

# 典型超低排放烟气中颗粒物组分特征研究

谭金峰

(山东省潍坊生态环境监测中心, 山东 潍坊 261041)

**摘要:**为了解超低排放改造后工业源烟气颗粒物排放状况及其组分特征,于2020年1—5月对2家垃圾焚烧企业和2家燃煤电厂外排烟气开展了调查,同步采集外排烟气中的可过滤颗粒物(FPM)和可凝结颗粒物(CPM),测定质量浓度及其离子组分、元素组分,对各组分浓度范围及平均值进行统计评价。结果表明:4家企业外排烟气中CPM和FPM质量浓度平均值的比值分别为30.5,10.3,3.0,0.94,CPM的排放不可忽视;离子分析结果发现,烟气处理过程中产生的铵离子和硫酸根离子等水溶性离子,在FPM中基本未检出,在CPM中检出且浓度较高;金属元素分析结果发现,检出的铬(Cr)、镍(Ni)、铅(Pb)3种元素主要存在于FPM中,而砷(As)、汞(Hg)元素则更多地存在于CPM中;CPM中水溶性离子为主要成分,以水溶性离子作为CPM排放的控制因子是可行的。

**关键词:**超低排放;燃煤电厂;垃圾焚烧发电厂;可过滤颗粒物;可凝结颗粒物

中图分类号:X831

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2022)03-0076-06

## Component Characteristics of Particulate Matter in Typical Ultra-low Emission Flue Gas

TAN Jin-feng

(Shandong Weifang Eco-environment Monitoring Center, Weifang, Shandong 261041, China)

**Abstract:** To understand the emission status and component characteristics of flue gas particles from industrial sources after ultra-low emission transformation, from January to May 2020, two waste incineration enterprises and two coal-fired power plants were selected to investigate the exhaust gas, filterable particulate matter(FPM) and condensable particulate matter(CPM) were collected simultaneously, the mass concentration and the components of ions and element were determined. Statistical evaluation of concentration range and average value of each component was obtained. The results showed that the average ratios of CPM to FPM mass concentration in the flue gas discharged from four enterprises were 30.5, 10.3, 3.0 and 0.94 respectively, and the CPM emission can not be ignored. Ion analysis showed that the water-soluble ions such as ammonium ion and sulfate ion produced in the flue gas treatment process were not detected in FPM, but in CPM, the concentrations of ammonium ion and sulfate ion are higher. Element analysis showed that, chromium (Cr), nickel (Ni) and lead (Pb) were mainly present in FPM, while arsenic (As) and mercury (Hg) were mostly present in CPM. Water-soluble ions are the dominant components of CPM, so it is feasible to set water-soluble ions as controlling factors of exhaust emission.

**Key words:** Ultra low emission; Coal-fired power plant; Waste incineration power plant; Filterable particulate matter; Condensable particulate matter

## 0 前言

随着我国大气污染物排放控制越来越严,很多省份要求处于大气污染防治重点区域的工业废气污染源应全面达到国家排放标准中颗粒物、二氧化硫和氮氧化物的特别排放限值要求。如江苏省2018年7月发布《关于执行大气污染物特别排放限值的通告》(苏环办〔2018〕299号),要求13个

设区市全部行政区域自当年8月1日起执行国家排放标准中已规定的大气污染物特别排放限值;而北京市<sup>[1]</sup>自2018年1月1日起要求工业炉窑颗粒物、二氧化硫和氮氧化物质量浓度分别达到10,20和100 mg/m<sup>3</sup>的更低限值,山东省、河北省等也先后出台了同等水平的地方标准<sup>[2-3]</sup>。这样的浓度标准被广泛称为超低排放标准。为实现

收稿日期:2021-07-27;修订日期:2021-09-17

作者简介:谭金峰(1969—),男,正高级工程师,本科,从事环境监测及管理工作。

超低排放,一般需采取多种脱除技术联用的方法处理废气<sup>[4]</sup>,在废气治理工艺的末端一般安装石灰石-石膏湿法脱硫(WFGD)装置或湿式电除尘器(WESP),最终排放的都是高湿低温烟气,其中烟气固有的盐类和脱硫除尘过程中产生的盐类物质如硫酸盐、铵盐等,并不能完全被脱除,而是随着烟气进入大气中。由于温度、压力等环境条件发生改变,这类物质数秒内凝结成固态或液态颗粒物,这部分颗粒物被美国环保局(US EPA)定义为可凝结颗粒物(Condensable Particulate Matter, CPM)<sup>[5]</sup>。CPM 在大气中形成粒径  $\leq 1\mu\text{m}$  的颗粒物,是环境空气中细颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)和气溶胶物质的重要前体物,有研究认为它在特定气象条件下会快速加剧雾霾的形成<sup>[6]</sup>。

