



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102692481 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 22

(21) 申请号 201210193793. 4

US 2009/0098656 A1, 2009. 04. 16, 全文.

(22) 申请日 2012. 06. 13

JP 特开 2005-172692 A, 2005. 06. 30, 全文.

CN 101713712 A, 2010. 05. 26, 全文.

(73) 专利权人 国电环境保护研究院

地址 210031 江苏省南京市浦口区浦东路  
10 号

审查员 孙博思

(72) 发明人 许月阳 薛建明 王宏亮 管一明  
王小明 王铮

(74) 专利代理机构 南京汇盛专利商标事务所  
(普通合伙) 32238

代理人 张立荣

(51) Int. Cl.

G01N 33/00 (2006. 01)

G01N 1/22 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 2499819 Y, 2002. 07. 10, 全文.

CN 1888515 A, 2007. 01. 03, 全文.

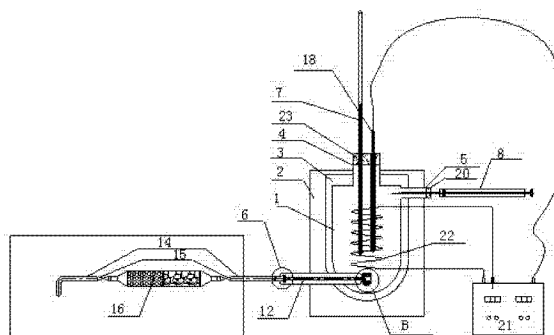
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

汞标气发生装置

(57) 摘要

本发明提供一种汞标气发生装置, 该装置控温方便, 可提供不同温度条件的标气, 调温方便, 性能可靠。该汞标气发生装置包括五个单元, 分别为: 绝热保温单元, 设有内胆和绝热保温层, 内胆与绝热保温层之间为真空绝热层, 该单元补偿气进口、测温口和采样口; 汞标源渗透单元, 设于绝热保温单元内胆底部, 包括石英容器和封装在其口部的缓释膜; 补偿气净化单元, 设于绝热保温单元外部, 包括吸附柱和吸附柱两端的控制阀, 该吸附柱与所述石英容器连通; 恒温控制单元, 包括控温器、恒温槽和循环加热套管, 循环加热套管置于内胆中; 采样单元, 设有采样器, 通过采样口采集绝热保温单元中汞标气。



1. 汞标气发生装置,该装置包括五个单元,分别为:
  - A、绝热保温单元,设有内胆和绝热保温层,内胆与绝热保温层之间为真空绝热层,该单元设有补偿气进口、测温口和采样口;
  - B、汞标源渗透单元,设于绝热保温单元内胆底部,包括石英容器和封装在其口部的缓释膜;
  - C、补偿气净化单元,设于绝热保温单元外部,包括吸附柱和吸附柱两端的控制阀,该吸附柱与所述石英容器连通;
  - D、恒温控制单元,包括控温器、恒温槽和循环加热套管,循环加热套管置于内胆中;
  - E、采样单元,设有采样器,通过采样口采集绝热保温单元中汞标气。
2. 根据权利要求 1 所述的汞标气发生装置,其特征是:该吸附柱通过毛细管与所述石英容器连通。
3. 根据权利要求 2 所述的汞标气发生装置,其特征是:所述毛细管与吸附柱相连的一端还设有滤膜。
4. 根据权利要求 1 所述的汞标气发生装置,其特征是:所述吸附柱内填充有载溴活性炭、分子筛、硅胶吸附剂或干燥剂四种中的一种或几种。
5. 根据权利要求 1 所述的汞标气发生装置,其特征是:恒温控制单元还设有一温度计,该温度计测温部分经测温口置于内胆中。
6. 根据权利要求 1 所述的汞标气发生装置,其特征是:恒温控制单元还包括一测温热电阻/偶,该测温热电阻/偶通过夹套置于内胆中,输出端连接控制器。
7. 根据权利要求 1 所述的汞标气发生装置,其特征是:所述采样器包括一个注射采样器。
8. 根据权利要求 1、2、3、4、5、6 或 7 所述的汞标气发生装置,其特征是:所述采样器包括自动采样单元,该自动采样单元依次设有:标气采样阀、流量调节阀、电磁流量计、抽气泵和标气送样阀,各部分经管路连接;标气采样阀与采样口连接,标气送样阀与标气输入设备连接。
9. 根据权利要求 8 所述的汞标气发生装置,其特征是:所述自动采样单元还包括促循环回路,该回路包括连接于抽气泵的出气口与采样口的管路,及设于管路中的返气阀。
10. 根据权利要求 9 所述的汞标气发生装置,其特征是:所述石英容器为石英试管、方管或半球容器。

