

基于塞曼原子吸收法的燃煤电厂汞排放监测研究

张勇^{1,2,3}, 司福祺^{1*}, 李传新¹, 曾议¹, 刘文清¹, 周海金¹

¹中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;

²中国科学技术大学研究生院科学岛分院, 安徽 合肥 230026;

³淮北师范大学物理与电子信息学院, 安徽 淮北 235000

摘要 利用横向塞曼效应技术对烟气中的二氧化硫(SO₂)、二氧化氮(NO₂)等干扰气体进行背景校正。采用基于塞曼效应的汞监测系统测量得到烟气经过湿法脱硫(WFGD)处理系统前后烟气中元素汞(Hg⁰)的平均质量浓度分别为 0.36 μg·m⁻³ 和 11.08 μg·m⁻³, 脱硫系统处理后烟气中 Hg⁰ 浓度显著升高。经分析, 烟气中约 99% 的 SO₂ 被脱硫浆液吸收, 生成足量亚硫酸盐, 亚硫酸盐与 Hg²⁺ 发生还原反应释放出 Hg⁰; 浆液 pH 值的变化加速 Hg²⁺ 还原反应并释放 Hg⁰。利用 WFGD 系统协同脱汞可能导致烟气 Hg⁰ 排放浓度升高。Hg⁰ 排放浓度与烟气中其他成分浓度均具有一定的相关性, 这与理论分析一致, 表明横向塞曼原子吸收法可以有效去除 SO₂、NO_x 等气体的干扰, 验证了应用横向塞曼原子吸收法检测烟气汞含量的准确性与可行性。

关键词 大气光学; 塞曼效应; 汞; 烟气; 原子吸收法; 干扰气体

中图分类号 P427.1; X831; O433 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.080101

Monitoring of Mercury Emission in Coal-Fired Power Plant Based on Zeeman Atomic Absorption Spectrometry

Zhang Yong^{1,2,3}, Si Fuqi¹, Li Chuanxin¹, Zeng Yi¹, Liu Wenqing¹, Zhou Haijin¹

¹Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

²Science Island Branch of Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;

³School of Physics and Electronic Information, Huaibei Normal University, Huaibei, Anhui 235000, China

Abstract Background noise from SO₂, NO₂ and other interfering gases in flue gas is corrected by the transverse Zeeman effect. The mercury concentration in flue gas is determined by Zeeman atomic absorption spectrometry. The average concentrations of element Hg (Hg⁰) in flue gas before and after wet flue gas desulfurization (WFGD) are 0.36 μg·m⁻³ and 11.08 μg·m⁻³. The concentration of Hg⁰ in flue gas increases significantly after desulfurization system. The monitoring results show that about 99% of SO₂ in the flue gas is absorbed by the desulfurization slurry, and produces enough sulphite which reacts chemically with Hg²⁺ to release Hg⁰. The change of pH value in the desulfurization slurry also accelerates reduction reaction and release of Hg⁰. The use of WFGD system to remove mercury can lead to the increase of element mercury concentration. The monitoring results of element mercury have certain correlations with concentrations of other components in the flue gas, which is consistent with the theoretical analysis. The monitoring results show that transverse Zeeman atomic absorption spectrometry can effectively overcome interference caused by SO₂, NO_x and other gases. The results confirm the

收稿日期: 2017-02-28; **收到修改稿日期:** 2017-03-30

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0200400)、国家自然科学基金(41605017)、高分专项应用共性关键技术项目(50-Y20A38-0509-15/16)、安徽省高校自然科学研究项目(KJ2013B240)

作者简介: 张勇(1978—),男,博士研究生,主要从事环境光学监测方面的研究。E-mail: yongzhang@aiofm.ac.cn

导师简介: 刘文清(1954—),男,博士,研究员,主要从事环境光学、有害痕量气体光学监测、环境监测技术方面的研究。

E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn

* 通信联系人。E-mail: sifuqi@aiofm.ac.cn

accuracy and feasibility of transverse Zeeman atomic absorption spectrometry applied in the detection of mercury content in flue gas.

Key words atmospheric optics; Zeeman effect; mercury; flue gas; atomic absorption spectrometry; interfering gases

OCIS codes 010.1120; 260.7490; 120.1880; 230.0040

1 引言

汞作为一种剧毒金属,由于其来源多样性、易挥发和生物富集特性而受到越来越多的重视^[1-4]。人为活动带来的汞排放是现阶段汞污染的主要因素,尤其是煤炭在民众生活、工业生产中的使用。每年的全球人为汞排放总量中,近一半源自于化石燃料的燃烧,燃煤电厂用煤又是燃煤消耗重要的组成部分^[5-8]。美国环保署的研究报告指出,燃煤电厂是对人体危害最大的汞排放污染源,比燃油排放要高出10~100倍^[9]。

