

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.10
第41卷 第10期

目次

青岛春节期间大气污染特征及烟花燃放一、二次贡献分析	方天歌, 姚小红, 孟赫, 陈春强 (4345)
基于在线观测的天津市 PM _{2.5} 污染特征及来源解析	肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 元洁, 唐邈, 杨宁, 郑乃源, 陈魁 (4355)
2017~2018年北京大气 PM _{2.5} 中水溶性无机离子特征	李欢, 唐贵谦, 张军科, 刘琴, 闫广轩, 程萌田, 高文康, 王迎红, 王跃思 (4364)
北京南部城区 PM _{2.5} 中碳质组分特征	董贵明, 唐贵谦, 张军科, 刘琴, 闫广轩, 程萌田, 高文康, 王迎红, 王跃思 (4374)
成都市冬季3次灰霾污染过程特征及成因分析	冯小琼, 陈军辉, 尹寒梅, 徐雪梅, 熊文朋, 梅林德, 钱骏, 刘政 (4382)
南京北郊黑碳气溶胶分布特征及来源	谢锋, 林煜棋, 宋文怀, 鲍孟盈, 章炎麟 (4392)
2019年10~12月京津冀及周边“2+26”城市重污染减排效果评估	朱媛媛, 高愈霄, 汪巍, 鲁宁, 许荣, 刘冰, 李健军 (4402)
保定市大气污染变化趋势及特征	苟银寅, 张凯, 李金娟, 吕文丽, 竹双, 黎洁, 何珊珊, 郑悦, 支敏康 (4413)
郑州市 VOCs 组分排放清单及其臭氧生成潜势	卢轩, 张瑞芹, 韩跃钢 (4426)
郑州市少数民族运动会期间 O ₃ 及 VOCs 污染特征的演变和评估	赵金帅, 于世杰, 王楠, 马双良, 王维思, 尹沙沙, 李一丹, 张栋, 张瑞芹 (4436)
我国木器涂料及汽车涂料中挥发性有机物特征	柯云婷, 孙宇航, 成海荣, 刘锐源, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (4446)
典型脱硫工艺对燃煤锅炉烟气颗粒物的影响	张进生, 吴建会, 吕瑞鹤, 宋丹林, 黄凤霞, 张裕芬, 冯银厂 (4455)
不同居民燃煤炉具大气污染物排放差异性及减排分析	张熠晨, 薛陈利, 刘杰, 钟连红, 薛亦峰 (4462)
天津市 2017 年移动源高分时空分辨率排放清单	刘庚, 孙世达, 孙露娜, 金嘉欣, 房键旭, 宋鹏飞, 王婷, 吴琳, 毛洪钧 (4470)
四川省基于第二次污染源普查数据的人为源大气污染源排放清单及特征	徐晨曦, 陈军辉, 李媛, 何敏, 冯小琼, 韩丽, 刘政, 钱骏 (4482)
抗大气复合污染的城市森林植物初步筛选	李品, 卫妍妍, 冯兆忠 (4495)
宝鸡市绿植叶片重金属空间分布及污染特征	张军, 梁青芳, 高煜 (4504)
潮汕地区入海河流及水生生物中 PPCPs 分布特征及风险评估	秀措, 王尘辰, 吕永龙, 陆轶峰, 王聪, 张梦, 曹祥会 (4514)
泉州山美水库及入库河流沉积物中多溴二苯醚的时空分异和降解分析	韩文亮, 刘豫, 冯凯文 (4525)
长江上游典型山地农业小流域浅层地下水硝态氮时空变异特征及影响因素	江南, 周明华, 李红, 李子阳, 章熙峰, 朱波 (4539)
沱江流域典型农业小流域氮和磷排放特征	王宏, 徐娅玲, 张奇, 林超文, 翟丽梅, 刘海涛, 蒲波 (4547)
基于 DPeRS 模型的海河流域面源污染潜在风险评估	冯爱萍, 王雪蕾, 徐逸, 黄莉, 吴传庆, 王昌佐, 王洪亮 (4555)
降水空间异质性对非点源关键源区识别面积变化的影响	高晓曦, 左德鹏, 马广文, 徐宗学, 胡小红, 李佩君 (4564)
硅藻群落指示的近 50 年来大理西湖湖泊生态系统演变规律	张晨雪, 徐敏, 董一凡, 王荣, 方凤满 (4572)
海陆交互带土壤及河流沉积物中镉含量及形态分布特征	王芳婷, 陈植华, 包科, 赵信文, 孟宪萌, 黄长生 (4581)
内蒙古河套灌区排水干沟微塑料赋存特征及质量估算	王志超, 杨帆, 杨文焕, 李卫平, 杨建林, 秦一鸣, 李河 (4590)
透水/不透水格局特征对汇水单元径流污染的影响	姜智绘, 廖云杰, 谢文霞, 李佳, 房志达, 赵洪涛, 李叙勇 (4599)
铁铜双金属有机骨架 MIL-101(Fe, Cu) 活化双氧水降解染料性能	梁贺, 刘锐平, 安晓强, 刘会娟 (4607)
纳米 Cu ⁰ @Fe ₃ O ₄ 活化 PMS 降解对-硝基苯酚的协同反应机制	石清清, 蒲生彦, 杨犀 (4615)
紫外活化过硫酸盐降解水中三氯蔗糖动力学和机制	余韵, 陆金鑫, 吕贞, 彭明国, 徐彬焜, 杜尔登, 郑璐 (4626)
污水生物处理工艺低温下微生物种群结构	尚越飞, 王申, 宗倪, 杜海洲, 张鑫, 齐嵘, 杨敏 (4636)
不同 DN 与 PN-ANAMMOX 耦合工艺处理中晚期垃圾渗滤液的微生物群落分析	陆明羽, 李祥, 黄勇, 殷记强, 方文烨 (4644)
全程自养颗粒污泥快速启动及混合营养型脱氮性能分析	齐泽坤, 王建芳, 钱飞跃, 刘雨馨, 乔伟, 李小蝶 (4653)
不同低碳氮比废水中好氧颗粒污泥的长期运行稳定性	袁强军, 张宏星, 陈芳媛 (4661)
潮土细菌及真菌群落对化肥减量配施有机肥和秸秆的响应	吴宪, 王蕊, 胡荷, 修伟明, 李刚, 赵建宁, 杨殿林, 王丽丽, 王欣奕 (4669)
不同轮作模式下作物根际土壤养分及真菌群落组成特征	孙倩, 吴宏亮, 陈阜, 康建宏 (4682)
酒糟生物炭短期施用对贵州黄壤氮素有效性及细菌群落结构多样性的影响	张萌, 刘彦伶, 魏全全, 苟久兰 (4690)
稻油不同轮作模式对农田甲烷和氧化亚氮排放的影响	陈友德, 赵杨, 高杜娟, 罗先富, 崔婷, 童中权, 吴家梅 (4701)
解淀粉芽孢杆菌生物有机肥防控土壤氨挥发	杨亚红, 薛莉霞, 孙波, 张宝, 庄绪亮, 庄国强, 白志辉 (4711)
外源磷对镉胁迫下水稻生长及镉累积转运的影响	霍洋, 仇银燕, 周航, 胡雨丹, 邓鹏辉, 魏宾斌, 辜娇峰, 刘俊, 廖柏寒 (4719)
水稻不同生育期 As 胁迫下 As 累积关键生育期	邓鹏辉, 蔡雅琴, 周航, 刘雅, 杨文俊, 辜娇峰, 廖柏寒 (4726)
铅锌矿区玉米中重金属污染特征及健康风险评价	周艳, 万金忠, 李群, 黄剑波, 张胜田, 龙涛, 邓绍坡 (4733)
浙江省台州市电子垃圾拆解地多溴联苯醚浓度水平分布特征和迁移趋势	魏抱楷, 柳晨, 王英, 金军 (4740)
重庆市酉阳县南部农田土壤重金属污染评估及来源解析	王锐, 邓海, 严明书, 何忠库, 周皎, 梁绍标, 曾琴琴 (4749)
重庆市畜禽粪便及菜田土壤中四环素类抗生素生态风险评价	彭秋, 王卫中, 徐卫红 (4757)
《环境科学》征订启事 (4435) 《环境科学》征稿简则 (4445) 信息 (4606, 4625, 4732)	

