

燃煤电厂排放细颗粒物的水溶性无机离子特征综述

段雷¹, 马子轶², 李振¹, 蒋靖坤¹, 叶芝祥²

(1. 清华大学环境学院 国家环境保护大气复合污染来源与控制重点实验室, 北京 100084; 2. 成都信息工程学院资源环境学院 大气环境模拟与污染控制四川省高校重点实验室, 成都 610225)

摘要: 当前我国面临严重的大气细颗粒物($PM_{2.5}$)污染, 燃煤电厂是大气中 $PM_{2.5}$ 的重要来源之一。为了实现国家“十一五”和“十二五”规划对二氧化硫(SO_2)和氮氧化物(NO_x)的总量减排目标, 燃煤电厂大规模安装烟气脱硫和脱硝设施, 这虽然减少了气态污染物转化生成的二次 $PM_{2.5}$, 但另一方面也会对烟气中 $PM_{2.5}$ 的物理化学特征产生影响, 有可能增加一次 $PM_{2.5}$ 的排放。本文综述了燃煤电厂排放 $PM_{2.5}$ 及其水溶性离子的粒径分布特征, 重点介绍了脱硫和脱硝这两种烟气处理设施对燃煤电厂排放 $PM_{2.5}$ 的影响原理及相关研究结果, 特别是对细颗粒物中水溶性离子(如 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+)的影响。在目前我国 $PM_{2.5}$ 污染十分严重和燃煤电厂大量安装脱硫和脱硝装置的背景下, 定量研究脱硫和脱硝对 $PM_{2.5}$ 排放特征的影响具有十分重要的意义。

关键词: 燃煤电厂; 细颗粒物; $PM_{2.5}$; 水溶性无机离子; 烟气脱硫; 烟气脱硝

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)03-1117-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.03.047

Characteristics of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particles Emitted from Coal-Fired Power Plants

DUAN Lei¹, MA Zi-zhen², LI Zhen¹, JIANG Jing-kun¹, YE Zhi-xiang²

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Sources and Control of Air Pollution Complex, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Air Environmental Modeling and Pollution Controlling Key Laboratory of Sichuan Education Institutes, College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract: Currently, China suffers from serious pollution of fine particulate matter ($PM_{2.5}$). Coal-fired power plant is one of the most important sources of $PM_{2.5}$ in the atmosphere. To achieve the national goals of total emission reductions of sulfur dioxide (SO_2) and nitrogen oxides (NO_x) during the 11th and 12th Five-Year Plan, most of coal-fired power plants in China have installed or will install flue gas desulfurization (FGD) and flue gas denitrification (DNO_x) systems. As a result, the secondary $PM_{2.5}$, generated from gaseous pollutants in the atmosphere, would be decreased. However, the physical and chemical characteristics of $PM_{2.5}$ in flue gas would be affected, and the emission of primary $PM_{2.5}$ might be increased. This paper summarized the size distributions of $PM_{2.5}$ and its water soluble ions emitted from coal-fired power plants, and highlighted the effects of FGD and DNO_x on $PM_{2.5}$ emission, especially on water soluble ions (such as SO_4^{2-} , Ca^{2+} and NH_4^+) in $PM_{2.5}$. Under the current condition of serious $PM_{2.5}$ pollution and wide application of FGD and DNO_x, quantitative study on the effects of FGD and DNO_x installation on emission characteristics of $PM_{2.5}$ from coal-fired power plants is of great necessity.

Key words: coal-fired power plant; fine particles; $PM_{2.5}$; water soluble inorganic ions; flue gas desulfurization; flue gas denitrification

当前我国面临极其严重的大气细颗粒物($PM_{2.5}$)污染。随着我国经济社会的持续快速发展, 特别是能源消耗的增加, 大气环境中的 $PM_{2.5}$ 浓度不断增加。 $PM_{2.5}$ 及其中的毒害物质如重金属和PAHs等^[1-2]可通过呼吸道到达人的肺部, 对呼吸系统、心血管系统、免疫系统、血液循环系统和生殖系统等产生损伤作用, 已被列为致癌物质^[3-5]。 $PM_{2.5}$ 不仅危害人体健康, 还会吸收和散射可见光, 造成大气能见度降低, 形成灰霾。目前, 京津冀、长三角、珠三角和成渝地区以及全国范围内的其他城市频繁暴发严重灰霾污染, 这与大气中高浓度的 $PM_{2.5}$ 密不可分^[6-10]。 $PM_{2.5}$ 对大气能见度的影响与其化学成分