中国是煤炭消费大国,全国能源需求总量中煤炭所占比例约为70%,并且中国煤炭的平均含汞量约 $0.18 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,略高于世界平均含量 $0.13 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。中国大气汞的排放中,约有47%源自燃煤^[10]。2013年《水俣公约》在全球范围内通过签署,2016年中国正式批准《水俣公约》,当务之急是限汞政策的落实。作为汞排放大户的燃煤电厂,国家对其汞排放量也做出了相应的限制,即汞及其化合物排放不得超过 $0.03 \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[11]。目前烟气中二氧化硫(SO_2)等所占比例较大的组分监测技术十分成熟,可通过成像差分光谱等技术对其进行检测,电厂也已配备了相应的监测设备^[12-14]。但我国的燃煤电厂烟气汞含量检测技术体系目前还不成熟,尚无对燃煤电厂的锅炉配备烟气汞连续检测设备,所以研究和推广燃煤电厂烟气汞含量检测技术势在必行,不仅可以为我国制订相关标准、提供可靠依据,而且可通过监测烟气汞含量来督促企业改进生产工艺,以达到相关规定要求。2015年12月2日召开的国务院常务会议决定,在2020年之前对燃煤电厂全面实施超低排放和节能改造,大幅降低发电煤耗和污染排放。

燃煤烟气中汞的形态主要有3种:元素汞(Hg^0)、二价汞(Hg^{2+})和颗粒汞(Hg^p)^[15-18]。 Hg^p 主要吸附在烟气中的烟尘和飞灰中,直接通过除尘设备即可去除; Hg^{2+} 易溶于水,可直接通过湿式吸收法脱除; Hg^0 呈气态,易挥发,不容易通过除尘设备和湿式方法脱除,几乎全部随烟气排放到大气中^[19-22]。美国煤炭多数是烟煤,电厂排放的汞主要是 Hg^{2+} ,脱汞相对容易;中国煤炭多数为褐煤,烟气汞以 Hg^0 为主^[23]。

因为我国烟气表现出高温、高湿等特性,所以采用原子吸收法和原子荧光法对烟气汞进行监测时,需对烟气进行严格的前处理。

本文介绍了基于横向塞曼效应背景校正技术的汞监测方法在燃煤电厂烟气汞含量检测中的应用研究,该方法不受烟气中高浓度 SO_2 、 NO_x 以及水汽等的影响,无需严格的烟气前处理即可实现烟气汞的精确监测。通过对超低排放烟气湿法脱硫(WFGD)系统前后的烟气汞浓度进行检测,监测烟气中元素汞浓度的变化,分析其变化的原因,并验证检测结果的合理性。

2 基本原理

塞曼原子吸收技术基于原子吸收光谱的原理,背景校正采用塞曼效应技术。汞元素的基态原子对光源发出的汞原子的特征性窄频辐射产生共振吸收,其吸光度在一定浓度范围内与蒸气相中被测元素的基态原子浓度成正比^[20]。汞原子蒸气对253.65 nm的紫外光有选择性吸收,在一定浓度范围内,吸光度与汞浓度成正比^[24]。将含汞气体通入样品池,根据含汞气体对谱线的吸收计算得到气体含汞浓度。烟气中高浓度的 SO_2 、 NO_x 等气体对汞共振线253.65 nm有吸收,故在检测过程中对汞含量的测定带来一定的干扰。为克服干扰气体对检测结果造成的影响,采用塞曼背景校正技术对干扰气体进行背景校正。

将光源(汞灯)置于1.5 T强度的磁场内时,光源发出的光束方向垂直于磁场方向,光源发射的单一波长的谱线($\lambda=253.65 \text{nm}$)在磁场作用下分裂为 π 、 σ^\pm 偏振光,其中汞原子对 π 光有吸收,对 σ^\pm 光没有吸收^[17]。根据朗伯-比尔定律可得

$$I_{\sigma^-} = I_{\sigma_0} \exp[-l(n_h \epsilon_{\sigma^-}^h + n_m \epsilon_{\sigma^-}^m + n_p \epsilon_{\sigma^-}^p)], \quad (1)$$

$$I_{\sigma^+} = I_{\sigma_0} \exp[-l(n_h \epsilon_{\sigma^+}^h + n_m \epsilon_{\sigma^+}^m + n_p \epsilon_{\sigma^+}^p)], \quad (2)$$

$$I_{\pi} = I_{\pi_0} \exp[-l(n_h \epsilon_{\pi}^h + n_m \epsilon_{\pi}^m + n_p \epsilon_{\pi}^p)], \quad (3)$$