典型脱硫工艺对燃煤锅炉烟气颗粒物的影响

张进生¹, 吴建会^{1*}, 吕瑞鹤¹, 宋丹林², 黄凤霞², 张裕芬¹, 冯银厂¹

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室, 天津 300071; 2. 成都市环境科学研究院, 成都 610072)

摘要: 脱硫是燃煤锅炉的重要除污环节, 为探究脱硫工艺对烟气颗粒物的影响, 选取4台不同脱硫工艺(石灰石/石膏法、炉内喷钙法、氨法和双碱法)的燃煤锅炉, 利用再悬浮采样法和稀释通道采样法分别采集脱硫前后烟气颗粒物样品, 并测定颗粒物中的水溶性离子、无机元素和碳组分。结果表明, 脱硫剂对烟气 $PM_{2.5}$ 的组分构成产生影响, 烟气经过石灰石/石膏法脱硫后, $PM_{2.5}$ 中的 Ca 由 5.1% 提高至 24.8%; 经过氨法脱硫后, $PM_{2.5}$ 中 NH_4^+ 的质量分数由 0.8% 提高到 7.3%; 双碱法脱硫则使烟气 $PM_{2.5}$ 中 Na 由 0.9% 提高到 1.7%。湿法和干法脱硫工艺的作用显著不同, 湿法脱硫排放颗粒物的离子含量较高, 经过石灰石/石膏法和氨法脱硫, $PM_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 的质量分数分别由 2.0% 和 6.7% 提高到 9.6% 和 11.9%, Cl^- 分别由 0.4% 和 1.2% 提高到 3.8% 和 5.2%, 而 Cr、Pb、Cu、Ti 和 Mn 等重金属经过湿法脱硫出现含量下降; 相对湿法脱硫, 干法脱硫燃煤锅炉排放的 $PM_{2.5}$ 中富含 Al、Si 和 Fe 等地壳元素。湿法脱硫同样对碳组分产生影响, 石灰石/石膏法和氨法脱硫后, 烟气 $PM_{2.5}$ 的元素碳 EC 质量分数分别从 6.1% 降至 0.9% 和从 3.6% 降至 0.7%, 但是有机碳 OC 的含量并没有下降。

关键词: 烟气脱硫; 燃煤锅炉; 颗粒物; 成分谱; 碳组分

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)10-4455-07 DOI: 10.13227/j.hjkk.202003193

Influence of Typical Desulfurization Process on Flue Gas Particulate Matter of Coal-fired Boilers

ZHANG Jin-sheng¹, WU Jian-hui^{1*}, LÜ Rui-he¹, SONG Dan-lin², HUANG Feng-xia², ZHANG Yu-fen¹, FENG Yin-chang¹

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient Air Particulate Matter Pollution Prevention and Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. Chengdu Research Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610072, China)