## 汞标气发生装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种标准浓度气态零价汞标气发生装置,属烟气净化领域。

### 背景技术

[0002] 燃煤烟气汞污染是燃煤电厂继烟尘、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>后要严格控制的污染物,新修订的GB13223-2011也首次将其纳入约束性指标控制,标志着汞污染控制已经明确提上控制日程。

[0003] 包括燃煤烟气在内的烟气或大气汞浓度排放监测、检测已经有许多测量方法,并研究发展了许多的测量仪器。所有的监测、检测仪器均需要定期进行标定和校准。目前汞标气发生的基本原理主要基于不同温度下汞的饱和蒸汽压恒定,因此,控制恒定温度条件下蒸发液态零价汞产生汞蒸气的浓度也恒定,即可作为标气用于仪器的标定和校准,或者制备恒定浓度的含汞气体用于其他用途。

### 发明内容

[0004] 本发明根据现有技术状况,提供一种汞标气发生装置,该装置控温方便,可提供不同温度条件的标气,调温方便,性能可靠。

[0005] 本发明的目的是通过以下措施实现的:

[0006] 本发明的汞标气发生装置,该装置包括五个单元,分别为:

[0007] A、绝热保温单元,设有内胆和绝热保温层,内胆与绝热保温层之间为真空绝热层,该单元设有补偿气进口、测温口和采样口;

[0008] B、汞标源渗透单元,设于绝热保温单元内胆底部,包括石英容器和封装在其口部的缓释膜;缓释膜采用石英缓释膜或陶瓷缓释膜,孔径范围10-200 μm。

[0009] C、补偿气净化单元,设于绝热保温单元外部,包括吸附柱和吸附柱两端的控制阀,该吸附柱与所述石英容器连通;

[0010] D、恒温控制单元,包括控温器、恒温槽和循环加热套管,循环加热套管置于内胆中;

[0011] E、采样单元,设有采样器,通过采样口采集绝热保温单元中汞标气。

[0012] 该吸附柱通过毛细管与所述石英容器连通。

[0013] 所述毛细管与吸附柱相连的一端还设有滤膜(石英陶瓷滤膜)。

[0014] 所述吸附柱内填充有载溴活性炭、分子筛、硅胶吸附剂或干燥剂四者中的一种或几种。

[0015] 恒温控制单元还设有一温度计,该温度计测温部分经测温口置于内胆中。

[0016] 恒温控制单元还包括一测温热电阻/偶,该测温热电阻/偶通过夹套置于内胆中,输出端连接控制器。

[0017] 采样器包括一个注射采样器。采样器还包括自动采样单元,该自动采样单元依次设有:标气采样阀、流量调节阀、电磁流量计、抽气泵和标气送样阀,各部分经管路连接;标

气采样阀与采样口连接,标气送样阀与标气输入设备连接。

[0018] 自动采样单元还包括促循环回路,该回路包括连接于抽气泵的出气口与采样口的管路,及设于管路中的返气阀。

[0019] 石英容器为石英试管、方管或半球容器。

[0020] 本发明的工作原理:

[0021] 零价汞标准气发生的基本原理,主要是基于不同温度下空气中汞的饱和蒸汽压恒定,因此,采用恒定温度、恒定体积的空气中,液态零价汞蒸发产生汞蒸气的浓度也恒定,该浓度即为标准浓度的气体,大气中汞饱和气的标准浓度与温度的关系见图 5。