式中 $I_{\sigma_0^-}$ 、 $I_{\sigma_0^+}$ 、 I_{π_0} 为原始光强, I_{σ^-} 、 I_{σ^+} 、 I_{π} 为经烟气汞吸收后的出射光强, l 为吸收光程, n_h 为汞浓度, $\epsilon_{\sigma^-}^h$ 、 $\epsilon_{\sigma^+}^h$ 、 ϵ_{π}^h 分别为 σ^- 、 σ^+ 、 π 线偏振光的汞吸收系数, n_m 为干扰气体的总浓度, $\epsilon_{\sigma^-}^m$ 、 $\epsilon_{\sigma^+}^m$ 、 ϵ_{π}^m 分别为干扰气体在 σ^- 、 σ^+ 、 π 线偏振光中的吸收系数, n_p 为颗粒物总浓度, $\epsilon_{\sigma^-}^p$ 、 $\epsilon_{\sigma^+}^p$ 、 ϵ_{π}^p 分别为颗粒物在 σ^- 、 σ^+ 、 π 线偏振光中的散射及吸收系数。在(1)~(3)式中,线偏振光的原始光强 $I_{\pi_0} = I_{\sigma_0^-} + I_{\sigma_0^+}$, 其中 $I_{\sigma_0^-} = I_{\sigma_0^+}$, 因谱线分裂在皮米量级, 颗粒物的宽带吸收及散射干扰系数 $\epsilon_{\sigma^-}^p = \epsilon_{\sigma^+}^p = \epsilon_{\pi}^p$, 由(1)~(3)式推导可得

$$n_h = \frac{-(1/l)\ln(I_{\pi}/I_{\pi_0}) - 0.5\ln(I_{\sigma^+}/I_{\sigma_0^+}) - 0.5\ln(I_{\sigma^-}/I_{\sigma_0^-}) - n_m(\epsilon_{\pi}^m - 0.5\epsilon_{\sigma^+}^m - 0.5\epsilon_{\sigma^-}^m)}{\epsilon_{\pi}^h - 0.5\epsilon_{\sigma^+}^h - 0.5\epsilon_{\sigma^-}^h} \quad (4)$$

通过(4)式得出汞浓度与偏振光吸收系数 $\epsilon_{\pi}^h - 0.5\epsilon_{\sigma^+}^h - 0.5\epsilon_{\sigma^-}^h$ 和干扰气体系数差值 $\epsilon_{\pi}^m - 0.5\epsilon_{\sigma^+}^m - 0.5\epsilon_{\sigma^-}^m$ 有关, 因此为实现痕量汞精确检测, 必须确定最小磁场强度, 以使塞曼效应谱线分裂的 σ^{\pm} 偏振光汞吸收系数满足 $\epsilon_{\sigma^+}^h = \epsilon_{\sigma^-}^h = 0$; 其次, 要测量干扰气体分子在线偏振光中的吸收系数 $\epsilon_{\pi}^m - 0.5\epsilon_{\sigma^+}^m - 0.5\epsilon_{\sigma^-}^m$ 。当干扰气体浓度低于一定浓度值时, 同一浓度下, 干扰气体在线偏振光中的吸光度基本一致, 此时吸收系数 $\epsilon_{\pi}^m = \epsilon_{\sigma^+}^m = \epsilon_{\sigma^-}^m$ 。根据系统前期测试, 当烟气中主要干扰气体 SO_2 和 NO_2 的体积分数分别低于 1.83×10^{-4} 和 5.09×10^{-4} 时, 不会对正常测量产生影响。

使用横向塞曼效应技术进行背景校正可使用自然汞灯作为光源, 克服了纵向塞曼效应技术同位素汞灯光源不易获取的缺陷。同时使用电光晶体对偏振光进行快速调制, 可最大限度地提高测量仪器的精确度和稳定性。

3 系统及实验

3.1 烟气汞监测系统

该系统基于塞曼效应原理, 系统结构如图 1 所示, 采用横向塞曼背景校正技术消除烟气中 SO_2 、 NO_2 等干扰气体的影响。将汞灯光源置于 1.5 T 强永磁体磁场中心, 其共振发射线 (253.65 nm) 分裂成与磁场方向垂直的 σ^{\pm} 线偏振光和与磁场方向平行的 π 线偏振光。两线偏振光经准直透镜准直后, 进入线偏振光电光调制器。信号处理电路为高压模块提供一定频率的方波信号, 产生相应频率的高压信号, 用于控制电光调制器对线偏振光进行偏振调制, 实现 σ^{\pm} 背景光与 π 吸收光连续交替周期性通过光路。线偏振光经反射镜进入 40 cm 长的气体吸收池, 经 253.65 nm 窄带滤光片滤波, 通过透镜聚焦耦合后被光电探测器接收。系统中的汞样品池周期性地旋转到光路中, 实现系统内部自标定, 保证系统测量的准确性。在系统的进气口, 气流分为 3 路: 一路接电磁阀 1, 经汞过滤器除去气体中的汞, 产生零气, 实现零气校正的零气气路; 一路接电磁阀