Abstract: As flue gas desulfurization (FGD) was one of the most important purification processes of coal-fired boilers, we selected four boilers, which were equipped with wet limestone, furnace calcium injection, ammonia-based, and double-alkali FGDs, to research the influence of FGDs on the flue particulate matter (PM). The flue PM before and after the FGD were sampled using laboratory resuspension and dilution tunnel sampling methods, respectively, and the PM was analyzed for its chemical composition (i. e., ions, elements, and carbon). The results showed that the types of desulfurizers could influence the composition of the flue PM. After passing through the wet limestone, ammonia-based, and double-alkali FGDs, the proportion of Ca, NH_4^+ , and Na in $PM_{2.5}$ increased from 5.1% to 24.8%, from 0.8% to 7.3%, and from 0.9% to 1.7%, respectively. The influence of wet and dry FGDs on the flue PM were different. The fraction of ions in the PM emitted from the wet FGD were higher than those from the dry FGD. The proportion of SO_4^{2-} in the flue $PM_{2.5}$ increased from 2.0% and 6.7% to 9.6% and 11.9% using the wet limestone and ammonia-based FGDs, respectively, and Cl^- increased from 0.4% and 1.2% to 3.8% and 5.2%. In addition, the amount of heavy metals (e. g., Cr, Pb, Cu, Ti, and Mn) in $PM_{2.5}$ declined after the wet FGDs. The $PM_{2.5}$ emitted from the dry FGD boiler was richer in crustal elements, such as Al, Si, and Fe, than that from the wet FGDs. The wet FGDs also effected the carbonaceous components of the flue PM. After passing through the wet limestone and ammonia-based FGDs, the proportion of elemental carbon in the flue $PM_{2.5}$ decreased from 6.1% to 0.9% and from 3.6% to 0.7% respectively, but the organic carbon content did not decrease.

Key words: flue gas desulfurization; coal-fired boiler; particulate matter; chemical composition profile; carbonaceous components

燃煤锅炉是大气颗粒物(PM)的重要来源之一, 对我国城市地区大气 $PM_{2.5}$ 贡献 4%~33%^[1,2]。近年来, 随着锅炉烟囱排放的限制越来越严格, 我国锅炉的除污设施进行了大幅安装与更新, 对我国空气质量的改善起到明显的积极作用。由于脱硫设施的普遍安装, 我国大气 SO_2 浓度显著下降^[3], 同时, SO_2 的下降对大气颗粒物的控制起到了促进作用, 硫酸盐在颗粒物中的比重呈明显下降趋势^[4]。

烟气脱硫过程中存在大量的气液化学反应和物

质交换, 已有学者指出在去除烟气中的 SO_2 和 HCl 等酸性气体的同时, 脱硫过程同样对颗粒物产生影响^[5~10]。Yang 等^[5] 和杨柳等^[6] 分别通过实验室模拟和外场实验发现湿法脱硫有助于降低细颗粒物浓

收稿日期: 2020-03-18; 修订日期: 2020-04-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0208501); 天津市科技计划项目(18ZXSZSF00160)

作者简介: 张进生(1991~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气污染控制, E-mail: 369927839@qq.com

* 通信作者, E-mail: envwujh@nankai.edu.cn

度;王润芳等^[7]和 Saarnio 等^[8]均发现部分脱硫产物如 CaSO_4 等,以及未参加反应的脱硫剂如 CaCO_3 等被烟气夹带排出,造成排放颗粒物中的 Ca 含量大幅升高;Li 等^[9]通过测量石灰石/石膏法脱硫前后烟气颗粒物样品,发现脱硫后颗粒物中的 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 含量明显增加;Córdoba 等^[10]认为湿法脱硫浆液的循环利用是导致无机盐在颗粒物占比升高的重要因素.

大多数研究聚焦于石灰石/石膏法脱硫工艺对烟气颗粒物的影响,鲜见其他工艺技术的研究.事实上,市场上脱硫工艺有多种类型,代表性的有石灰石/石膏法、氨法、炉内喷钙法和双碱法等,了解其他脱硫工艺的排放特征以及对烟气颗粒物的影响同样具有重要意义.另外,以往研究主要关注脱硫对烟气颗粒物的无机组分如水溶性离子和无机元素等的影响,而碳组分同样是燃煤锅炉排放颗粒物的主要成分^[11,12],脱硫对碳组分的影响有待于进一步研究.基于此,本文选择多种典型脱硫工艺的燃煤锅炉,以烟气脱硫前后颗粒物为研究对象,探究不同脱硫工艺对颗粒物化学组分的影响.

1 材料与方法

1.1 样品采集

针对目前市场应用的典型脱硫技术,选取 4 台燃煤锅炉作为采样点(表 1),锅炉 1、2、3 和 4 分别装配的是石灰石/石膏法、炉内喷钙法、氨法和双碱法脱硫工艺.按干湿类型划分,锅炉 2 属于典型的干法脱硫,其他为湿法脱硫.锅炉 1 为大型煤粉炉,载荷达到 $1\,014\text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$, SO_2 和 PM 浓度达到超低排放标准.锅炉 3 不仅在炉外装配氨法脱硫塔,而且在炉

内喷钙进行预脱硫(图 1).锅炉 4 为小型链条锅炉,颗粒物净化设备为旋风除尘器,烟气 SO_2 和 PM 浓度均较高.如图 1 所示,每台锅炉设除尘器下载灰和烟囱两个采样点,分别利用再悬浮法和稀释通道法采集烟气颗粒物样品.

再悬浮法用于采集下载灰中的细颗粒物,其主体设备为直径 1.2 m,高度 1.5 m 的不锈钢仓,仓底部设过滤膜和抽气泵用于洁净仓内空气,在抽气的同时由空压机注入干洁空气,洁净 30 min 后,称取 2 g 经过 150 目筛筛分的下载灰样品,由气泵吹入仓顶部,向四周均匀喷洒,使颗粒物在仓内悬浮 15 min,仓底部设有切割采样器(武汉天虹),采集悬浮颗粒物中的细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 至滤膜.再悬浮法的粒径切割和捕集效率的详细表征见文献[13,14].