有关, 其中水溶性无机离子具有很强的消光作用, 特别是硫酸盐、硝酸盐和铵盐, 是引起能见度下降的主要因素^[11-15]。大气 $PM_{2.5}$ 具有很强的吸湿性, 当空气湿度增大时, 硫酸盐、硝酸盐和铵盐的消光能力急剧增长^[16]。

燃煤电厂是我国大气 $PM_{2.5}$ 的重要排放源^[17]。虽然除尘设施对 $PM_{2.5}$ 的去除效率低于对总颗粒物的去除效率^[18, 19], 但由于已经采取了较为严格的颗粒物排放控制措施, 燃煤电厂排放一次 $PM_{2.5}$ 占全国总

收稿日期: 2014-07-24; 修订日期: 2014-09-16

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2013CB228505)

作者简介: 段雷(1972~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为大气污染控制, E-mail: lduan@tsinghua.edu.cn

排放的贡献并不高: 1990 ~ 2005 年间, 电力部门燃煤排放对全国一次 $\text{PM}_{2.5}$ 排放量的贡献率稳定在 10% 左右^[20]. 但是, 相对于其他排放源, 燃煤电厂进一步削减 $\text{PM}_{2.5}$ 排放的潜力已经很小, 而随着对燃煤锅炉、水泥行业和生物质燃烧等颗粒物排放控制的加严, 未来燃煤电厂一次排放的贡献比例将更大. 而且, 燃煤电厂排放的大量二氧化硫 (SO_2) 和氮氧化物 (NO_x) 还通过大气化学反应生成硫酸盐和硝酸盐, 从而对二次 $\text{PM}_{2.5}$ 产生贡献^[21].

近年来, 燃煤电厂采取了严格的大气污染控制措施, 这可能会对 $\text{PM}_{2.5}$ 排放特征产生重要影响. 我国在“十一五”期间实施了 SO_2 排放总量控制, 到 2010 年我国的 SO_2 排放总量比 2005 年下降 14.29%, 超额完成控制目标^[22]; 《国家环境保护“十二五”规划》要求我国在“十二五”期间继续控制 SO_2 排放, 使其排放量下降 8%, 同时, 该规划增加了“十二五”期间对氮氧化物的控制目标, 要求氮氧化物排放量下降 10%. 为了完成上述总量减排目标, 燃煤电厂已经或者即将安装烟气脱硫和脱硝设施. 对于烟气脱硫, 燃煤电厂一般采取湿式烟气脱硫技术 (WFGD), 其中以石灰石/石灰法湿式烟气脱硫技术为主, 在该方法中, 石灰石 (CaCO_3) 或生石灰 (CaO) 的加入以及脱硫浆液 (含石膏) 的夹带会增加烟气中含 CaCO_3 和 CaSO_4 的 $\text{PM}_{2.5}$ ^[23-24]. 对于烟气脱硝, 目前主流技术是选择性催化还原 (SCR), 作为还原剂 NH_3 的加入会增加烟气中含 NH_4^+ 的 $\text{PM}_{2.5}$, 而且催化剂的存在有利于 SO_2 氧化为 SO_3 , 增加烟气中含 SO_4^{2-} 的 $\text{PM}_{2.5}$ ^[25]. 总之, 燃煤电厂烟气脱硫和脱硝均有可能增加水溶性 $\text{PM}_{2.5}$ 的排放, 相关定量结果值得关注.

1 燃煤电厂排放细颗粒物的粒径分布与水溶性离子特征

燃煤电厂 (通常采用煤粉炉) 排放的颗粒物的粒径分布与颗粒物的形成机制密切相关. 煤粉燃烧形成颗粒物的机制主要有两个: 一是破碎-聚结机制, 即在煤粉燃烧过程中, 煤中的不挥发矿质组分在高温的煤粉表面熔融和聚结, 形成粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的超微米颗粒; 另一个是气化-凝结机制, 即挥发性元素在烟气温度降低的过程通过均相成核或者在已有粒子上异相凝结形成亚微米颗粒物 ($< 1\mu\text{m}$)^[26-27]. 因此, 燃煤电厂形成的颗粒物的粒数浓度和质量浓度均呈双峰分布: 粒数浓度分布模态的峰值分别出现在 $0.1\mu\text{m}$ 左右和 $1\mu\text{m}$ 左右, 峰值对

应的粒径均在 $2.5\mu\text{m}$ 以内; 质量浓度分布模态的峰值则分别出现在 $0.1 \sim 0.2\mu\text{m}$ 和 $10 \sim 20\mu\text{m}$ 的粒径区间内^[19, 28-30]. 燃煤电厂的 $\text{PM}_{2.5}$ 排放因子通常表示为消耗单位质量燃料或消耗单位热量排放的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量, 我国燃煤电厂 (煤粉炉) 在未控制状态下的排放因子为 $(6.8 \pm 4.47)\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$ ^[28].