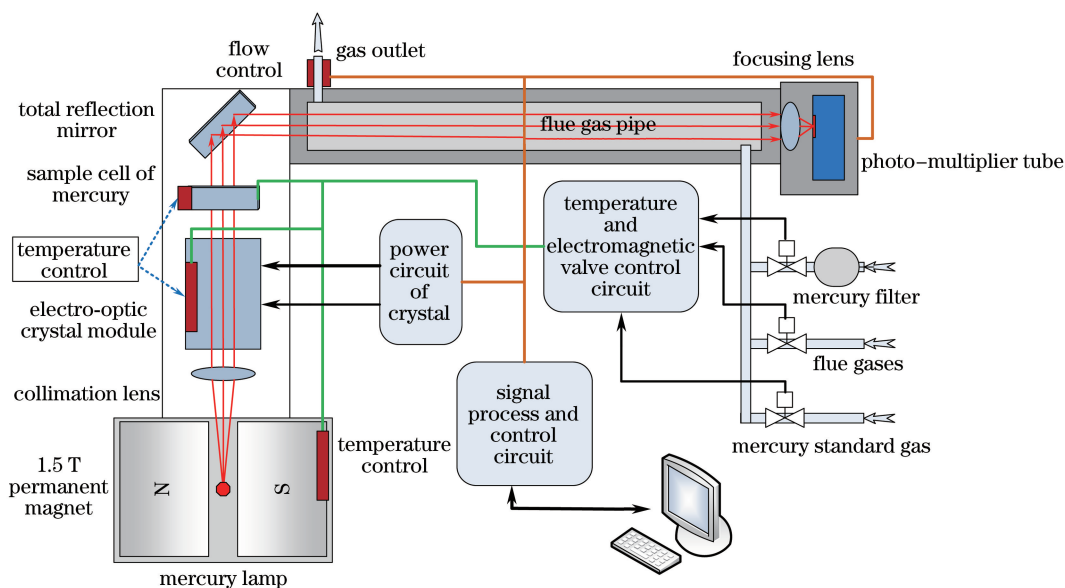


图 1 塞曼原子分析仪结构原理图

Fig. 1 Schematic of Zeeman atomic analyzer

2, 直接通入待测烟气, 对烟气中的元素汞进行测量; 最后一路接电磁阀 3, 接入汞样气发生器生成的固定浓度汞样气, 用于样气系统标定。该检测方法无需前期预浓缩富集与复杂的前处理, 可直接测量, 满足烟气汞含量连续在线检测需求。

系统采用的光源为低压笔形汞灯, 低压汞灯内的汞浓度随着温度升高而迅速增加, 汞灯对 π 线偏振光具有强烈的吸收, 而对 σ^\pm 线偏振光没有吸收, 从而形成了汞灯光源的自吸现象。低压汞灯的自吸现象会引起 253.65 nm 发射谱线的展宽, 当谱线展宽达到一定程度或可与汞原子的吸收带宽相比较时, 将不再符合原子吸收中关于峰值吸收的测量理论, 会造成测量结果的不准确。温度对测量结果的影响如图 2 所示。当温度改变时, 测量结果随之发生变化, 从而影响测量准确度。所以在原系统基础上对磁铁与汞灯光源进行了整体控温, 同时对光电晶体和样品池进行温度控制, 保证环境温度不会对测量结果造成影响。

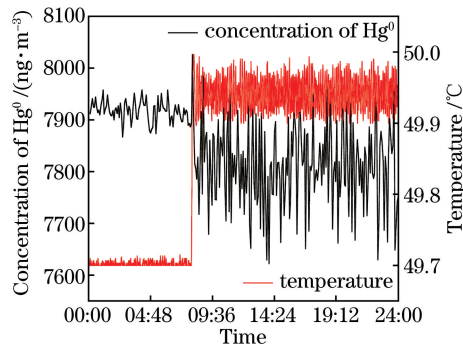


图 2 温度对测量结果的影响

Fig. 2 Effect of temperature on measurement result

3.2 外场实验

采用烟气汞在线监测系统对淮南市某燃煤电厂进行烟气汞浓度监测, 观测现场如图 3 所示。图 3(a) 为引出烟气的 4 号排放烟囱, 高约 210 m; 图 3(b) 为检测室内部仪器图。经取样探头抽取的烟气经过前期烟尘过滤和水汽冷凝等简单预处理后, 直接导入汞监测设备进行浓度检测。烟气汞监测设备分别从超低排放烟气脱硫前端和后端进行烟气采集检测。

