördel i tillämpningar där koncentrationen av kvicksilver är låg och koncentrationen av andra UV-absorberande gaser som SO<sub>2</sub> är hög. CVAF är därför den bästa tekniken till exempel för avfallsförbränningsanläggningar, kolkraftverk och cementugnar.

Jämfört med andra atomfluorescensanalytörer är Gasmeter CMM en mer kompakt och kostnadseffektiv lösning med flera fördelar:

- > ingen återkombination av kvicksilverföreningar efter omvandlare
- > provtagningssond har en unik tvåstegs tillbakablåsningsmekanism för att ta bort stoff från filterytan
- > rena filter förhindrar analytförlust i sonden och minimerar minneseffekter
- > säkerställer lågt underhåll



#### 4. Förekommer det interferens från SO<sub>2</sub>?

Andra UV-absorberande gaser som SO<sub>2</sub> ger ingen interferens med denna mätning eftersom ljuskällan är selektiv för kvicksilver och endast fluorescensljuset från mätgasen detekteras. CMM har använts för att mäta kvicksilver i process för tillverkning av svavelsyra med 5–10 volymprocent SO<sub>2</sub> och även i denna extrema gasmatris är inte interferens från SO<sub>2</sub> ett problem.

#### 5. Vad är släckning och hur minimeras det?

Släckning är en effekt där kollisioner mellan kvicksilveratomer och molekyler som O<sub>2</sub> sker inom den korta tidsramen mellan absorption av UV-ljus från lampan och utstrålning av fluorescent ljus från kvicksilveratomen. En kollision vid denna tidpunkt kan ta bort den energi som lagras i kvicksilveratomen och överför den till den släckande molekylen (O<sub>2</sub>). Släckningen sänker den mängd ljus som faller på UV-detektorn och medför att instrumentets avläsning blir låg om inte åtgärder vidtas för att undvika den.

Släckningsgaser inkluderar O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, och H<sub>2</sub>O. N<sub>2</sub> är inte en stark släckare och andra gaser i en rökgasmatrix har vanligtvis koncentrationer under procentnivåer och kan ignoreras. Att späda ut stickprovsgaser till ett 1:50-förhållande sänker koncentrationerna av släckningsgaser väsentligt och den utmärkta känsligheten hos CVAF innebär ett högt utspädningsförhållande kan användas. Om den utspädningen sker med luft orsakar luftens innehåll av O<sub>2</sub> fortfarande en väsentlig mängd släckning av fluorescenssignalen och därför använder CMM-systemet kvävgas för utspädning. Kvävgasen för utspädning framställs från tryckluft i en kvävgasgenerator inuti CMM-systemet. Genom att ersätta luft med N<sub>2</sub> som utspädning ökas systemets känslighet med en faktor på 10.

#### 6. Vad är detektionsgränsen för Gasmeter CMM?

Detektionsgränsen är 0,5 nanogram per kubikmeter i rökgas utspädd med syntetisk kvävgas. Med utspädningsförhållandet med i beräkningen är detektionsgränsen 25 ng/m<sup>3</sup> (0,025 µg/m<sup>3</sup>) i outspädd rökgas.

#### 7. Hur mäts alla kvicksilverföreningar?

CVAF-instrument känner endast av atomär kvicksilverånga (Hg<sup>0</sup>) medan rökgas även innehåller oxiderade kvicksilverföreningar som HgCl<sub>2</sub>. I CMM-systemet passerar gasen genom en konverter just före fluorescensmätningcellen. Kviksilverföreningar sönderdelas och atomär kvicksilverånga släpps fri i omvandlaren, vilket gör det möjligt att mäta de totala utsläppen av gasformigt kvicksilver. Då mätningen görs omedelbart efter omvandlingen sker ingen återkombination mellan omvandling och mätning.





## 8. Vad är de typiska tillämpningarna för Gasmeter CMM?

Så som beskrivits ovan är kontinuerlig mätning av kvicksilver en fördel eller ett regleringskrav för avfallsförbränningsanläggningar, kraftverk och cementugnar. Tack vare sin höga känslighet (låga mätområde) och låg tvärkänslighet är Gasmeter CMM väl lämpad för alla dessa emissionsmätningar. Gasmeter CMM kan även användas för processtyrning vid framställning av svavelsyra. Det råsvavel som används i denna process har ofta kvicksilverorenheter från mineralkällor och Gasmeter CMM används för att övervaka spårnivåer av kvicksilver i ett processflöde som innehåller 5–10 volymprocent SO<sub>2</sub> för att säkerställa att slutprodukten har godtagbart låga nivåer av kvicksilver.