我国现行的固定源大气污染物排放标准,如《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)、《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011)、《锅炉大气污染物排放标准》(GB 13271—2014)<sup>[7-9]</sup>,指定的废气颗粒物监测方法<sup>[10-11]</sup>均采用滤筒法或滤膜法收集颗粒物,仅能捕集可过滤颗粒物(Filterable particulate matter, FPM)。超低排放标准的实施,对削减 FPM 排放量作用巨大,但在目前全面实施超低排放、FPM 控制接近极限的背景下,京津冀及周边地区冬季仍然频发重污染天气,凸显了对 CPM 排放状况研究的重要性。目前有关超低排放状况下 CPM 的研究较少。Li 等<sup>[12]</sup>采用冷凝法对某超低排放燃煤电厂进行了测试,结果显示 CPM 的排放质量浓度为  $7.9 \text{ mg/m}^3$ ,占总颗粒物(Total particulate matter, TPM)的 83.2%。裴冰<sup>[13]</sup>利用自制装置测试了多家燃煤电厂,结果显示 CPM 排放浓度在 TPM 中占比  $41.4\% \sim 58.7\%$ 。杨柳等<sup>[14]</sup>研究了超低排放路线下 CPM 的无机成分组成,发现硫酸根离子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)占据主导地位。孙和泰等<sup>[15]</sup>研究了国内某超低排放煤粉炉烟气中 CPM 排放特性,发现在湿式电除尘器后排放烟气中 CPM 含量已经占据主导地位,在 TPM 中占比达 76.06%,且其中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度占比最高。邓建国等<sup>[16]</sup>采用稀释间接法采集了 5 个典型燃煤电厂石灰石-石膏湿法脱硫设施入口/出口和湿式静电除尘出口位置的 CPM,并对其进行重量分析和水溶性离子组分分析,发现 WFGD 和 WESP 对 CPM 的气态前体物[主要为三氧化硫(SO<sub>3</sub>)、硝酸(HNO<sub>3</sub>)、氯化氢(HCl)和氨(NH<sub>3</sub>)]有显著去

除作用,在 WESP 出口 SO<sub>3</sub>、HCl 和 NH<sub>3</sub>的质量浓度在  $0.4 \sim 0.7 \text{ mg/m}^3$ 。上述研究都是针对规模较大的燃煤电厂开展,而对于一些中小规模燃煤锅炉,包括工业企业自备电厂等,未见相关研究。

结合《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定重量法》(HJ 836—2017)和《排气管道中可凝结性微粒的检测方法》(US EPA Method 202, 2017 版)<sup>[17]</sup>,现选择典型的垃圾焚烧厂、自备电厂和燃煤电厂开展了研究性监测,测定外排烟气中 FPM 和 CPM 质量浓度,以及其中氟离子(F<sup>-</sup>)、氯离子(Cl<sup>-</sup>)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、硝酸根离子(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、铵离子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)、钠离子(Na<sup>+</sup>)、钾离子(K<sup>+</sup>)、镁离子(Mg<sup>2+</sup>)、钙离子(Ca<sup>2+</sup>)共 9 项水溶性离子和铍(Be)、硒(Se)、铝(Al)、钒(V)、银(Ag)、铬(Cr)、锰(Mn)、锑(Sb)、铁(Fe)、钼(Mo)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、砷(As)、镉(Cd)、钡(Ba)、钛(Ti)、铅(Pb)、汞(Hg)共 20 种金属元素的含量,以期摸清不同类型燃煤烟气中的 CPM 排放水平和组分特征,为比较超低排放状况下 FPM 与 CPM 排放水平,评估控制 CPM 排放的必要性,探索控制 CPM 排放的方法提供参考。

## 1 研究方法

### 1.1 样品采集

#### 1.1.1 采样装置

结合 US EPA Method 202(2017 版)和《HJ 836—2017》对设备的要求,利用国内现有便携式低浓度大流量自动烟尘测试仪,制作了同步采集 FPM 和 CPM 的装置(CPM 滤膜处的温度不低于 20 °C,以更好地去除 SO<sub>2</sub>的干扰),建立了固定源 TPM 采样系统,装置示意见图 1。