燃煤电厂排放的颗粒物所含水溶性无机离子包括 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 NH_4^+ 等阳离子, 以及 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 F^- 等阴离子. 在燃煤电厂除尘前的 $\text{PM}_{2.5}$ 中, 水溶性离子的总质量约占 $\text{PM}_{2.5}$ 总质量的 6% 以上, 而且烟气中颗粒物所含的水溶性离子以 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 为主, 由于这些离子 (及相关元素) 的挥发性较高, 它们在亚微米颗粒中含量较高^[31, 32], 与上述颗粒物形成机制相一致. 刘晓宇^[33]的研究结果表明除尘后 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的含量分别可达 76.5、34.5、58.3 和 $79.4\mu\text{mol}_e \cdot \text{m}^{-3}$ (其中 mol_e 为电荷摩尔数), Cl^- 和 Ca^{2+} 分别占阴离子总量和阳离子总量的 40% ~ 50% 和 50%.

在这些水溶性离子的粒径分布上, 郭兴明等^[32]发现燃煤锅炉出口处的 PM_{10} 中的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 呈双模态或三模态分布, 峰值分别位于 0.1 、 0.7 和 $2.0\mu\text{m}$ 左右. Wang 等^[34]研究了除尘后纳米级 ($0.03 \sim 0.06\mu\text{m}$)、超细级 ($0.06 \sim 0.1\mu\text{m}$)、亚微米级 ($0.7 \sim 1.1\mu\text{m}$) 和超微米级 ($1.8 \sim 2.7\mu\text{m}$) 4 个粒径段的颗粒物的离子组成, 发现超微米级颗粒物的水溶性离子浓度最高; 在超微米级和超细级颗粒物上含量最丰富的水溶性离子均为 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 NO_3^- ; 在亚微米级, 以 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主; 而在纳米级, 以 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 为主, 其次是 NO_3^- 和 Cl^- ; 在这 4 个粒径段范围内的 K^+ 和 Na^+ 的相对含量都很低. 图 1 是根据以上研究结果得到的燃煤电厂排放的颗粒物中主要水溶性无机离子的粒径分布示意.

2 烟气脱硝和脱硫对燃煤电厂排放细颗粒物的影响

脱硫和脱硝设施的安装可能引起燃煤电厂排放颗粒物中水溶性离子组成的变化, 其可能影响机制如图 2 所示. 燃煤烟气中的颗粒物所含的水溶性离子不仅来源于煤中灰分, 也来源于在烟气净化过程 (如脱硫和脱硝) 中加入或反应生成.

2.1 烟气脱硝对燃煤电厂排放细颗粒物的影响

控制 NO_x 排放的技术可以分为低 NO_x 燃烧和

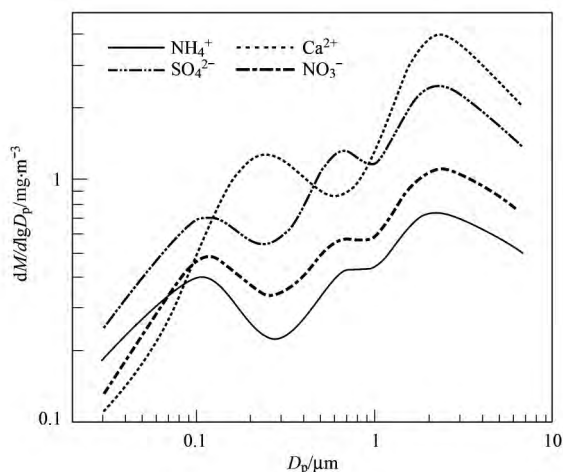
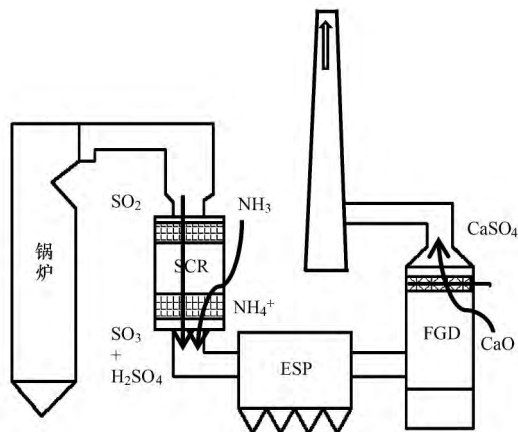


图1 燃煤电厂排放的颗粒物中水溶性无机离子粒径分布示意

Fig. 1 Schematic diagram of size distribution of water soluble organic ions in particulate matter emitted from coal-fired power plant