稀释通道法用于现场采集烟囱的烟气颗粒物,样气被采样枪端口的采样弯嘴吸入,然后被旋风切割器筛至 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下,进入稀释倍数为 8 的稀释仓进行稀释,后被芬兰 Dekati 公司生产的荷电低压撞击器(electrical low pressure impactor, ELPI)采集,流量为 $10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. ELPI 广泛应用于锅炉烟气颗粒物采样^[15,16],其将 PM_{10} 分为 14 个粒径段采集,每层收集盘放置 $\Phi 25\text{ mm}$ 的特氟龙滤膜或石英滤膜.采样过程中,不同的烟气流速使用不同面积的采样弯嘴,最大程度地实现等速采样,采样枪、切割器和稀释仓均进行石棉保温,以降低湿度和温差变化防止烟气冷凝.每个采样点使用两组特氟龙滤膜和一组石英滤膜(PALL,美国),分别用于测试样品中的无机元素、水溶性离子和碳组分,每组样品现场采集 4~12 h,根据烟气 PM 浓度的高低决定.

表 1 采样点基本参数

Table 1 Basic parameters of sampling sites

采样点	锅炉类型	锅炉载荷 / $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$	脱硫技术	除尘技术	SO_2 / $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	PM / $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	烟温/ $^{\circ}\text{C}$
锅炉 1	煤粉炉	1014	石灰石/石膏	电袋复合	20	2	50
锅炉 2	循环流化床	150	炉内喷钙	静电	26	4	129
锅炉 3	循环流化床	480	炉内喷钙 + 炉外氨法	电袋复合	100	15	50
锅炉 4	链条炉	20	双碱法	旋风除尘	132	310	36

1.2 样品分析

将其中一组特氟龙膜切成碎条状,放入特氟龙消解罐并注入王水,然后在微波消解仪(Mars6, CEM, 美国)消解 2 h,用去离子水定容至 10 mL.使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICAP7400, 美国赛默飞世尔)测定颗粒物无机元素(Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As 和 Pb)的浓度.

使用美国赛默飞世尔离子色谱仪(ICS900)分析颗粒物中的离子组分,包括阴离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和阳离子 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} .阴离子分析柱、保护柱型号分别为 AS22 和 AG22,阳离子分析柱、保护柱型号分别为 CS12A 和 CG12A.

用热光反射法(TOR)分析石英膜样品中的碳组分(有机碳 OC 和元素碳 EC),分析仪器为美国沙漠所生产的热/光分析仪(DRI 2001A).先后在无氧

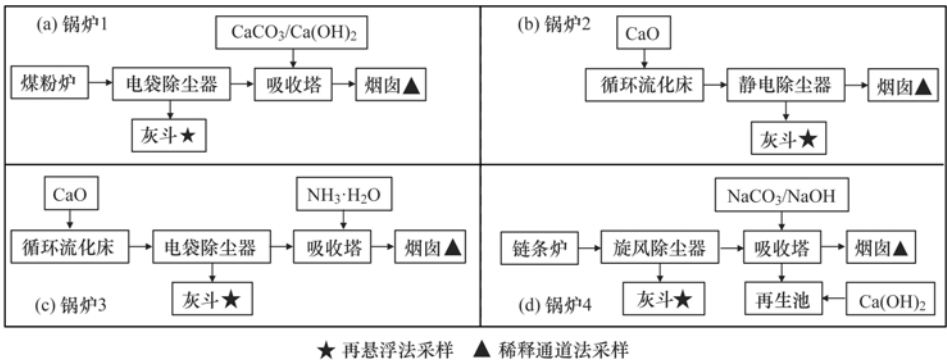


图1 燃煤锅炉烟气除污工艺流程及颗粒物采样点位置

Fig. 1 Flue gas decontamination process of coal-fired boilers and particle sampling location

和有氧环境逐级升温以测定 OC1、OC2、OC3、OC4、EC1、EC2 和 EC3. 详细的分析原理及质控参见文献[17].

1.3 质量控制与保障

采样环节,为防止高温烟气冷凝,烟枪、预切割器、收集盘以及每个气路均有加热套件或保温装置,为防止样品交叉污染,每采集完一组样品,使用超声波仪和无水乙醇清洁收集盘;样品运输和保存环节,使用保温冰袋运输样品,在实验室 4℃ 密闭的冰箱内冷藏;滤膜平衡和称重环节,温度控制为(20 ± 1)℃,相对湿度控制为(50 ± 5)%.

2 结果与讨论

2.1 烟囱排放颗粒物特征

图2 为下载灰和烟囱 PM_{2.5} 样品中各化学组分的质量分数,基于质量重构公式[地壳元素(GMs) = 2.2Al + 1.6Mg + 2.42Fe + 1.63Ca + 2.49Si + 1.94Ti; 有机物(OM) = 1.4OC]进行了质量重

构^[18],得出下载灰和烟囱样品的组分重构质量与颗粒物称重质量的比值为 0.76 ~ 1.04,平均值 0.89 ± 0.11,表明所测的组分较好地涵盖了颗粒物总质量. 燃煤锅炉烟囱排放的 PM_{2.5} 主要成分为 SO₄²⁻、Cl⁻、NH₄⁺、OC、EC、Ca、Al、Si 和 Fe. 离子主要来源于 SO₂、NH₃、HCl 和 NO_x 的气液相转化,SO₄²⁻ 质量分数为 5.8% ~ 11.9% [平均值(7.5 ± 4.1)%], NO₃⁻ 质量分数为 0.9% ~ 2.1% [平均值(1.5 ± 0.5)%], 烟囱排放颗粒物中 SO₄²⁻/NO₃⁻ 为 4.8 ± 2.1,该比值在大气环境受体中通常用于判定燃煤源和机动车源对 PM_{2.5} 环境中的相对贡献. OC 质量分数为 5.1% ~ 13.2% [平均值(8.4 ± 3.5)%],与马召辉等^[19](8.6%)和温杰等^[20](8.3%)的研究结果接近,高于王毓秀等^[12]的 5.9%,OC/EC 为 1.6 ~ 11.2 (平均值 6.0 ± 4.1),该比值广泛用于判定大气中二次有机颗粒物的比例.