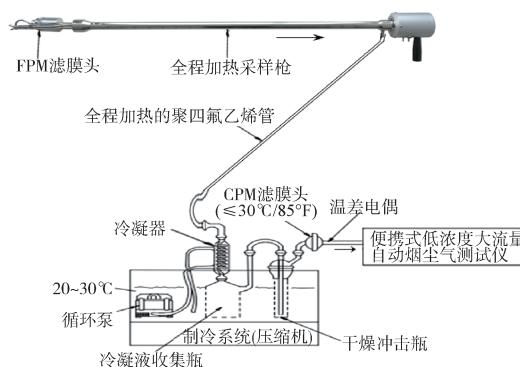


图 1 固定源 TPM 采样装置示意

### 1.1.2 样品处理

#### 1.1.2.1 FPM 样品

按照《HJ 836—2017》中的样品采集步骤收集, 贴好标签, 首先进行重量法分析。将重量分析后的 FPM 滤膜用陶瓷剪刀剪取 1/2, 参照《环境空气 颗粒物中水溶性阳离子 ( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ) 的测定 离子色谱法》(HJ 800—2016) 和《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子 ( $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ) 的测定 离子色谱法》(HJ 799—2016) 中相关步骤制备水溶性离子分析试样; 剩余 1/2 参照《土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法》(HJ 832—2017) 制备金属元素分析试样。

#### 1.1.2.2 CPM 样品

按以下步骤收集: ①冲击瓶中水相液体(标记为“CPM 分样 1”)。将冷凝液瓶和后置冲击瓶中液体全部转移到预先准备的玻璃瓶中, 然后用水冲洗所有的采样系统部件 2 次, 包括 FPM 滤膜夹后至 CPM 滤膜夹之间的所有气路部件, 冲洗水全部收集入前述瓶中, 贴好标签, 标注液面高度。②有机相冲洗液(标记为“CPM 分样 2”)。水冲洗后, 用丙酮冲洗所有的采样系统部件 2 次, 再用正己烷清洗 2 次, 将冲洗液全部收集入预先准备的玻璃瓶中, 贴好标签, 在瓶身上标注液面高度。③CPM 滤膜样品(标记为“CPM 分样 3”)。戴手套, 用镊子将滤膜从滤膜夹上取下来, 放到滤膜盒里封好, 贴好标签。

按照 US EPA Method 202(2017 年版) 将以上 CPM 样品处理为 CPM<sub>有机</sub> 和 CPM<sub>无机</sub>。

CPM<sub>有机</sub> 样品: 将 CPM 分样 1 液体转移到分液漏斗, 加入约 30 mL 正己烷, 萃取其中有机相。萃取后分离时, 从分液漏斗下端将水相液体放回 CPM 分样 1 瓶中, 为确保放尽水相, 可直至有少量有机相流入 CPM 分样 1。如此反复萃取 3 次, 水相放回 CPM 分样 1 瓶, 90 mL 有机萃取物合并到 CPM 分样 2 中。将有机溶液放入 1 个清洁的玻璃烧杯中, 在室温不超过 30 ℃、常压下, 在通风橱内蒸发有机提取物至不超过 10 mL。将烧杯中物质全部转移到一个清洁的已称重的 50 mL 容器中, 在室温不超过 30 ℃、常压下, 在通风橱内继续蒸发至干燥。然后, 转移至装有无水硫酸钙的干燥器内干燥 24 h 至恒重。

CPM<sub>无机</sub> 样品: 将 CPM 分样 3 放入硬质玻璃或聚乙烯材质样品瓶中, 加入足量的去离子超滤水覆盖住滤膜(例如 10 mL 水), 放入超声浴中提取可溶于水的物质至少 2 min, 提取后的水合并入已提取过有机相的 CPM 分样 1 中; 重复 2 次提取, 共提取 3 次。然后进行有机相提取: 将 CPM 滤膜放入硬质玻璃材质样品瓶中, 加入足量的正己烷(例如 10 mL 正己烷) 覆盖住滤膜, 放入超声浴中提取可溶于正己烷的物质至少 2 min, 提取后的液体合并入有机相冲洗液(CPM 分样 2)中; 重复提取 2 次, 共提取 2 次。