烟气脱硝两类。目前主要的低氮燃烧技术是分级燃烧, 利用富燃或降低火焰温度或者两者组合的燃烧条件控制 NO_x 的生成。理论上, 在富燃料状态下会形成较强的还原性气氛, 有利于挥发分的挥发形成更多颗粒物, 但另一方面, 在火焰温度比较低的时候, 挥发形成的颗粒物会减少^[35]。实际上, 有研究结果表明低氮燃烧技术对排放颗粒物的质量浓度可能有影响^[36], 结果的确存在争议: 有些研究认为分级燃烧会抑制亚微米颗粒的形成^[37, 38]; 但另有研究认为, 分级燃烧会使煤燃烧时排放的亚微米颗粒物增加^[39]。低氮燃烧技术对不同粒径的颗粒物的影响可能不同。Liu 等^[40]对比了低 NO_x 燃烧器和普通燃烧器的燃煤电厂排放颗粒物的粒数浓度分布, 发现低 NO_x 燃烧器有利于粒径小于 60 nm 的超细颗



SCR: 选择性催化还原; ESP: 电除尘; FGD: 烟气脱硫

图2 脱硫和脱硝对燃煤电厂排放 $\text{PM}_{2.5}$ 影响的原理图

Fig. 2 Schematic diagram of effects of WFGD and SCR on $\text{PM}_{2.5}$ emitted from coal-fired power plant

粒的形成。Linak 等^[41]针对褐煤的实验研究表明分级燃烧器会使亚微米颗粒物的体积浓度增加 40% ~ 59%, 与上述结果一致; 但对烟煤, 分级燃烧对亚微米颗粒的体积浓度的影响很小(亚微米颗粒物体积浓度增加量不足 6%)。在水溶性离子组成方面, LNB 可能降低燃煤电厂排放 $\text{PM}_{2.5}$ 中的离子 (Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 Mg^{2+}) 含量^[34]。

目前, 广泛应用于燃煤电厂的烟气脱硝技术是选择性催化还原 (SCR), 大多数安装在除尘器之前。SCR 的原理是加入还原剂 (一般是 NH_3) 在催化剂的作用下与 NO_x 发生氧化还原反应生成 N_2 ^[42~44]。虽然有研究认为 SCR 对颗粒物排放没有影响^[24], 但从原理上讲, 在 SCR 中, 催化剂会促进 SO_2 被 O_2 氧化生成 SO_3 , 特别是目前大规模商用的钨钼钛催化剂^[45, 46]。SCR 系统的反应温度越高, 催化剂的负载量越大, SO_3 的转化率就越高^[47]。 SO_3 易与水蒸气反应形成硫酸蒸气, 当温度低于 120℃ 时, 形成的 SO_3 几乎全部形成硫酸蒸气^[48]。在烟气经过湿法脱硫时, 由于停留时间短, 温度下降快 (低于酸露点), 硫酸蒸气会很快冷凝形成亚微米级小液滴, 这些小液滴可以穿透除雾器进入烟囱而被排入大气^[49]。当烟气中的硫酸浓度为 $6.55 \times 10^7 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 形成的液滴中 H_2SO_4 的含量可以高达 81%^[50]。Berger 等^[51]采集的烟气冷凝液的 pH 在 2.0 左右, 离子组成以 SO_4^{2-} 为主, Cl^- 、 NO_3^- 和 F^- 的含量相对很少。同时, 在 SCR 系统中加入的 NH_3 易与硫酸气溶胶反应生成 $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ^[52]。除尘后纳米级的颗粒物中的 NH_4^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 有富集的现象, 表明这些纳米级颗粒物可能是通过成核作用新形成的^[34]。 H_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 可通过冷凝和成核作用形成超细颗粒物 ($< 0.2 \mu\text{m}$), 它们在烟气中的停留时间长, 甚至可以穿透 WFGD 系统, 排放进入大气环境, 增加排放的细颗粒物浓度^[26]。目前关于 SCR 对排放的细颗粒物的数浓度、质量浓度和离子组成的影响的研究较少。最新的研究表明, SCR 会增加细颗粒物的数量浓度和质量浓度, 同时增加颗粒物中水溶性的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的排放 (未发表数据)。汇总有关研究中 SCR 对 $\text{PM}_{2.5}$ (主要是 PM_{10}) 排放影响的定量结果, 如表 1 所示, 对某些燃煤电厂, 烟气脱硝导致的 PM_{10} 排放可增加 1 倍, 其中 NH_4^+ 的排放可增加近 5 倍, SO_4^{2-} 增加 2 倍以上。