[0022] 本发明相比现有技术具有如下优点:

[0023] 本发明设计的汞标气发生装置,该装置采用补偿气缓进和含汞气体缓释结构设计,它具有使得系统快速恢复的功能。经过净化的洁净补偿气通过毛细管缓缓进入的汞标源渗透单元,与恒温蒸发的汞蒸气均匀混合,并携带其再通过缓释膜缓缓释放,透过缓释膜的含汞气体已经基本达到饱和,这样可使得容器在消耗含汞标气后,得到补偿并快速恢复平衡,也使得汞标气浓度在短时间内重新达到恒定,可用于连续标定。

[0024] 该装置可通过调节温度制得不同浓度的标气,更好地满足各种浓度范围的标定需求。同时本装置结构设计合理,标气发生稳定。

[0025] 该装置既可以手动采样,也可以进行自动采样。有手动标定功能,也具有连续定时提供标气用于自动标定功能。

[0026] 该装置设有补偿气净化单元,当标气消耗后对自然补充进容器的空气进行净化,除水、除尘、除杂质气体,同时可以防止容器内微量汞通过毛细管外溢,保护操作环境。

#### 附图说明:

[0027] 图 1 为本发明手动抽样的结构示意图。

[0028] 图 2 为补偿气进口与汞标源渗透单元的局部放大图。

[0029] 图 3 为本发明自动抽样的结构示意图。

[0030] 图 4 为本发明手、自动抽样一体式的结构示意图。

[0031] 图 5 为本发明控制不同温度下对应的标气浓度示意图。

[0032] 图中:1-内胆;2-绝热保温层;3-真空绝热层;4-测温口;5-手动采样口;6-补偿气进口;7-温度计;8-注射采样器;9-微型石英试管;10-液态纯汞;11-缓释膜(石英缓释膜);12-石英毛细管;13-石英陶瓷滤膜;14-硅胶管;15-控制阀(采用四氟阀门或夹子);16-吸附柱;17-自动采样口;18-测温热电阻(偶);19-夹套;20、21-恒温槽;22-循环加热套管;23-四氟软塞;K1-进口关断阀;K2-出口关断阀;K3-标气采样阀;K4-流量调节阀;K5-电磁流量计;D1-抽气泵;K7-标气送样阀;K6-返气阀;B为汞标源渗透单元;F为控制模块。

#### 具体实施方式:

[0033] 石英缓释膜制作:

[0034] 原料为石英砂,粒径范围 10-250 目,经过制模、脱模、常温干燥、用 50-1800W 功率微波预处理和 700-1500℃ 高温灼烧 40-1000min,最终制得孔径范围 10-200 μm 的缓释材

料,制得膜片厚度 0.5-2mm,控制石英砂的粒径范围及微波功率,可以得到不同孔径范围的石英缓释膜,选择石英缓释膜的孔径,即可获得所需要的汞的释放速率。截取适当形状规格膜片,根据需求可以是圆形或方形,即得以下实施例所需的石英缓释膜。

[0035] 实施例 1:

[0036] 如图 1、图 2 所示,本发明汞标气发生装置,该装置可以分为以下几个单元。

[0037] A、绝热保温单元,设有内胆 1 和绝热保温层 2,内胆 1 与绝热保温层 3 之间为真空绝热层 3,该单元设有补偿气进口 6、测温口 4 和采样口。该单元在补偿气进气口 6、采样口和测温口 4 处均装有密封的四氟软塞。

[0038] 采样口为手动采样口 5,采用 10-20mm 石英管,亦穿过绝热保温层 2、真空绝热层 3、内胆 1 与容器内部联通,采样口采用四氟软塞封口,采样时采用 5ml 石英材质注射采样器 8 扎穿四氟软塞从容器内抽取标准气。

[0039] 测温口采用 20-30mm 石英管,穿过绝热保温层 2、真空绝热层 3、内胆与 1 容器内部联通,采用开孔的四氟软塞封口,软塞上开有孔,孔中插上标准玻璃温度计 7,可直接测量容器内胆内温度。