从 CPM<sub>无机</sub> 样品中取 50 mL 用于水溶性离子的测定, 另取 50 mL 用于元素分析。剩余样品转移到 500 mL 或更小的烧杯中, 在电热板或 105℃ 的烤箱蒸发至体积 < 10 mL, 然后在低于 30℃ 的室温变干。蒸发后, 在无水硫酸钙干燥器中干燥 24 h 至恒重。

### 1.2 样品分析

#### 1.2.1 分析方法

按照《HJ 836—2017》测定 FPM、CPM 质量浓度; 按照 US EPA Method 202(2017 年版) 分别测定 CPM<sub>有机</sub>、CPM<sub>无机</sub> 质量浓度; FPM 质量浓度与 CPM 质量浓度相加得到 TPM 质量浓度。参照《HJ 800—2016》和《HJ 799—2016》分析 FPM、CPM 中 9 种水溶性离子组分含量; 参照《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700—2014) 分析 FPM、CPM 中元素组分, 其中 Hg 参照《水质总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》(HJ 597—2011) 进行分析。

#### 1.2.2 实验室分析仪器

实验室分析仪器见表 1。

表 1 实验室分析仪器

序号	测定项目	仪器及型号	生产厂家
1	$\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{k}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$	离子色谱仪 (ICSI500)	美国 Thermo 公司
2	$\text{Be}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Pb}$	电感耦合等离子体质谱仪(7700X)	美国 Thermo 公司
3	FPM、CPM <sub>有机</sub> 、CPM <sub>无机</sub> 、	精密电子天平 (CPA225D)	美国 OHAUS 公司
4	Hg	冷原子吸收 测汞仪 (LEEMAN LABS)	美国 Thermo 公司

### 1.3 质量控制措施

主要采取的质量保证措施如下:①每次采样前后,进行系统气密性检查,泄露量 $\leq 0.3\text{ L}/\text{min}$ 。②每组采样均采集超纯水、丙酮、正己烷空白,测量试剂空白。同时,采集全程序空白,结果扣除空白值。③实验室分析过程中每批样品分析 1 个实验室空白,加做平行样和质控样控制测试的精密度和准确度。

### 1.4 排放源的确定

选择国内运行正常稳定的垃圾焚烧发电厂 A、B 和燃煤电厂 C、D 作为监测对象。A、B 均为国内工艺领先的垃圾焚烧发电企业,A 主体工程为 2 台 300 t/d 生活垃圾焚烧炉和 2 台余热锅炉组成的生活垃圾焚烧生产线,配 1 台 12 MW 凝汽式汽轮发电机组;B 主体工程为 2 台 500 t/d 生活垃圾焚烧炉,配 1 台 20 MW 凝汽式汽轮机和 25 MW 发电机组,颗粒物设计排放质量浓度 20 mg/m<sup>3</sup>,达到超低排放水平,A、B 代表了国内生活垃圾焚烧行业的主流工艺和烟气治理水平。C 主营造纸,配套建设了 4 × 220 t/h 循环流化床锅炉和 50 MW 发电机组的自备电厂,颗粒物设计排放质量浓度 $< 20\text{ mg}/\text{m}^3$ ,达到超低排放水平。D 为发电企业,建设有 2 台 100 万 MW 超临界凝汽式燃煤机组,颗粒物设计排放质量浓度 $< 20\text{ mg}/\text{m}^3$ ,工艺水平居国内领先。4 个企业烟气治理工艺及监测期间生产工况见表 2。

表 2 4 个企业烟气治理工艺和监测期间生产工况

企业	运行负 荷/%	烟气治理工艺	烟囱高 度/m			烟温 /°C	烟气排放量 /(m <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> )
A	100	SNCR 脱硝 + 半干法 脱酸 + 干法 + 活性 炭喷射 + 布袋除尘	80	130	$6 \times 10^4$		
B	100		80	130	$10 \times 10^4$		
C	90	SNCR 脱硝 + 石灰石 -石膏湿法脱硫 + 电 袋复合除尘器除尘	90	55	$21 \times 10^4$		
D	95	SCR 脱硝 + 石灰石- 石膏湿法脱硫 + 高 效高频静电除尘 + 湿式静电除尘	240	48	$250 \times 10^4$		