## 9. Hur utförs kalibrering?

Gasmeter CMM kalibreras för nollpunkt med syntetisk kvävgas som mha kvävgasgenerator och spanngas mha kvicksilverkalibrator (Hg<sup>0</sup>). Kalibreringen utförs automatiskt vid intervall som ställs in av användaren. Det fabriksinställda kalibreringsintervallet är en dag. Systemet kan också utföra automatiska nollpunkts- och spanndrifttester, och som tillval även test av konverterns effektivitet genom att använda HgCl<sub>2</sub>-testgas mha en kalibrator.

## 10. Hur känslig är Gasmeter CMM för reaktiva gaser?

Gasmeter CMM klarar höga koncentrationer av SO<sub>2</sub>, och tvärkänsligheten elimineras i stort genom användningen av mätprincipen atomfluorescens, (se fråga 1).

## 11. Vad är specialfunktionerna för programvaran till CMM?

Kvicksilveranalysgränssnittet MAUI (Mercury Analyzer User Interface) är lättanvänd, pekskärmsorienterad programvara för att styra analysator, kalibreringsanordning och utspädningssondens tillbakablåsningsmekanism. MAUI skärm visar trender (60 min/24 h) och aktuella koncentrationer. Programvaran visar status och varningsmeddelanden, vilka sorteras i fyra kategorier (systemlarm, servicebegäran, underhåll, resultat giltiga) och låter användaren definiera kalibreringsinställningar och sondens tillbakablåsningsmekanism.

## 12. Hur undviks att mätgasen blir kontaminerat?

Metalldelarna i sonden och filtret i CMM har särskilda beläggningar för att säkerställa att kvicksilver inte reagerar med metallerna, och de flexibla slangarna är tillverkade i perfluorpolymer med utmärkt kemisk beständighet.



Utöver de materialval som anges ovan säkerställer följande förebyggande åtgärder minimal förlust av analyt eller minneseffekter:

- > Uppvärmda delar som är i kontakt med mätgasen, mätgasledning, gasuttag mm
- > Litet filterelement med frekvent tillbakablåsning i två steg för att förhindra att stoft ansamlas i stora mängder på filterelementet
- > Mätgasledning kommer bara i kontakt med utspädd mätgas
- > Mätcellen hålls vid ett lågt tryck (under 100 mbar)

### **13. Varför och hur späds mätgasen ut?**

Mätgasen späds ut med kvävgas för att eliminera släckning (se fråga 5) och för att minska reaktionerna mellan kvicksilver i mätgasen och mätgasledningens ytor. Utspädning sker genom att använda en ejektorpump med en öppning som begränsar flödet av outspädd mätgas till pumpen. Utspädningssgas (kvävgas) kommer in i ejektorn och ger flöde som drar in mätgas från sonden in i analysatorn.



> Know what's in the air.



*Gasmeter Technologies är ett finskt högteknologiskt företag som utvecklar, tillverkar och marknadsför FTIR-gasanalyser och övervakningssystem för en rad tillämpningar för industri, miljö och säkerhet. I världen inkluderar våra kunder, bland annat, kraftverk, avfallsförbränningsanläggningar, räddningspersonal och universitet. Vår mission är att ge lösningar som hjälper till att förbättra luftkvalitet, skydda miljön, hjälpa till i kampen mot klimatförändringar och rädda liv. Vår vision är att leva på en ren och grön planet med färre utsläpp.*



**För mer information, kontakta:**

**Alnab Armatur AB**

Lennart Messerer

E-post: [lennart.messerer@alnab.se](mailto:lennart.messerer@alnab.se)

Mobil: 0709-149452

[www.alnab.se](http://www.alnab.se)

**Alnab Armatur AB**

Marit Jerpenberg

E-post: [marit.jerpenberg@alnab.se](mailto:marit.jerpenberg@alnab.se)

Mobil: 0708-449458

[www.alnab.se](http://www.alnab.se)

**Alnab Armatur AB**

Henrik Hihnavaara

E-post: [henrik.hihnavaara@alnab.se](mailto:henrik.hihnavaara@alnab.se)

Mobil: 0702-535651

[www.alnab.se](http://www.alnab.se)

**Alnab Armatur AB**

Kjell Norrby

E-post: [kjell.norrby@alnab.se](mailto:kjell.norrby@alnab.se)

Mobil: 0709-149455

[www.alnab.se](http://www.alnab.se)