[0040] 补偿气进口 6 采用中心含有石英毛细管的玻璃管,该管穿过绝热保温层 2、真空绝热层 3、内胆 1 与容器内汞渗透单元通过石英毛细管 12 联通,管口设有防止超细粉尘及杂质的石英滤膜 13。

[0041] B、汞标源渗透单元,设于绝热保温单元内胆 1 中,包括石英容器(可采用微型石英试管 9)和封装在其口部的缓释膜 11;石英容器内装有液态纯汞 10。从补偿气净化单元来的补偿气通过石英毛细管 12 缓缓进入微型石英容器内,与渗透出的汞蒸气混合趋近平衡后通过缓释膜缓缓释放,可确保容器消耗标准气后迅速恢复平衡。

[0042] C、补偿气净化单元,设于绝热保温单元外部,包括吸附柱 16 和吸附柱两端的控制阀,该吸附柱 16 通过毛细管与所述石英容器连通。

[0043] 吸附柱 16 内填充有载溴活性炭、分子筛、硅胶等吸附剂,还可填充干燥剂,其功能吸附补偿气中的杂质、水、微尘,排除干扰,并防止使用过程中与大气连通时微量汞的逃逸,避免污染操作环境。吸附柱 16 内可同时填加几个吸附剂或干燥剂,一般分段填充。吸附柱 16 与毛细管 12 连接的一端还设有石英陶瓷滤膜 13,该滤膜可防止超细粉尘进入容器内。该吸附柱 16 与内置于绝热保温单元内的微型石英容器连通,穿过绝热保温单元的部分采用密封处理。

[0044] 吸附柱两端各连接一段硅胶管 14,并分别设置控制阀,分别为进口关断阀 K1(或用于关断管路的夹子)和出口关断阀 K2(或用于关断管路的夹子)。该进、出口关断阀主要作用切断或开启气路,实验室研究时如采用软管连接,则可用的夹子切换或开启气路。

[0045] D、恒温控制单元,包括控温器、恒温槽 21、循环加热套管 22 和温度计 7,循环加热套管 22 内置于内胆 1 中;温度计 7 测温部分通过测温口置于内胆 1 中;恒温槽 21 内介质为水、油等介质。

[0046] 循环加热套管可 22 采用蛇形套管或釜式夹套。蛇形套管一般设于内胆中,恒温槽 21 通过进出口管路与内胆中的蛇形套管两端相连接;采用控温夹套 19 时则容器内胆外增加一层釜式夹套,使得恒温槽内的介质流过夹套或套管以控制容器内温度恒定。温度计 7 采用 0-100℃水银温度计、酒精温度计。

[0047] 恒温控制单元可以通过调节温度,以控制所提供标气浓度,可用于制备不同浓度的汞标气。

[0048] E、采样单元,包括设于真空绝热保温单元采样口的注射采样器 8。

[0049] 注射采样器 8 主要是采用手动抽取标气,注入需标定仪器中。

[0050] 本装置中所述涉及接触汞含气体的连接管路为硅胶软管、四氟管、特氟龙管、经过硫钝化处理不锈钢管、四氟或特氟龙衬里的不锈钢管,材质对汞气呈惰性,可防止汞的吸附在管壁上,影响气相汞浓度。。

[0051] 实施例 2:

[0052] 如图 2、图 3 所示,本发明汞标气发生装置,该装置可以分为以下几个单元。

[0053] A、绝热保温单元,设有内胆 1 和绝热保温层 2,内胆 1 与绝热保温层 2 之间为真空绝热层 3。该容器上设有补偿器进气口 6,测温口 4、采样口。该单元在补偿气进气口 6、采样口和测温口 4 处均装有密封的四氟软塞。测温口 4 可采用多功能测温口。采样口为自动采样口 17。

[0054] 自动采样口 17 采用 3-5mm 石英管,穿过绝热保温层 2、真空绝热层 3、内胆 1 与容器内部联通;