## 2 结果与分析

### 2.1 FPM、CPM 排放质量浓度

颗粒物质量浓度监测数据统计结果见表 3。由表 3 可见,各企业排放的 FPM 质量浓度均

$< 10\text{ mg}/\text{m}^3$  的限值,CPM 质量浓度,除燃煤电厂 D 之外,均超过了  $10\text{ mg}/\text{m}^3$ ,最大超出 2.9 倍。从 CPM 和 FPM 质量浓度平均值的比值看,垃圾焚烧发电厂 A、B 分别为 30.5,10.3;燃煤电厂 C、D 的该比值分别为 3.0,0.94;工艺和管理水平较低的 C 厂烟气中 CPM 排放浓度及其占 TPM 的比例相对 D 厂高得多,C、D 企业的监测结果与 Li 等<sup>[12]</sup>、孙和泰等<sup>[15]</sup>的研究结果大致可比。A、B 虽然在垃圾焚烧厂中技术领先,但受焚烧物料影响,CPM 的质量浓度在 TPM 中占据了主要地位。各企业 CPM 重量分析结果显示,CPM<sub>有机</sub> 在 CPM 中所占比例极低。全部 CPM<sub>有机</sub> 分析结果范围在 0.07 ~ 1.0 mg/m<sup>3</sup>,中位值为 0.27 mg/m<sup>3</sup>。与《HJ 836—2017》给定的重量法颗粒物分析检出限 1.0 mg/m<sup>3</sup> 相比较,CPM<sub>有机</sub> 处于未检出范围。这说明,在燃烧过程烟气排放的颗粒物中,有机相可以忽略。

表 3 颗粒物质量浓度监测数据统计结果 mg/m<sup>3</sup>

企业	$\rho(\text{FPM})$		$\rho(\text{CPM})$		$\rho(\text{TPM})$	
	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
A	0.5 ~ 1.1	0.6	20.5 ~ 38.7	18.3	21.5 ~ 39.8	26.2
B	1.7 ~ 4.7	2.7	18.2 ~ 37.4	27.8	22.9 ~ 39.5	31.2
C	1.8 ~ 7.2	4.2	8.2 ~ 21.7	12.6	11.8 ~ 28.9	18.6
D	2.4 ~ 9.9	5.1	3.6 ~ 7.6	4.8	7.2 ~ 13.5	9.9

### 2.2 FPM 与 CPM 组分特征

#### 2.2.1 水溶性离子组分特征比较

在 FPM 中基本未检出水溶性离子。在 CPM 中,阳离子中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 有检出,其中,NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 质量浓度较高;阴离子中 Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子有检出,其中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 质量浓度较高;CPM 中阴离子的测试结果与杨柳等<sup>[14]</sup>、邓建国等<sup>[11]</sup> 的研究结果相互印证。FPM 和 CPM 中检出的主要离子浓度情况见表 4。

表 4 FPM 和 CPM 中检出的主要离子质量浓度

企业	FPM		CPM	
	$\rho(\text{NH}_4^+)$	$\rho(\text{SO}_4^{2-})$	$\rho(\text{NH}_4^+)$	$\rho(\text{SO}_4^{2-})$
A	$< 1.0$	$< 1.0$	2.5 ~ 7.9	4.2 ~ 13.3
B	$< 1.0$	$< 1.0$	2.0 ~ 4.1	1.5 ~ 8.1
C	$< 1.0$	$< 1.0 ~ 1.9$	$< 1.0 ~ 4.0$	$< 1.0 ~ 2.6$
D	$\leq 1.0$	$< 1.0$	$< 1.0 ~ 1.1$	1.0 ~ 2.0

$\text{NH}_4^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于烟气处理过程。脱除  $\text{SO}_2$  的工艺中,  $\text{SO}_2$  被碱性脱硫剂中和, 产生亚硫酸盐进而氧化生成硫酸盐, 绝大多数被脱硫渣带走, 但部分夹杂在水汽中外排; 脱除氮氧化物的工艺一般使用氨水、尿素等还原剂, 氨的逃逸以及氨与酸性气体的结合, 产生铵盐随湿烟气排走。监测数据显示,  $\text{NH}_4^+$  及  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  等水溶性离子, 并不能被滤膜阻留, 因而不能反映在 FPM 的质量浓度中, 但它们却是 CPM 的主要组成物质。这一方

面说明, 湿法脱硫脱硝工艺会明显增加烟气中 CPM 的含量; 另一方面, CPM 以水溶性离子为主要成分, 控制烟气中水溶性离子的排放, 就可以起到控制 CPM 的排放的作用。