地壳元素(含氧化物)在烟囱排放颗粒物中占有大部分质量,在 4 台锅炉烟囱烟气 PM_{2.5} 中质量分数

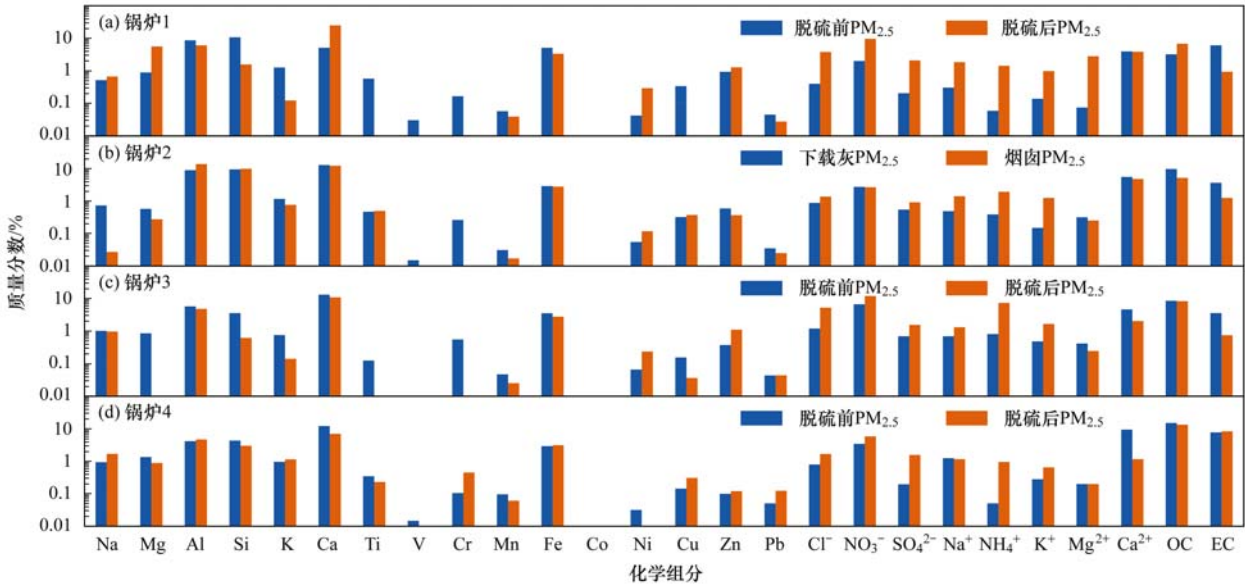


图2 燃煤锅炉排放颗粒物化学成分谱

Fig. 2 Chemical composition profiles of particles emitted from coal-fired boilers

为 30%~75%, 丰度差异较大, 主要是由脱硫方式造成的, 采用石灰石/石膏法脱硫的锅炉 1 中的地壳元素质量分数为 56.3%, 其中 Ca 质量分数高达 24.8%, 采用氨法脱硫的锅炉 3 的地壳元素质量分数仅为 29.8%. 事实上, 除 Ca 外大部分地壳元素来自燃烧后的煤灰^[21,22], Ca 在 4 台锅炉烟囱颗粒物中的丰度均较高(6.9%~24.8%), 是由于 4 台锅炉在脱硫过程中均使用到了含 Ca 的脱硫剂或再生剂^[23](图 1), 氨法脱硫的锅炉 3 在预脱硫中采用炉内喷 CaO, 双碱法脱硫锅炉 4 采用 Ca(OH)₂ 溶液作为再生剂.

进一步分析 4 台锅炉烟囱排放颗粒物的组分粒径分布, 如图 3 所示, 不同锅炉烟囱排放的粒径分布

有较大差异, 这与锅炉载荷、除尘和脱硫方式相关^[11,15]. 锅炉 4 载荷较小(20 t·h⁻¹), 除尘技术(旋风除尘)落后所致, 烟气颗粒物浓度(310 mg·m⁻³)和碳组分(PM_{2.5}质量分数 21.4%)显著高于其他锅炉, 导致其粒径分布与其他锅炉具有显著差异, 离子组分在 0.6 μm 以上的颗粒物中占比较小. 锅炉 1 和锅炉 3 的粒径分布较为相似, 峰值在 0.1~1.6 μm, 主要是由于两个锅炉均采用湿法脱硫工艺, 很多无机盐粒子形成于烟气脱硫和气体冷凝过程. 锅炉 2 排放中离子的粒径分布与其他锅炉稍有不同, 可能是因为其排放烟气温度较高(129℃), 较多水溶性无机盐以气态形式存在.