[0055] 测温口为多用测温口,采用 20-30mm 石英管,穿过绝热保温层 2、真空绝热层 3、内胆 1 与容器内部联通,采用开孔的四氟软塞封口,软塞上开有两孔,一孔插上标准玻璃温度计,可直接测量容器内胆 1 内温度,另一孔用于固定插入内胆 1 内的底部封闭的石英套管(直径 2-4mm),套管内插测温热电阻(偶)18,用于测量温度和自动控温;热电阻(偶)18 和温度计 7 属恒温控制单元。

[0056] 补偿气进口 6 为中心含有石英毛细管的玻璃管,该管穿过绝热保温层 2、真空绝热层 3、内胆 1 与容器内汞渗透单元通过石英毛细管联通,管口设有防止超细粉尘及杂质的石英滤膜。

[0057] B、汞标源渗透单元,设于绝热保温单元内胆 1 中,包括微型石英容器(微型石英试管 9)和封装在其口部的缓释膜 11;石英容器内装有液态纯汞。从补偿气净化单元来得补偿气通过石英毛细管缓缓进入微型石英容器内,与渗透出的汞蒸气混合趋近平衡后通过缓释膜缓缓释放,可确保容器消耗标准气后迅速恢复平衡。

[0058] C、补偿气净化单元,设于绝热保温单元外部,包括吸附柱 16 和吸附柱两端的控制阀,该吸附柱 16 通过毛细管 12 与所述石英容器连通。

[0059] 吸附柱 16 内填充有载溴活性炭、分子筛、硅胶等吸附剂,还可填充干燥剂,其功能吸附补偿气中的杂质、水、微尘,排除干扰,并防止使用过程中与大气连通时微量汞的逃逸,避免污染操作环境。吸附柱与毛细管相连一端设有石英陶瓷滤膜,该滤膜可防止超细粉尘进入容器内。该吸附柱 16 与内置于绝热保温单元内的微型石英容器连通,穿过绝热保温单元的部分采用密封处理。

[0060] 吸附柱 16 两端各连接一段硅胶管 14,并分别设置控制阀,分别为进口关断阀 K1(或用于关断管路的夹子)和出口关断阀 K2(或用于关断管路的夹子)。该进、出口关断阀主要作用切断或开启气路,实验室研究时如采用软管连接,则可用的夹子切换或开启气路。

[0061] D、恒温控制单元,包括控温器、恒温槽 21 和循环加热套管 22,以及温度测量部分,

循环加热套管 22 内置于内胆 1 中 ; 温度测量部分采用一温度计 7, 其测温部分置于内胆 1 中 ; 温度测量部分还包括一测温热电阻 18, 该测温热电阻 18 通过夹套内置于内胆 1 中, 其输出端连接控温器 ; 恒温槽 21 内介质为水、油等介质。

[0062] 循环加热套管 22 采用蛇形套管或釜式夹套。蛇形套管一般设于内胆中, 恒温槽通过进出口管路与内胆中的蛇形套管两端相连接 ; 采用控温夹套时则容器内胆外增加一层釜式夹套, 使得恒温槽内的介质流过夹套或套管以控制容器内温度恒定。

[0063] 测温部分可以是人工测温的温度计, 如 0-100℃ 水银温度计、酒精温度计 ; 也可以是由热电偶、热电阻、温控表组成等电子测温控温系统。热电偶或热电阻插在多用测温口的石英夹套里, 夹套深入容器内胆中心即可测的容器内温度。

[0064] 恒温控制单元可以自由调节温度, 以控制所提供标气浓度, 可用于调节浓度标定。

[0065] E、采样单元, 该单元为自动采样单元。自动采样单元依次设有 : 标气采样阀 K3、流量调节阀 K4、电磁流量计 K5、抽气泵 D1 和标气送样阀 K7, 各部分经管路连通后送至需标定或校准的仪器。自动采样单元还包括促循环回路, 该回路连接于抽气泵的出气口与采样口, 并在该回路中设有返气阀 K6, 以促进汞标气的均匀。