### 2.2.2 元素组分特征比较

在 FPM 中检出的金属元素较多, Al、Zn、Ba 位列前 3 位; 在 CPM 中各种金属元素检出浓度均很低。FPM 和 CPM 中检出的主要元素质量浓度情况见表 5。

表 5 FPM 和 CPM 中检出的 Al、Zn、Ba 质量浓度

企业	FPM				CPM				$\text{mg}/\text{m}^3$
	$\rho(\text{Al})$	$\rho(\text{Zn})$	$\rho(\text{Ba})$	$\rho(\text{总元素})$	$\rho(\text{Al})$	$\rho(\text{Zn})$	$\rho(\text{Ba})$	$\rho(\text{总元素})$	
A	0.4 ~ 1.0	1.0 ~ 1.4	1.0 ~ 1.9	2.5 ~ 4.5	< 0.01	< 0.01	< 0.02	0.01 ~ 0.05	
B	1.1 ~ 2.1	0.6 ~ 1.4	0.8 ~ 2.1	3.7 ~ 4.9	< 0.02	< 0.02	< 0.01	0.01 ~ 0.07	
C	0.3 ~ 0.8	0.5 ~ 1.5	0.6 ~ 1.3	1.6 ~ 3.0	< 0.01	< 0.02	< 0.01	0.01 ~ 0.05	
D	0.1 ~ 0.4	0.1 ~ 0.4	0.2 ~ 0.8	0.4 ~ 1.7	< 0.01	< 0.01	< 0.02	0.02 ~ 0.03	

由表 4 和表 5 可见, FPM 由各种金属元素的氧化物组成, 水溶性盐类含量极低; CPM 则以水溶性离子为主, 而其中的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  是大气中气溶胶细粒子的主要离子组分<sup>[18]</sup>。监测结果显示, 这些水溶性离子伴随湿烟气排入大气的量不可忽视。

### 2.2.3 金属元素组分特征比较

在分析的 20 种元素中, 检出的主要金属元素有 Cr、Ni、As、Pb、Hg 5 种, 各元素质量浓度见表 6。由表 6 可见, Cr、Ni、Pb 在 FPM 中检出的质量浓度明显高于在 CPM 中, 而 As、Hg 元素则更多地存在于 CPM 中。

表 6 FPM 和 CPM 中检出的主要有毒有害元素质量浓度<sup>①</sup>

颗粒物	金属元素	企业 A	企业 B	企业 C	企业 D	$\text{mg}/\text{m}^3$
FPM	$\rho(\text{Cr})$	0.000 1 ~ 0.000 8	0.000 5 ~ 0.002 1	0.000 1 ~ 0.000 4	0.000 1 ~ 0.000 2	
	$\rho(\text{Ni})$	ND ~ 0.000 2	0.000 2 ~ 0.000 8	0.000 1 ~ 0.000 5	ND ~ 0.000 1	
	$\rho(\text{As})$	ND ~ 0.000 1	0.000 4 ~ 0.026 0	ND ~ 0.000 1	ND	
	$\rho(\text{Pb})$	0.000 3 ~ 0.001 5	0.001 8 ~ 0.002 7	0.000 3 ~ 0.001 2	0.000 1 ~ 0.000 8	
	$\rho(\text{Hg})$	ND ~ 0.000 01	ND ~ 0.000 03	ND	ND ~ 0.000 03	
CPM	$\rho(\text{Cr})$	ND	ND ~ 0.000 1	ND ~ 0.000 2	ND	
	$\rho(\text{Ni})$	ND	ND	ND ~ 0.000 2	0.000 2 ~ 0.000 6	
	$\rho(\text{As})$	0.000 6 ~ 0.002 7	0.001 3 ~ 0.002 3	0.000 2 ~ 0.001 3	0.000 3 ~ 0.002 1	
	$\rho(\text{Pb})$	ND	0.000 1 ~ 0.000 2	0.000 1 ~ 0.000 4	ND	
	$\rho(\text{Hg})$	0.000 04 ~ 0.000 14	0.000 05 ~ 0.000 18	ND ~ 0.000 05	ND ~ 0.000 02	

① ND 表示未检出。

## 3 结论

(1) 4 家企业排放的  $\rho(\text{FPM}) < 10 \text{ mg}/\text{m}^3$ ; 除燃煤电厂 D 之外, 其余 3 家企业  $\rho(\text{CPM})$  均超过了  $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ , 最大超出 2.9 倍。从 CPM 和 FPM 质量浓度平均值的比值看, 垃圾焚烧发电厂 A、B 的比值分别为 30.5, 10.3, CPM 排放量远高于 FPM; 燃煤电厂 C、D 比值分别为 3.0, 0.94。从 4 家典型企