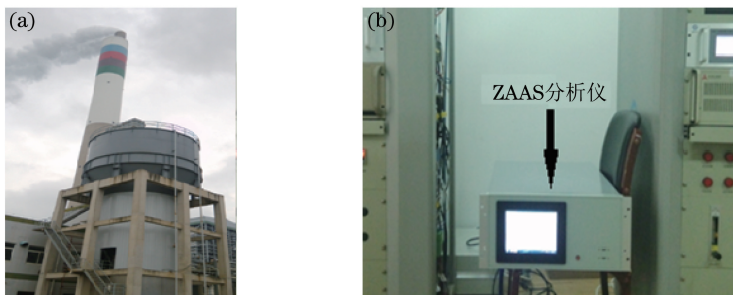


图 3 (a) 排放烟囱; (b) 仪器图

Fig. 3 (a) Blowdown stack; (b) picture of instrument

该电厂采用 WFGD 系统实现烟气超低排放。研究表明, WFGD 系统可以通过液态浆体吸收烟气中的汞, 由于烟气中的 Hg^{2+} 易溶于水, 当气态的 Hg^{2+} 溶于 WFGD 系统的浆液后, Hg^{2+} 与浆液中溶解的硫化物反应形成不溶于水的硫化汞 (HgS), 从而在脱硫的同时进行汞的脱除^[25]。目前国内大多数电厂没有单独的脱汞处理系统, 通常利用 WFGD 系统在脱硫的同时进行汞脱除。但是由于还原反应等因素, WFGD 系统脱除 Hg^{2+} 的同时会出现 Hg^0 的再释放现象。 Hg^0 不溶于水, 释放回烟气引起 Hg^0 浓度的升高, 导致最终排放的烟气中 Hg^0 浓度反而较以前升高。利用塞曼烟气汞监测系统对脱硫脱硝前后的烟气中 Hg^0 浓度进行连续在线监测, 观测 WFGD 系统烟气中 Hg^0 的浓度变化, 分析影响脱汞效率的因素, 并根据理论分析及 Hg^0 与烟气中其他成分的浓度关系分析结果判断检测结果的合理性。

4 实验结果及分析

4.1 WFGD 系统处理前后监测结果

图 4 为 WFGD 系统处理后超低排放烟气中主要污染物的浓度,其中烟尘平均质量浓度为 $3.11 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, SO_2 平均质量浓度为 $10.16 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, NO_x 平均质量浓度为 $34.06 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,均低于表 1 所示的燃煤电厂烟气超低排放限值,远低于国家火电厂大气污染物排放标准(GB 13223—2011)中规定的限值,并且低于本系统干扰气体浓度下限,不会对烟气汞检测精度造成影响。

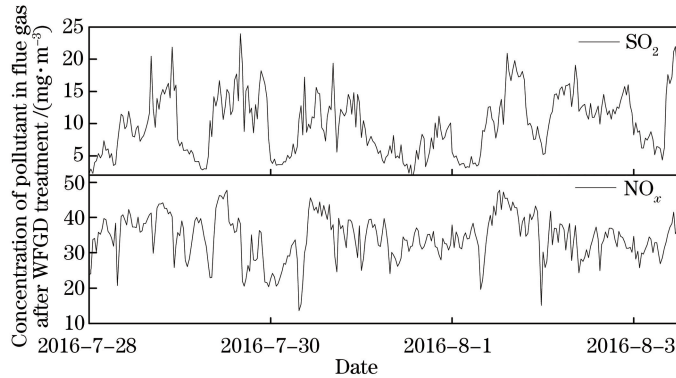


图 4 燃煤电厂超低排放烟气主要污染物浓度

Fig. 4 Concentration of principal pollutant in flue gas with ultra-low emission from coal-fired power plant

表 1 燃煤电厂烟气超低排放限值

Table 1 Ultra-low emission limit for flue gas from coal-fired power plants

Pollutant	Limit / ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
Soot	5
SO_2	35
NO_x	50
Mercury	0.03

因为 Hg^{2+} 易溶于水,故国内燃煤电厂多采用 WFGD 系统,该系统在脱硫的同时利用脱硫浆液对 Hg^{2+} 进行吸收,进而实现脱汞。一般情况下,WFGD 系统可脱除烟气中超过 95% 的 Hg^{2+} ,但 Hg^0 和 Hg^p 脱除率非常低,不同工作条件下 WFGD 系统脱汞效率有所不同^[26]。图 5 为 WFGD 系统脱硫处理前后的烟气中 Hg^0 浓度检测结果,脱硫前平均质量浓度为 $0.36 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,脱硫后平均质量浓度为 $11.08 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,经过 WFGD 系统前后烟气中 Hg^0 浓度相差一个数量级以上。汞浓度增加的原因是 Hg^{2+} 还原为 Hg^0 重新释放回烟气。检测结果表明,该脱硫系统脱硫前后 Hg^0 浓度大幅升高,而 Hg^0 不易通过除尘设备和湿式方法脱除,基本排放到大气中,加剧了大气中汞的污染。

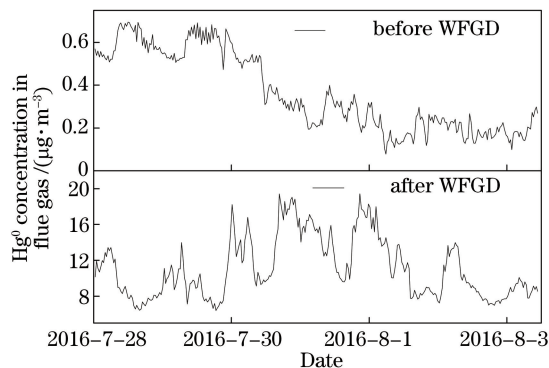
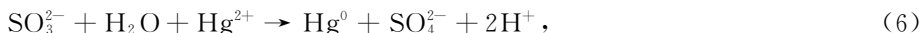