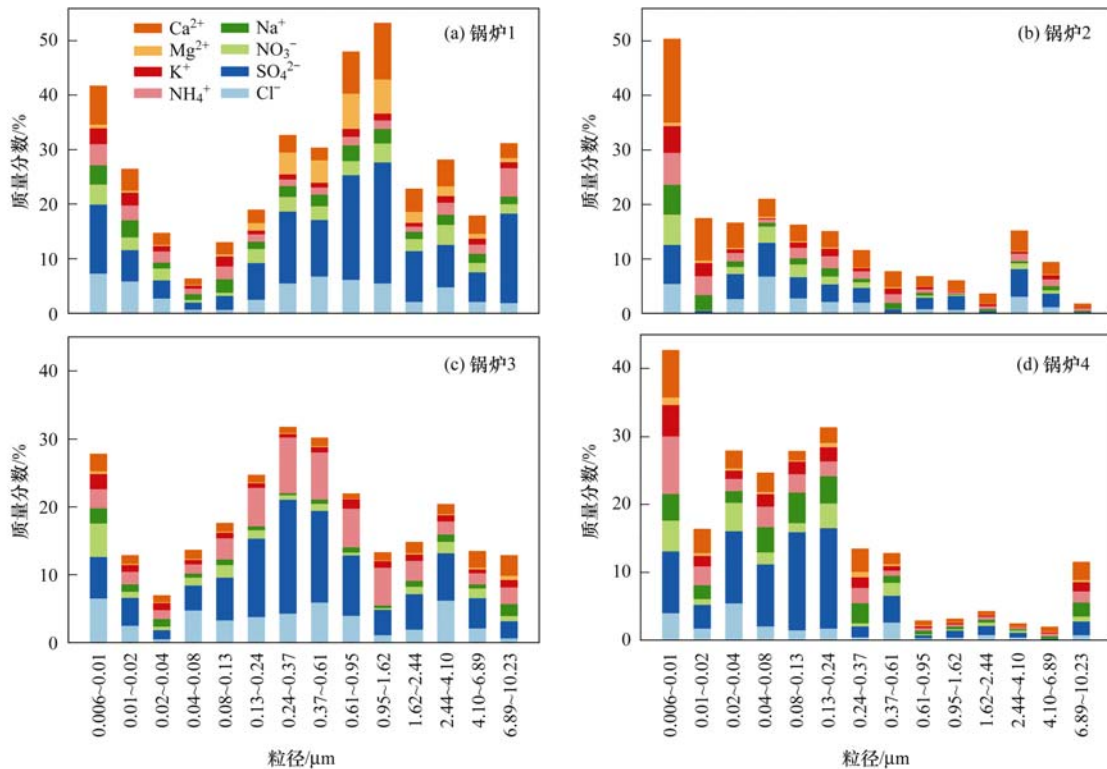


图 3 燃煤锅炉烟囱排放的颗粒物水溶性离子粒径分布

Fig. 3 Size distribution of water-ions in the particles emitted from coal-fired boilers

2.2 脱硫剂对烟气颗粒物的影响

4 台锅炉的脱硫剂种类不同, 如图 1 所示, 锅炉 1 的主要吸收剂为 CaCO₃ 和 Ca(OH)₂ 溶液, 锅炉 2 主要在炉内煅烧生石灰(CaO)脱硫, 锅炉 3 在吸收塔顶部喷洒氨水吸收 SO₂, 锅炉 4 采用钠碱(Na₂CO₃/NaOH)和钙碱[Ca(OH)₂] 分别作为吸收剂和再生剂.

如图 2 所示, 经石灰石湿法烟气脱硫后, 锅炉 1 烟气 PM_{2.5} 中 Ca 含量急剧增加, Ca 在颗粒中的含量从 5.1% 提高到 24.8%, 成为丰度最高的元素, 同时 Mg 的含量也有增加, 由 0.9% 上升至 5.6%, 这是由于石灰石中含有一定量的 MgCO₃, 镁盐的溶解度比钙盐更高. 锅炉 3 氨法烟气脱硫后 PM_{2.5} 中 NH₄⁺ 含

量上升了约 10 倍, 由 0.8% 增加到 7.3%. 经过双碱法吸收塔后, 锅炉 4 烟气 PM_{2.5} 中 Na 由 0.9% 增加到 1.7%, 显著高于其他锅炉烟气. 虽然无法获得锅炉 2 脱硫前的样品, 但是锅炉 2 的下载灰 PM_{2.5} 中的 Ca(12.7%) 含量丰富, 与采用炉内喷钙法预脱硫的锅炉 3(13.2%) 相当, 显著高于锅炉 1 的下载灰 PM_{2.5}(5.1%), 表明钙基脱硫剂的使用对 Ca 在颗粒物中的占比起到明显的提升作用.

脱硫前的烟气颗粒物来自燃烧的煤灰, 主要由 Si、Al、Fe 和碳组分等构成, 在脱硫环节, 烟气中的一部分煤灰颗粒物被脱硫设施捕集^[5,6], 另一方面, 脱硫生成新的颗粒物随烟气夹带排出, 主要是脱硫剂和脱硫产物^[7], 导致以上元素在颗粒物中的占比

增加,并且使用不同的脱硫剂产生不同的特征元素。

2.3 湿法和干法脱硫工艺对烟气颗粒物的影响

锅炉 1 和锅炉 3 分别采用的石灰石/石膏法和氨法脱硫技术均为湿法工艺,脱硫浆液在吸收塔从塔顶自上而下喷淋,产生大量的气液反应和物质交换,吸收浆液进行循环利用,锅炉 2 采用的脱硫方式是干法工艺,生石灰直接在炉膛内喷射吸收 SO_2 。

与干法脱硫相比,湿法脱硫排放的颗粒物中的离子组分含量更丰富。在锅炉 1 和锅炉 3 烟气中,离子组分在脱硫前的 $\text{PM}_{2.5}$ 中分别为 7.1% 和 9.4%,脱硫后分别大幅升至 26.3% 和 15.6%,均显著高于锅炉 2 排放 $\text{PM}_{2.5}$ 的离子丰度(9.0%)。其中,上升最为明显的是 SO_4^{2-} ,经过脱硫锅炉 1 和锅炉 3 分别提高约 5 倍和 2 倍,分别由 2.0% 和 6.7% 上升至 9.6% 和 11.9%,同时, NO_3^- 分别由 0.2% 和 0.7% 提高至 2.1% 和 1.5%, NH_4^+ 分别由 0.1% 和 0.8% 提高至 1.4% 和 7.3%。离子组分提升的主要原因是气液反应,气态前体物 SO_2 、 NO_x 和 NH_3 等气体转化为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 随烟气排出,其中 NH_3 有部分来自脱硝环节的逃逸^[24, 25]。另外,脱硫系统是一个半闭合系统,脱硫浆液的循环利用对离子的含量产生富集作用,锅炉 1 和锅炉 3 烟气 $\text{PM}_{2.5}$ 的 Cl^- 分别从 0.4% 和 0.6% 提高到 3.8% 和 2.6%,印证了浆液循环的富集作用,因为单纯的 HCl 气液反应不会出现 Cl^- 急剧地增加,这一结果也得到了胡月琪等^[24]和孙英明等^[26]在外场实验的证实。