业样本的排放状况看, 同样为燃煤锅炉, C 厂烟气中 CPM 排放浓度及其占 TPM 的比例相对于 D 厂高得多, 而 A、B 两厂受燃料影响, CPM 的排放浓度更是在 TPM 中占据了绝对的主导地位。作为重污染天气的潜在帮凶, 在超低排放背景下, CPM 的排放更加不容忽视。

(2) 在 FPM 中基本未检出水溶性离子。在

CPM 中, 检出的  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度较高。可见, 烟气处理过程中产生的  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等水溶性离子, 并不能被常规 FPM 的滤膜阻留, 因此不能反映在 FPM 的质量浓度中。

(3) 综合 FPM 和 CPM 中检出的水溶性离子质量浓度与金属元素质量浓度可见, FPM 由各种金属元素的氧化物组成, 水溶性盐类含量极低; CPM 则以水溶性离子为主。以水溶性离子作为 CPM 排放的控制因子是可行的。

(4) 检出的金属元素 Cr、Ni、As、Pb、Hg 中, Cr、Ni、Pb 3 种元素在 FPM 中检出的质量浓度明显比在 CPM 中要多, 而 As、Hg 2 种元素则明显更多地存在于 CPM 之中。

#### [参考文献]

- [1] 北京市环境保护局, 北京市质量技术监督局. 大气污染物综合排放标准: DB 11/501—2017 [S/OL]. (2017-01-10) [2021-07-01]. <http://sthjj.beijing.gov.cn/bjhrb/resource/cms/2017/01/2017012316495934873.pdf>.
- [2] 山东省质量技术监督局, 山东省生态环境厅. 区域性大气污染物综合排放标准: DB 37/2376—2019 [S]. 济南: 山东省标准化研究院印刷部, 2019.
- [3] 河北省生态环境厅, 河北省质量技术监督局. 锅炉大气污染物排放标准: DB 13/5161—2020 [S/OL]. (2020-03-13) [2021-07-01]. <http://scjg.hebei.gov.cn/info/36818>.
- [4] 史文峰, 杨萌萌, 张绪辉, 等. 燃煤电厂超低排放技术路线与协同脱除 [J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(16): 4308-4315.
- [5] US EPA. Determination of  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{PM}_{2.5}$  emissions from stationary sources (constant sampling rateprocedure): Method 201A [R]. Washington DC, 2010.
- [6] 束航, 张玉华, 杨林军, 等. SCR 烟气脱硝对  $\text{PM}_{2.5}$  排放特性的影响机制研究 [J]. 燃料化学学报, 2015, 43(12): 1510-1515.
- [7] 国家环境保护局. 大气污染物综合排放标准: GB 16297—1996 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [8] 环境保护部. 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.
- [9] 环境保护部. 锅炉大气污染物排放标准: GB 13271—2014 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [10] 国家环境保护局. 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法: GB/T 16157—1996 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [11] 环境保护部. 固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法: HJ 836—2017 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [12] LI J, QI Z, LI M, et al. Physical and chemical characteristics of condensable particulate matter from an ultralow-emission coal-fired power plant [J]. Energy and Fuels, 2017, 31(2): 1778-1785.
- [13] 裴冰. 燃煤电厂可凝结颗粒物的测试与排放 [J]. 环境科学, 2015, 36(5): 1544-1549.
- [14] 杨柳, 张斌, 王康慧, 等. 超低排放路线下燃煤烟气可凝结颗粒物在 WFGD、WESP 中的转化特性 [J]. 环境科学, 2019, 40(1): 121-125.
- [15] 孙和泰, 黄治军, 华伟, 等. 超低排放燃煤电厂可凝结颗粒物排放特性 [J/OL]. 洁净煤技术, (2020-07-06) [2021-05-02]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.TD.20200706.1109.002.html>.
- [16] 邓建国, 王刚, 张莹, 等. 典型超低排放燃煤电厂可凝结颗粒物特征和成因 [J]. 环境科学, 2020, 41(4): 1589-1594.
- [17] US EPA. Dry impinger method for determining condensable particulate emissions from stationary sources: Method 202 [R]. Washington DC, 2017.
- [18] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1992.

栏目编辑 谭艳