2.2 烟气脱硫对燃煤电厂排放细颗粒物的影响

燃煤电厂普遍采用石灰石/石灰湿法烟气脱硫

表 1 SCR 对燃煤电厂 PM₁ 排放的影响 /mg·m⁻³

Table 1 Effects of SCR on PM₁ emitted from coal-fired power plants/mg·m⁻³

电厂	PM ₁			PM ₁ 中 SO ₄ ²⁻			PM ₁ 中 NO ₃ ⁻			PM ₁ 中 NH ₄ ⁺			文献
	M ₁	M ₂	ΔM	M ₁	M ₂	ΔM	M ₁	M ₂	ΔM	M ₁	M ₂	ΔM	
1(低硫煤)				8	16	8							[25]
1(中硫煤)				15	31	16							[25]
1(高硫煤)				31	61	30							[25]
2	88.4	107	18.4	3.73	8.87	5.14	0.71	0.79	0.08	0.97	4.80	3.83	本研究
3	99.4	180	80.4	1.82	6.27	4.45	0.27	0.32	0.05	0.70	4.32	3.62	本研究

1) M₁ 为 SCR 前或无 SCR 浓度; M₂ 为 SCR 后或有 SCR 浓度; ΔM = M₂ - M₁

技术控制 SO₂ 的排放,该方法的原理是用石灰石或者石灰浆液与烟气中的 SO₂ 反应生成 CaSO₃,CaSO₃ 进而氧化生成 CaSO₄^[41]. 脱硫系统对烟气中细颗粒物的影响可能存在两个相反的过程:一方面,在脱硫过程中,部分颗粒物会被淋洗下来,不过 WFGD 对细模态的颗粒物去除效率很低,因此粗模态颗粒物的浓度会有明显下降^[24,53];另一方面,在脱硫过程中可能伴随脱硫液的夹带^[54,55],一些小液滴穿过除尘器后干化形成固体颗粒物,粒径一般在 1 μm 以内. 因此,经过脱硫设施后总烟尘的质量浓度可能有所下降(50%~80%),但是 PM₁ 的含量有明显增加(20%~100%)^[25].

脱硫过程不仅影响颗粒物的粒数浓度和质量浓度,而且会引起细颗粒物中的水溶性离子组成的变化. 经过脱硫处理,CaCO₃ 和 CaSO₄ 等脱硫浆液的成分会进入烟气中的细颗粒物. Meij^[56] 分析了经过 WFGD 后颗粒物的组成,颗粒物含 40% 的飞灰、10% 的石膏和 50% 的水. Saarnio 等^[57] 研究了在 WFGD 前后颗粒物组成的变化,结果表明,在 WFGD 后,颗粒物组成上增加了脱硫剂的成分 [Ca(OH)₂ 和 NaCl] 和气体转化

形成的组分(SO₄²⁻);虽然在脱硫之后颗粒物的水溶性组分(除 NO₃⁻ 外)的质量浓度有所下降,但是,Ca²⁺、K⁺ 和 Na⁺ 与各自对应的金属元素的质量之比会增加(这表明尽管 FGD 能去除一部分颗粒物,但同时也会增加水溶性离子排放),而且 SO₄²⁻/PM₁ 和 Ca²⁺/PM₁ 的值上升更明显(表明主要增加较细的颗粒物). 在 WFGD 后颗粒物中阳离子相对丰富,因此颗粒物的碱度较高,有利于吸收气相中的酸性气体 SO₂ 和 NO_x 进入颗粒物中形成 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻^[58],而起这种作用的物质来源于脱硫剂. 国内的一些学者也观察到了类似的结果. 有研究^[20,59] 对比了 WFGD 前后颗粒物中元素组成的变化,结果表明,经 WFGD 后细颗粒物中 S 和 Ca 元素的含量明显增加,其中 S 元素的增加除来自脱硫剂和 CaSO₄ 外,还可能来自 SO₂ 的转化,出口烟气新增的石灰石与石膏颗粒分别占颗粒物质量的 45.7% 和 7.9%. 总结相关定量结果,如表 2 所示,WFGD 可能增加细颗粒物的排放,例如某些燃煤电厂的 PM₁ 排放可增加 1 倍;部分研究结果显示 PM₁ 中 SO₄²⁻ 和 Ca²⁺ 含量增加,但另一些研究结果显示不增加.