[0066] 本装置中所述涉及接触汞含气体的连接管路为硅胶软管、四氟管、特氟龙管、经过硫钝化处理不锈钢管、四氟或特氟龙衬里的不锈钢管, 材质对汞气呈惰性, 可防止汞的吸附在管壁上, 影响气相汞浓度。

[0067] 实施例 3 :

[0068] 如图 4 所示, 本发明汞标气发生装置, 还可以采用另一种结构形式, 即组合实施例 1 和实施例 2 的结构, 同时设置有自动采样和手动采样两部分, 手动采样作为备用单元。

[0069] 同时配制控制单元 F, 该单元可采用控制单片机或计算机进行控制。可实现对自动采样单元的抽气泵、各个控制阀及恒温槽的控制。

[0070] 本发明的标气发生装置工作过程 :

[0071] (1) 手动采样工作过程

[0072] 开启补偿气净化单元的控制阀, 用注射采样器扎透手动采样口的四氟软塞, 即可从容器内抽取一定量的标气用于仪器标定。

[0073] 每次采样后, 来自空气的补偿气体, 经过吸附柱的控制阀进入吸附柱, 经过组合吸附剂净化去除空气中的水、灰尘及杂质气体等, 洁净空气流经补偿气净化柱的出口关补偿气进口断阀到达补偿气进口, 经过补偿器进口的除尘滤膜, 通过补偿气进口的玻璃管内的毛细管将补偿气体缓缓送入汞标源渗透单元的石英容器内, 与液态汞挥发出来的汞蒸气快速混合, 并透过缓释膜缓缓释放至容器内, 使得容器快速恢复汞标气平衡。

[0074] 采样间隔取决于一次标气抽取量和恒定温度下汞平衡浓度的恢复速度, 一般 1-10min。

[0075] (2) 自动采样工作过程

[0076] 抽气系统启动及流量调节 : 开启标气采样阀、返气阀, 使标气送样阀处于关闭状态, 开启抽气泵, 通过流量调节阀调节电磁流量计的采气流量。

[0077] 标气自动采样 : 开启补偿气净化柱的进、出口关断阀, 开启标气送样阀, 关闭反气阀, 开始自动抽标气并送样。

[0078] 每次采样后, 来自空气的补偿气体, 经过吸附柱的进口关断阀进入吸附柱, 经过组

合吸附剂净化去除空气中的水、尘及杂质气体等,洁净空气流经吸附柱的出口关断阀到达补偿气进口,经过补偿器进口的除尘滤膜,通过补偿气进口的玻璃管内的毛细管将补偿气体缓缓送入汞标源渗透单元的石英容器内,与液态汞挥发出的汞蒸气快速混合并透过缓释膜缓缓释放至容器内,使得容器快速恢复汞标气平衡。一般 3 分钟即达到平衡,而用气设备——汞分析仪一般采样周期为 5-10 分钟,所以该装置可实现在线连续标定。

[0079] 所有的阀门和设备开关均可以通过控制单元自动或手动控制。

[0080] 当调节不同浓度标气时,只需要调整恒温槽所供应介质的温度,以调整容器内胆内温度,即可获得不同浓度的汞标准气体,每次调整变换汞标气达到平衡浓度的恒定时间需要 5min-180min。在达到平衡前设定时间前,一直开启标气采样阀、返气阀,使标气送样阀处于关闭状态,开启抽气泵,使得罐子内气体循环流通。促进标准气迅速达到新温度下的平衡。