图 5 WFGD 处理前后烟气 Hg^0 浓度

Fig. 5 Hg^0 concentration in flue gas before and after WFGD treatment

4.2 检测结果分析

在 WFGD 系统中,汞的脱除效率与烟气及 WFGD 系统等多种因素相关。WFGD 系统采用脱硫浆液脱除烟气中的 SO_2 ,浆液中的脱硫剂吸收 SO_2 生成亚硫酸盐和亚硫酸氢盐,它们与浆液吸收的 Hg^{2+} 发生还原反应,生成 Hg^0 重新排放至烟气中;烟气中 SO_2 浓度升高,将增加浆液中亚硫酸盐和亚硫酸氢盐的含量,促进还原反应的发生,从而使浆液中更多的 Hg^{2+} 被还原生成 Hg^0 释放。同时 Hg^{2+} 与浆液中的金属离子发生化学反应,转化为 Hg^0 并从脱硫浆液中释放出来,造成 Hg^0 浓度的进一步升高。化学反应式为



式中 Me 代表 Ca、Mg、Fe 等金属离子,由脱硫剂或者烟气飞灰带入浆液^[9]。

根据以上分析,烟气中 SO_2 浓度、氧含量、浆液 pH 值及浆液温度等均会影响汞脱除效率,通过分析汞检测结果与上述成分检测结果的相互关系是否符合理论分析结果,从侧面验证系统检测结果的正确性。

4.2.1 烟气汞与入口处烟气 SO_2 浓度对比分析

脱硫前后 Hg^0 浓度与 SO_2 浓度变化量对比如图 6 所示。脱硫前 SO_2 平均质量浓度为 $1141.56 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, Hg^0 平均质量浓度为 $0.36 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,排放浓度低。

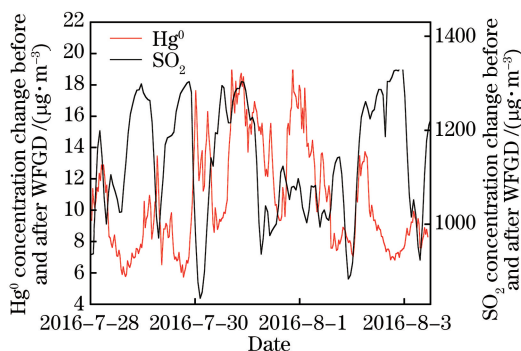


图 6 脱硫前后 Hg^0 浓度与 SO_2 浓度变化量对比

Fig. 6 Comparison of Hg^0 concentration change and SO_2 concentration change before and after desulfurization

WFGD 处理前后烟气 SO_2 浓度下降两个数量级,烟气中绝大部分 SO_2 被脱硫浓浆吸收。浆液中 SO_3^{2-} 浓度过高时, Hg^{2+} 与 SO_3^{2-} 形成 $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$, 导致 Hg^0 再释放速率降低。图 6 中烟气 SO_2 的浓度改变与 Hg^0 浓度的改变呈相反变化趋势,两者的 Pearson 相关系数为 -0.398 ,具有一定的负相关性,系统检测的数据与 SO_2 浓度变化对比符合理论分析结果。

4.2.2 烟气汞与脱硫浆液 pH 值对比分析

研究表明,WFGD 系统脱硫浆液 pH 值在 5.0 左右时脱汞效率最低,随着 pH 值升高或降低,脱汞效率均有提高^[27]。图 7 为浆液 pH 值与出口处烟气 Hg^0 浓度的观测结果对比,浆液 pH 值基本在 4.6~5.4 之间波动,平均值为 5.05。当 pH 值上升时,脱汞效率升高, Hg^{2+} 还原再释放比例降低,导致 Hg^0 浓度整体呈下

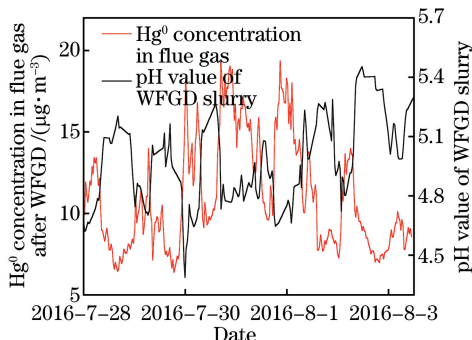


图 7 脱硫后 Hg^0 浓度与脱硫浆液 pH 值的关系

Fig. 7 Correlation between Hg^0 concentration after desulfurization and desulfurization slurry pH value