与采用湿法脱硫的燃煤锅炉 1 和 3 相比,采用干法脱硫的燃煤锅炉 2 排放的 Al (13.3%)、Si (9.8%) 和 Fe (2.8%) 含量更高,地壳元素(含氧化物)在烟气 $\text{PM}_{2.5}$ 中质量分数达到 75%。锅炉 1 和锅炉 3 的结果显示地壳元素(除 Ca 外)含量经过湿法脱硫后有明显下降,锅炉 1 的 Si 由 10.7% 下降至 1.6%,锅炉 3 的 Al 由 5.7% 下降至 4.8%,说明烟气在吸收塔内存在大量的物质交换,来自煤灰的颗粒物大部分被脱硫塔捕集,Yan 等^[27]基于实验室化工模拟也发现氨法脱硫有去除地壳元素的作用。而且,湿法脱硫同样能够降低颗粒物重金属的含量,以往研究表明煤灰中含有大量的重金属,指出燃煤锅炉是人体健康的重要威胁之一^[28]。在锅炉 1 和锅炉 3 中,烟气经过吸收塔后,Cr、Pb、Cu、Ti 和 Mn 等重金属出现不同程度地下降(图 2),如锅炉 1 中的 Mn 由 0.06% 下降至 0.04%,锅炉 3 中的 Ti 由 0.12% 下降至 0.01%,邓建国等^[29]通过外场测量同样发现湿法脱硫塔对重金属 Ti 和 Pb 等有去除作用。

锅炉 4 的双碱法烟气脱硫同样属于湿法烟气脱硫,烟气经过脱硫塔后, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 等组分在颗粒物中含量增加,但其烟气颗粒物浓度较高($310 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$),脱硫引起的组分变化并不明显。

2.4 脱硫前后颗粒物中碳组分的变化

以往脱硫对颗粒物的影响研究主要集中在离子和元素,碳组分的关注较少。Ma 等^[11]和 Wierzbicka 等^[30]的实验结果表明,燃煤锅炉碳质颗粒物的排放浓度主要受锅炉类型、燃烧效率和载荷的影响。比如

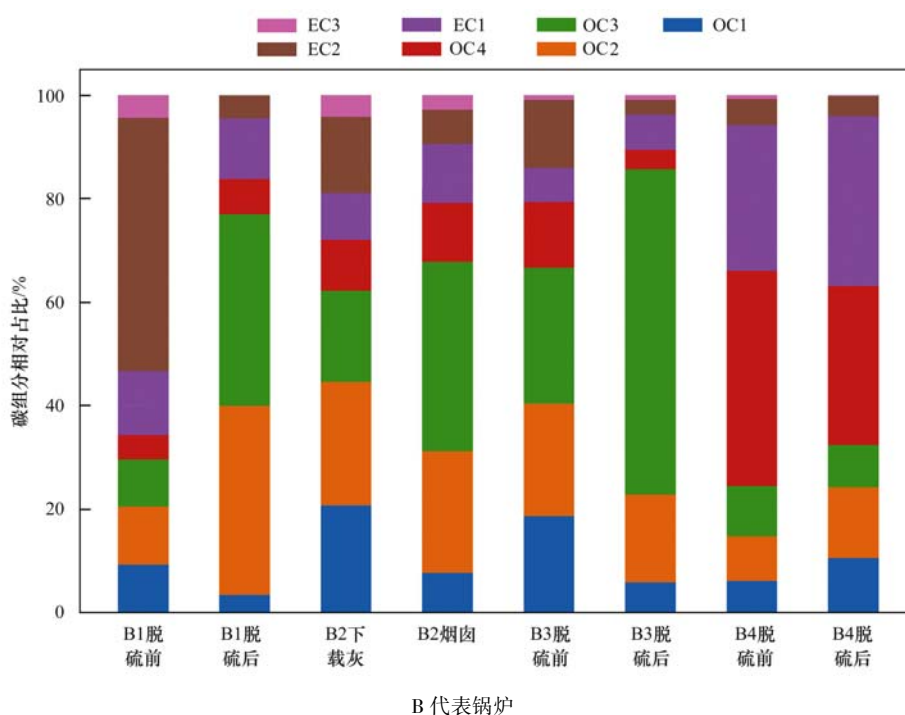


图 4 锅炉烟气 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳组分相对占比

Fig. 4 Relative fraction of carbonaceous components in $\text{PM}_{2.5}$ emitted from coal-fired boilers

锅炉 4 为小型链条炉,其碳组分在烟囱烟气 $\text{PM}_{2.5}$ 中达到 21.4%, OC/EC 在 4 个锅炉中最低(比值为 1.6)。

在应用湿法脱硫的锅炉中,锅炉 1 和锅炉 3 烟气的 EC 含量分别由 6.1% 降至 0.9% 和由 3.6% 降至 0.7%,表明湿法脱硫吸收塔可以进一步去除烟气中的 EC,EC 主要来自未完全燃烧的煤,该效应与地壳元素和重金属类似,但是,OC 含量几乎没有下降反而上升,可能是由于烟气从除尘器到吸收塔,温度骤降,约从 150℃ (布袋除尘器的温度要求) 降为 60℃,烟气中的 VOCs 冷凝形成新的有机碳颗粒,烟气脱硫后含碳组分结构发生变化(图 4),如锅炉 1 和锅炉 3 排放的烟气中 OC3 的占比有所增加,佐证了这一点。另外,部分有机碳具有水溶性质,可能附着在颗粒物表面随烟气排出^[31]。