表 2 WFGD 对燃煤电厂 PM₁ 的影响 /mg·m⁻³

Table 2 Effects of WFGD on PM₁ from coal-fired power plants/mg·m⁻³

电厂	PM ₁			PM ₁ 中 Ca ²⁺			PM ₁ 中 SO ₄ ²⁻			文献
	M ₁	M ₂	ΔM	M ₁	M ₂	ΔM	M ₁	M ₂	ΔM	
1*	1.8~2.8	2.4~3.1	0.3~1.3	0.8	0.7	-0.1	0.88	0.4	-0.48	[24]
2*	1.4	2.7~2.8	1.3~1.4				0.4	0.3	-0.1	[24]
3	4.68% ^a	13.25% ^a								[28]
4	2.26% ^a	12.64% ^a								[28]
5				6.7% ^b	20.8% ^b		10.2% ^b	21.5% ^b		[57]
6	20.8	29.0	8.2 ^c			1.1 ^c			6.0 ^c	[59]
7*							51.9% ^d	50.6% ^d		[60]
8							29.6% ^d	52.3% ^d		[60]
9*							1.37% ^d	0.79% ^d		[60]
10							2.42% ^d	52.8% ^d		[60]
11*							8.95% ^d	3.32% ^d		[60]

1) M₁ 为 WFGD 进口浓度; M₂ 为 WFGD 出口浓度; ΔM = M₂ - M₁; * 表示该电厂脱硫前后 SO₄²⁻ 的 ΔM 为负值; a 表示 PM₁ 占总烟尘的比例; b 表示 Ca²⁺ 和 SO₄²⁻ 占被分析组分(SO₄²⁻、F⁻、Cl⁻、Cu、Fe、Zn、Na、K、Mg 和 Ca 等)的比例; c 表示 PM_{0.4} 中 Ca²⁺ 或 SO₄²⁻ 在脱硫前后的浓度差; d 表示 SO₄²⁻ 占 PM_{2.5} 的比例

3 展望

除了除尘之外,燃煤电厂的烟气处理还包括脱硝和脱硫。这些过程对于颗粒物,特别是细颗粒物的生成和去除以及化学组成都可能产生影响。迄今为止,相关的定量研究还十分缺乏,不仅是国内,国际上的研究也很少。在目前我国燃煤电厂大规模安装脱硫和脱硝装置的背景下,定量研究脱硫和脱硝对排放 $PM_{2.5}$ 的物理化学特征的影响具有格外重要的意义。一般来讲,脱硫和脱硝均会增加燃煤电厂的一次 $PM_{2.5}$ 的排放,这可能引起燃煤电厂排放特征的明显转变,从而在一定程度上抵消由于 SO_2 和 NO_x 减排带来的二次 $PM_{2.5}$ 削减的效果。这个效应特别是在燃煤电厂周边表现更为明显(因为二次转化需要一定的时间)。研究脱硝和脱硫对细颗粒物的影响,有助于重新认识燃煤发电排放对大气颗粒物的贡献,有助于科学采取各种污染物的综合控制对策,以改善我国的大气环境质量。

参考文献:

- [1] Duan J C, Tan J H. Atmospheric heavy metals and arsenic in China: situation, sources and control policies [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **74**(1): 93–101.
- [2] Duan J C, Bi X H, Tan J H, *et al.* Seasonal variation on size distribution and concentration of PAHs in Guangzhou city, China [J]. *Chemosphere*, 2007, **67**(3): 614–622.
- [3] Loomis D, Grosse Y, Lauby-Secretan B, *et al.* The carcinogenicity of outdoor air pollution [J]. *The Lancet Oncology*, 2013, **14**(13): 1262–1263.
- [4] Yang G H, Wang Y, Zeng Y X, *et al.* Rapid health transition in China, 1990–2010: findings from the Global Burden of Disease Study 2010 [J]. *The Lancet*, 2013, **381**(9882): 1987–2015.
- [5] Oberdörster G, Oberdörster E, Oberdörster J, *et al.* Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2005, **113**(7): 823–839.
- [6] Cheng Z, Wang S X, Jiang J K, *et al.* Long-term trend of haze pollution and impact of particulate matter in the Yangtze River Delta, China [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **182**: 101–110.
- [7] 赵晴. 典型地区无机细粒子污染特征及成因研究[D]. 北京: 清华大学, 2010.
- [8] Duan F K, He K B, Ma Y L, *et al.* Concentration and chemical characteristics of $PM_{2.5}$ in Beijing, China: 2001–2002 [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **355**(1–3): 264–275.
- [9] 刘宁, 王雪松, 胡泳涛, 等. 珠江三角洲秋季 PM_{10} 污染模拟与形成过程分析 [J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(9): 1537–1545.
- [10] 李莉, 陈长虹, 黄成, 等. 长江三角洲地区大气 O_3 和 PM_{10} 的区域污染特征模拟 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(1): 238–247.
- [11] Sisler J F, Malm W C. The relative importance of soluble aerosols to spatial and seasonal trends of impaired visibility in the United States [J]. *Atmospheric Environment*, 1994, **28**(5): 851–862.
- [12] Tsai Y I, Cheng M T. Visibility and aerosol chemical compositions near the coastal area in Central Taiwan [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, **231**(1): 37–51.
- [13] Cheng M T, Tsai Y I. Characterization of visibility and atmospheric aerosols in urban, suburban, and remote areas [J]. *Science of the Total Environment*, 2000, **263**(1–3): 101–114.
- [14] Yang L X, Wang D C, Cheng S H, *et al.* Influence of meteorological conditions and particulate matter on visual range impairment in Jinan, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **383**(1–3): 164–173.
- [15] Tan J H, Duan J C, Chen D H, *et al.* Chemical characteristics of haze during summer and winter in Guangzhou [J]. *Atmospheric Research*, 2009, **94**(2): 238–245.
- [16] Malm W C, Day D E. Estimates of aerosol species scattering characteristics as a function of relative humidity [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(16): 2845–2860.
- [17] Zhang Q, He K B, Huo H. Policy: Cleaning China's air [J]. *Nature*, 2012, **484**(7393): 161–162.
- [18] Zhang C F, Yao Q, Sun J M. Characteristics of particulate matter from emissions of four typical coal-fired power plants in China [J]. *Fuel Processing Technology*, 2005, **86**(7): 757–768.
- [19] Yi H H, Guo X M, Hao J M, *et al.* Characteristics of inhalable particulate matter concentration and size distribution from power plants in China [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2006, **56**(9): 1243–1251.
- [20] 雷宇. 中国人为源颗粒物及关键化学组分的排放与控制研究[D]. 北京: 清华大学, 2008.
- [21] 贺克斌, 杨复沫, 段凤魁, 等. 大气颗粒物与区域复合污染[M]. 北京: 科学出版社, 2011. 45–51.
- [22] 中国网. 2010 年我国二氧化硫排放总量比 2005 年下降 14.29% [EB/OL]. http://www.china.com.cn/policy/txt/2012-03/02/content_24784587.htm.
- [23] 王琿, 宋蕾, 姚强, 等. 电厂湿法脱硫系统对烟气中细颗粒物脱除作用的实验研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2008, **28**(5): 1–7.
- [24] Nielsen M T, Livbjerg H, Fogh C L, *et al.* Formation and emission of fine particles from two coal-fired power plants [J]. *Combustion Science and Technology*, 2002, **174**(2): 79–113.
- [25] Farthing W E, Walsh P M, Gooch J P, *et al.* Identification of (and Responses to) potential effects of SCR and wet scrubbers on submicron particulate emissions and plume characteristics [R]. EPA-600/R-04/107, US: U. S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, Air Pollution Prevention and Control Division, 2004.
- [26] Sarofim A F, Padia A S, Howard J B. The physical transformation of the mineral matter in pulverized coal under