[0081] 本发明汞标气发生装置控制不同温度所对应的标气浓度绘制图表,见下图 5。



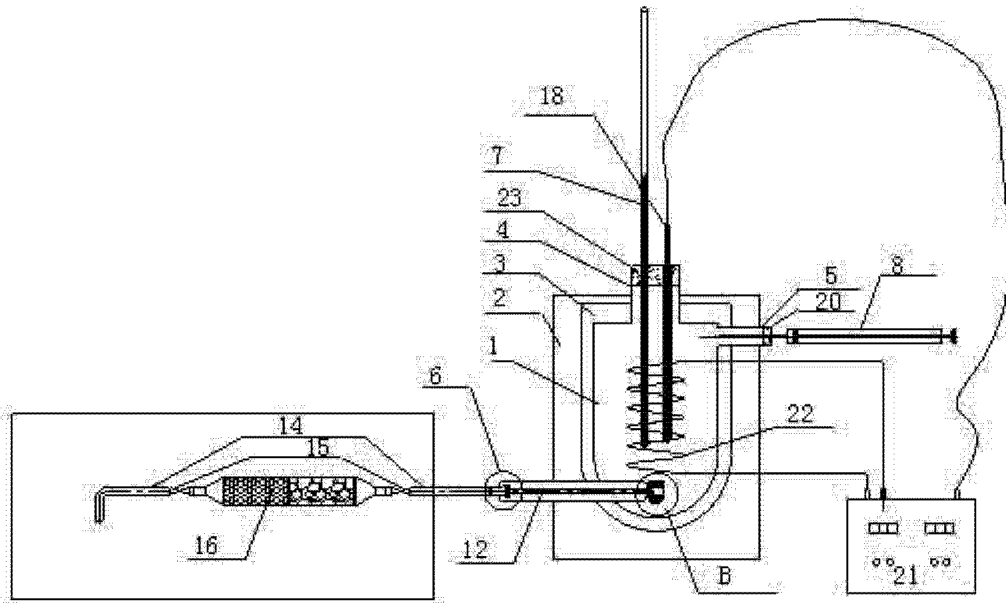


图 1

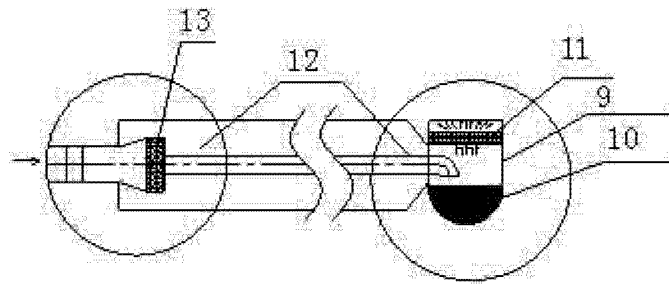


图 2