降趋势, Pearson 相关系数为 -0.376 。因此, Hg^0 浓度的排放受浆液 pH 值的影响。

4.2.3 烟气汞与 WFGD 系统入口烟气中 O_2 含量对比分析

O_2 同 SO_3^{2-} 反应生成 SO_4^{2-} , 降低了浆液中的 SO_3^{2-} 浓度, 使 Hg^{2+} 与 SO_3^{2-} 主要反应生成 HgSO_3 , 增大了 Hg^0 的还原释放速度, 使出口处烟气中 Hg^0 浓度升高。如图 8 所示, 当 O_2 含量处于高峰时, Hg^0 浓度相应出现一个上升的波峰, 其 Pearson 相关系数为 0.526 , 说明实际检测中出口处烟气中 Hg^0 浓度随着 O_2 含量升高而升高, 与理论分析结果一致, 验证了该系统对于烟气中 Hg^0 浓度检测的准确性。

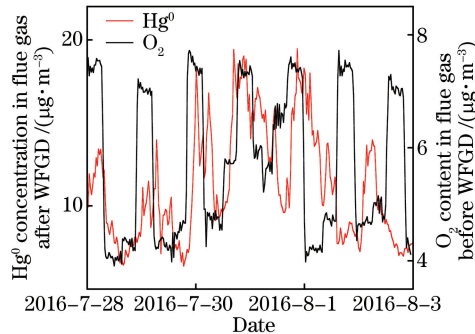


图 8 脱硫后 Hg^0 浓度与烟气中 O_2 含量的关系

Fig. 8 Correlation between Hg^0 concentration after desulfurization and O_2 content in flue gas

5 结 论

针对低压笔形汞灯的自吸效应, 通过对系统光源、电光晶体和样品池的温度控制, 保证系统检测不受温度影响, 将该系统应用于燃煤电厂的烟气汞连续监测。结果表明, 与处理前比较, 烟气中 Hg^0 的平均质量浓度从 $0.36 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 升高至 $11.08 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 这主要是因为烟气中 Hg^{2+} 通过 WFGD 系统的脱硫浆液时发生化学反应, 被还原成 Hg^0 重新释放回烟气。将 Hg^0 检测结果与烟气中其他成分及脱硫浆液成分检测结果进行比较, 符合烟气中汞与其他成分反应变化的理论分析, 验证了系统检测结果的正确性, 表明塞曼背景校正技术可以对烟气中复杂的干扰背景进行精确校正。同时在长达 7 天的连续监测中, 系统始终稳定运行, 进一步表明基于塞曼原子吸收法的烟气汞监测系统应用于燃煤电厂汞排放监测中的可行性、稳定性和正确性。

参 考 文 献

- [1] Hansen J C, Danscher G. Organic mercury: An environmental threat to the health of exposed societies[J]. Reviews on Environmental Health, 1997, 12(2): 107-116.
- [2] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury - an overview[J]. Atmospheric Environment, 1998, 32(5): 809-822.
- [3] Lindberg S, Bullock R, Ebinghaus R, et al. A Synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition[J]. AMBIO: A Journal of the Human Environment, 2007, 36(1): 19-32.
- [4] Li Jinlan, Luo Jinjing, Zhang Longdong, et al. Determination of trace atmospheric mercury by two-stage gold amalgamation cold vapor atomic fluorescence spectrometry method[J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2011, 50(3): 574-578.
李金兰, 罗津晶, 张龙东, 等. 二次金汞齐冷原子荧光光谱法测定大气痕量汞[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2011, 50(3): 574-578.
- [5] Ivannikova N V, Shiryaeva O A, Karpov Y A. Atomic absorption determination of mercury in solid samples of placer gold[J]. Inorganic Materials, 2010, 46(14): 1499-1502.
- [6] Zhang Y L, Adeloju S B. Speciation of mercury in fish samples by flow injection catalytic cold vapour atomic absorption spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 721(7): 22-27.
- [7] Pacyna E G, Pacyna J M, Steenhuisen F, et al. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(22): 4048-4063.