- simulated combustion conditions [J]. *Combustion Science and Technology*, 1977, **16**(3-6): 187-204.
- [27] 贺克斌. 燃煤飞灰电除尘特性的模拟与分析[D]. 北京: 清华大学, 1990.
- [28] 郝吉明, 段雷, 易红宏, 等. 燃烧源可吸入颗粒物的物理化学特征[M]. 北京: 科学出版社, 2008. 94-128.
- [29] Ylätaalo S I, Hautanen J. Electrostatic precipitator penetration function for pulverized coal combustion[J]. *Aerosol Science and Technology*, 1998, **29**(1): 17-30.
- [30] Liu X W, Xu M H, Yao H, *et al.* Characteristics and composition of particulate matter from coal-fired power plants [J]. *Science in China Series E: Technological Sciences*, 2009, **52**(6): 1521-1526.
- [31] Bhanarkar A D, Gavane A G, Tajne D S, *et al.* Composition and size distribution of particulates emissions from a coal-fired power plant in India[J]. *Fuel*, 2008, **87**(10-11): 2095-2101.
- [32] 郭兴明, 郝吉明, 段雷, 等. 大容量燃煤电站锅炉水溶性离子排放特征[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2006, **46**(12): 1991-1994.
- [33] 刘晓宇. 典型固定燃烧源颗粒物排放特征研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2007.
- [34] Wang H L, Hao Z P, Zhuang Y H, *et al.* Characterization of inorganic components of size-segregated particles in the flue gas of a coal-fired power plant [J]. *Energy & Fuels*, 2008, **22**(3): 1636-1640.
- [35] Flagan R C, Seinfeld J H, Engineering. *Fundamentals of air pollution engineering*[M]. New York: Dover Publications Inc., 2012. 358-388.
- [36] Schmidt E W, Gieseke J A, Allen J M. Size distribution of fine particulate emissions from a coal-fired power plant [J]. *Atmospheric Environment* (1967), 1976, **10**(12): 1065-1069.
- [37] Meelroy M W, Carr R C, Ensor D S, *et al.* Size distribution of fine particles from coal combustion [J]. *Science*, 1982, **215**(4528): 13-19.
- [38] Taylor D D, Flagan R C. The influence of combustor operation on fine particles from coal combustion [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1981, **1**(1): 103-117.
- [39] Nettleton M A. Particulate formation in power station boiler furnaces [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1979, **5**(3): 223-243.
- [40] Liu X Y, Wang W, Liu H J, *et al.* Number size distribution of particles emitted from two kinds of typical boilers in a coal-fired power plant in China[J]. *Energy & Fuels*, 2010, **24**(3): 1677-1681.
- [41] Linak W P, Peterson T W. Effect of coal type and residence time on the submicron aerosol distribution from pulverized coal combustion[J]. *Aerosol Science and Technology*, 1984, **3**(1): 77-96.
- [42] Bosch H, Janssen F. Catalytic reduction of nitrogen oxides: a review on the fundamentals and technology [M]. Amsterdam: Elsevier, 1988.
- [43] Bosch H, Bongers A, Enoch G, *et al.* Lithium-Vanadium bronzes as model catalysts for the selective reduction of nitric oxide[J]. *Catalysis Today*, 1989, **4**(2): 139-154.
- [44] 郝吉明, 马广大, 王书肖, 等. 大气污染控制工程[M]. (第三版). 北京: 高等教育出版社, 2010. 378-411.
- [45] Kamata H, Ohara H, Takahashi K, *et al.* SO₂ oxidation over the V₂O₅/TiO₂ SCR catalyst [J]. *Catalysis Letters*, 2001, **73**(1): 79-83.
- [46] Tronconi E, Cavanna A, Orsenigo C, *et al.* Transient kinetics of SO₂ oxidation over SCR-DeNO_x monolith catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, **38**(7): 2593-2598.
- [47] 魏宏鸽, 程雪山, 马彦斌, 等. 燃煤烟气中 SO₃ 的产生与转化及其抑制对策探讨 [J]. *发电与空调*, 2012, **33**(2): 1-4.
- [48] 赵立章. 燃煤锅炉低温受热面发生酸性腐蚀的原因分析 [J]. *工业锅炉*, 2001, **70**(6): 45-48.
- [49] Gutberlet H, Hartenstein H, Licata A. SO₂ conversion rate of deNO_x catalysts—effects on downstream plant components and remedial measures [A]. In: *The Power Gen 1999* [C]. New Orleans, 1999.
- [50] 唐志永. 湿法脱硫后燃煤电站尾部装置腐蚀研究[D]. 南京: 东南大学, 2006.
- [51] Berger D M, Kieffer J K, Mathay W J, *et al.* Determining corrosivity of flue gas condensate [J]. *Power Engineering*, 1984, **88**(10): 56-58.
- [52] Corio L A, Sherwell J. In-stack condensable particulate matter measurements and issues [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2000, **50**(2): 207-218.
- [53] 颜金培, 杨林军, 鲍静静. 湿法脱硫烟气中细颗粒物的变化特性 [J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2011, **41**(2): 387-392.
- [54] 程永新, 曹佩. 湿法烟气脱硫系统中“石膏雨”问题的分析及对策 [J]. *电力建设*, 2011, **31**(11): 94-97.
- [55] 陈牧. 湿法脱硫后烟囱出口烟气液滴夹带问题分析及解决 [J]. *电力建设*, 2010, **31**(10): 80-83.
- [56] Meij R. Trace element behavior in coal-fired power plants [J]. *Fuel Processing Technology*, 1994, **39**(1-3): 199-217.
- [57] Saarnio K, Frey A, Niemi J V, *et al.* Chemical composition and size of particles in emissions of a coal-fired power plant with flue gas desulfurization [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2014, **73**: 14-26.
- [58] Sakai M, Su C L, Sasaoka E. Simultaneous removal of SO_x and NO_x using slaked lime at low temperature [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, **41**(20): 5029-5033.
- [59] 周科, 聂剑平, 张广才, 等. 湿法烟气脱硫燃煤锅炉烟气颗粒物的排放特性研究 [J]. *热力发电*, 2013, **42**(8): 81-89.
- [60] 李壮. 火电厂煤粉炉 PM_{2.5} 产排特性的试验研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.