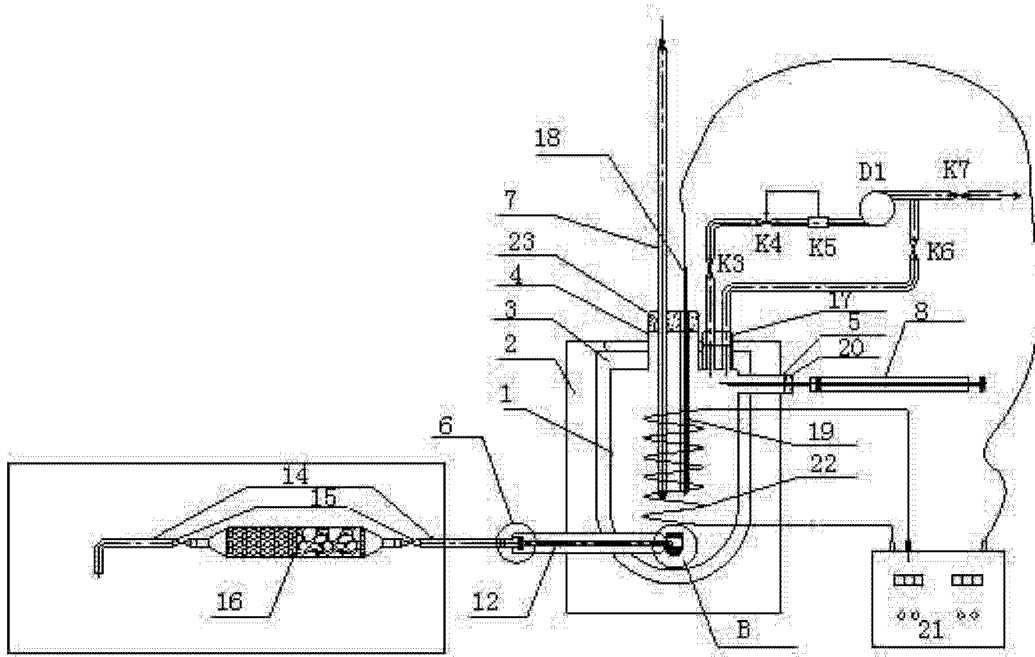


图 3

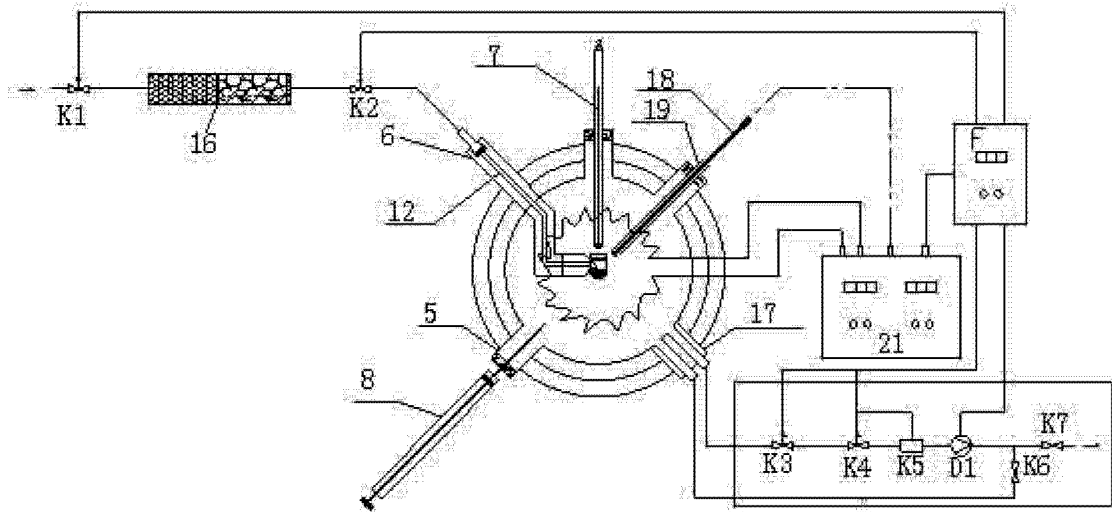


图 4

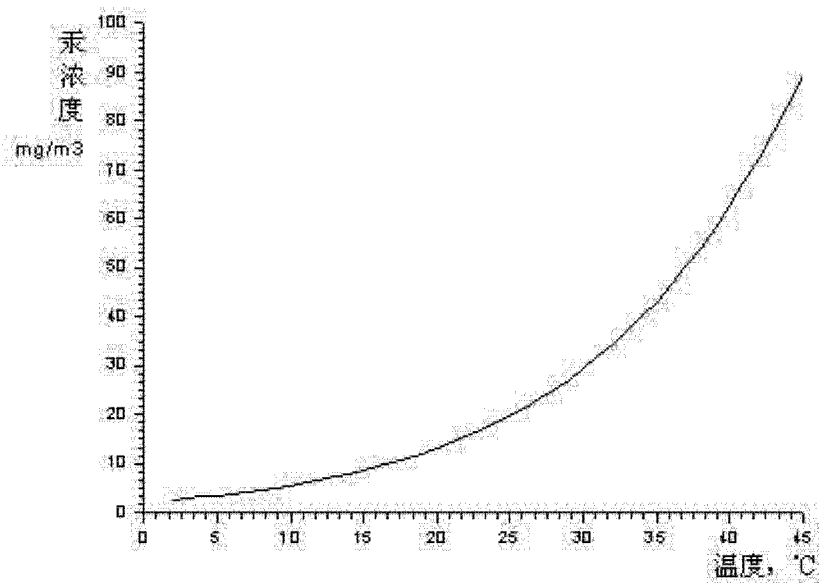


图 5