- [8] Wang Sheng, Liu Hongzhi, Chen Hui. Comparative analysis on control technique of mercury discharge in coal-fired power plant at home and abroad[J]. China Environmental Protection Industry, 2012, 7: 42-46.
王 圣, 刘红志, 陈 辉. 国内外燃煤电厂汞排放控制技术比较分析[J]. 中国环保产业, 2012, 7: 42-46.
- [9] AMAP/UNEP. Technical background report to the global atmospheric mercury assessment[R]. Nairobi, Kenya: Arctic Monitoring and Assessment Programme/UNEP Chemicals Branch, 2008: 159.
- [10] Zhong Li, Xiao Ping, Jiang Jianzhong, *et al.* Study on several measuring methods of mercury emission from coal-fired power plants[J]. Proceedings of the CSEE, 2012, 32(S): 158-163.
钟 犁, 肖 平, 江建忠, 等. 燃煤电厂大气汞排放监测方法分析及试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(S): 158-163.
- [11] Ministry of Environmental Protection, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine. Emission standard of air pollutants for thermal power plants: GB 13223—2011[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2011: 3-4.
环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 火电厂大气污染物排放标准: GB 13223—2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011: 3-4.
- [12] Liu Jin, Si Fuqi, Zhou Haijin, *et al.* Estimation of sulfur dioxide emission from power plant using imaging differential optical absorption spectroscopy technique[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(6): 0630003.
刘 进, 司福祺, 周海金, 等. 基于成像差分吸收光谱技术测量电厂 SO₂ 排放方法研究[J]. 光学学报, 2015, 35(6): 0630003.
- [13] Li Suwen, Wei Minhong, Dai Haifeng, *et al.* Reconstruction of spatial distributions of industrial emissions based on scanning multi-axis DOAS tomography[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(4): 0401003.
李素文, 韦民红, 戴海峰, 等. 多轴 DOAS 断层扫描技术重构工业排放空间分布[J]. 光学学报, 2015, 35(4): 0401003.
- [14] Yu Minjie, Liu Minghui, Dong Zuoren, *et al.* Study on measuring concentration of ammonia and sulphur dioxide by differential optical absorption spectrometry based on fast Fourier transform[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(9): 0915001.
郁敏捷, 刘铭晖, 董作人, 等. 基于傅里叶变换的差分吸收光谱法测量 NH₃ 和 SO₂ 浓度的实验研究[J]. 中国激光, 2015, 42(9): 0915001.
- [15] Wang Qingfeng. Study on oxidized mercury reduction inhibition in wet FGD system and the stability of mercury in desulfurization gypsum[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
王青峰. 湿法脱硫系统中氧化态汞的还原行为及脱硫石膏中汞的稳定性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [16] Li Chuanxin, Si Fuqi, Zhou Haijin, *et al.* New transverse Zeeman effect method for mercury detection based on common mercury lamp[J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(7): 074202.
李传新, 司福祺, 周海金, 等. 基于普通汞灯光源的横向塞曼效应背景校正大气汞检测方法研究[J]. 物理学报, 2014, 63(7): 074202.
- [17] Frentiu T, Mihaltan A I, Ponta M, *et al.* Mercury determination in non- and biodegradable materials by cold vapor capacitively coupled plasma microtorch atomic emission spectrometry[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 193(2): 65-69.
- [18] Li Chuanxin, Liu Wenqing, Si Fuqi, *et al.* Atmospheric mercury pollution with differential optical absorption spectroscopy (DOAS)[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2012, 7(1): 38-43.
李传新, 刘文清, 司福祺, 等. 基于差分吸收光谱技术(DOAS)的气态汞污染测量[J]. 大气与环境光学学报, 2012, 7(1): 38-43.
- [19] Deng Bo, He Huakun. Atomic absorption spectral analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 1-20.
邓 勃, 何华焜. 原子吸收光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 1-20.
- [20] Hadeishi T, Church D A, McLaughlin R D. Mercury monitor for ambient air[J]. Science, 1975, 187(4174): 348-349.
- [21] Zhang Jianhua. Study on mercury re-emission from the liquors of wet flue gas desulfurization[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2011.
张建华. 湿法烟气脱硫浆液中二价汞再释放研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2011.
- [22] Hadeishi T, McLaughlin R D. Hyperfine Zeeman effect atomic absorption spectrometer for mercury[J]. Science, 1971,

174(4007): 404-407.

- [23] Huber M L, Laesecke A, Friend D G. Correlation for the vapor pressure of mercury[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(21): 7351-7361.
- [24] Yang Kai. Flue gas mercury monitoring technology and equipment in stationary pollution source[M]. Beijing: China Electric Power Press, 2012: 8-75.
杨 凯. 固定污染源烟气汞监测技术与设备[M]. 北京: 中国电力出版社, 2012: 8-75.
- [25] Yang Hongmin, Liu Kunlei, Cao Yan, *et al.* Demercurization property of flue gas desulfurization installations in power plants[J]. *Journal of Power Engineering*, 2006, 26(4): 554-567.
杨宏旻, 刘坤磊, 曹 艳, 等. 电站烟气脱硫装置的脱汞特性试验[J]. *动力工程*, 2006, 26(4): 554-567.
- [26] Wang Yunjun, Duan Yufeng, Yang Ligu, *et al.* Experimental study on mercury removal by combined wet flue gas desulphurization with electrostatic precipitator[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2008, 28(29): 64-69.
王运军, 段钰锋, 杨立国, 等. 湿法烟气脱硫装置和静电除尘器联合脱除烟气中汞的试验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(29): 64-69.
- [27] Li Shaohua, Xu Yingjian, Wang Hu, *et al.* Simulation study on the take off mercury and sulfur performance in the wet flue gas desulfurization system[J]. *Boiler Technology*, 2014, 45(6): 72-76.
李少华, 徐英健, 王 虎, 等. WFGD 系统脱硫及脱汞特性模拟研究[J]. *锅炉技术*, 2014, 45(6): 72-76.