3 结论

(1)应用再悬浮法和稀释通道采样法,采集 4 台不同脱硫工艺(石灰石/石膏法、炉内喷钙法、氨法和双碱法)的燃煤锅炉烟气颗粒物,分析脱硫前后颗粒物的化学组分,初步探明脱硫工艺对烟气颗粒物化学组分的影响。

(2)脱硫剂是烟气颗粒物组分改变的主要因素之一。经过石灰石/石膏法脱硫后的烟气, $\text{PM}_{2.5}$ 中的 Ca 由 5.1% 提高至 24.8%,经过氨法脱硫后的烟气, $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 的占比由 0.8% 提高到 7.3%,双碱法脱硫则使烟气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 Na 由 0.9% 提高到 1.7%。

(3)采用湿法脱硫技术的锅炉烟气,离子组分增加明显。经过石灰石/石膏法和氨法脱硫, $\text{PM}_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 的占比分别由 2.0% 和 6.7% 提高到 9.6% 和 11.9%, Cl^- 分别从 0.4% 和 1.2% 提高到 3.8% 和 5.2%。采用干法脱硫技术的锅炉烟气,Si 和 Al 等地壳元素以及重金属含量明显高于湿法脱硫。

(4)湿法脱硫同样对碳组分产生影响,石灰石/石膏法和氨法脱硫后,烟气 $\text{PM}_{2.5}$ 中元素碳 EC 含量分别从 6.1% 降至 0.9% 和从 3.6% 降至 0.7%,但是有机碳 OC 的含量并没有下降。

参考文献:

- [1] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, *et al.* High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. *Nature*, 2014, **514**(7521): 218-222.
- [2] Liu B S, Cheng Y, Zhou M, *et al.* Effectiveness evaluation of temporary emission control action in 2016 in winter in Shijiazhuang, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(10): 7019-7039.
- [3] Xing Z C, Wang J G, Feng K S, *et al.* Decline of net SO_2 emission intensity in China's thermal power generation: Decomposition and attribution analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **719**: 137367.
- [4] Si Y D, Yu C, Zhang L, *et al.* Assessment of satellite-estimated near-surface sulfate and nitrate concentrations and their precursor emissions over China from 2006 to 2014[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **669**: 362-376.
- [5] Yang L J, Bao J J, Yan J P, *et al.* Removal of fine particles in wet flue gas desulfurization system by heterogeneous condensation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **156**(1): 25-32.
- [6] 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.
- [7] Yang L, Zhang B, Wang K H, *et al.* Conversion characteristics of combustible particles from coal-fired flue gas in WFGD and WESP[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 121-125.
- [7] 王润芳, 马大卫, 姜少毅, 等. 超低排放改造后燃煤电厂细颗粒物排放特征[J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 98-105.
- [8] Wang R F, Ma D W, Jiang S Y, *et al.* Fine particulate emission characteristics of an ultra-low emission coal-fired power plant[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 98-105.
- [8] 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.
- [9] Li Z, Jiang J K, Ma Z Z, *et al.* Influence of flue gas desulfurization (FGD) installations on emission characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ from coal-fired power plants equipped with selective catalytic reduction (SCR)[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **230**: 655-662.
- [10] Córdoba P, Font O, Izquierdo M, *et al.* Enrichment of inorganic trace pollutants in re-circulated water streams from a wet limestone flue gas desulphurisation system in two coal power plants[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, **92**(9): 1764-1775.
- [11] Ma X, Wu J H, Zhang Y F, *et al.* Size-classified variations in carbonaceous aerosols from real coal-fired boilers[J]. *Energy & Fuels*, 2016, **30**(1): 39-46.
- [12] 王毓秀, 彭林, 王燕, 等. 电厂燃煤烟尘 $\text{PM}_{2.5}$ 中化学组分特征[J]. *环境科学*, 2016, **37**(1): 60-65.
- [12] Wang Y X, Peng L, Wang Y, *et al.* Characteristics of chemical components in $\text{PM}_{2.5}$ from the coal dust of power plants[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(1): 60-65.
- [13] 陈魁, 白志鹏. 颗粒物再悬浮采样器研制与应用[J]. *环境工程*, 2006, **24**(5): 67-68, 81.
- [13] Chen K, Bai Z P. Development and use of sampler for resuspended particulates[J]. *Environmental Engineering*, 2006, **24**(5): 67-68, 81.
- [14] 段恒铁, 钱冉冉, 吴水平, 等. 再悬浮装置在大气 $\text{PM}_{2.5}$ 源谱分析中的应用[J]. *环境科学*, 2012, **33**(5): 1452-1456.
- [14] Duan H Y, Qian R R, Wu S P, *et al.* Application of a resuspension test chamber in $\text{PM}_{2.5}$ source profile analysis[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(5): 1452-1456.
- [15] 张进生, 吴建会, 马咸, 等. 钢铁工业排放颗粒物中碳组分的特征[J]. *环境科学*, 2017, **38**(8): 3102-3109.
- [15] Zhang J S, Wu J H, Ma X, *et al.* Characteristics research on carbonaceous component of particulate matter emitted from iron and steel industry[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(8): 3102-3109.
- [16] 余卓君, 吴建会, 张裕芬, 等. 垃圾焚烧厂排放颗粒物组分粒径分布特征[J]. *环境科学*, 2019, **40**(6): 2533-2539.
- [16] Yu Z J, Wu J H, Zhang Y F, *et al.* Characteristics of component particle size distributions of particulate matter emitted from a

- waste incineration plant[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(6): 2533-2539.
- [17] 刘泽珺, 吴建会, 张裕芬, 等. 菏泽市 $PM_{2.5}$ 碳组分季节变化特征[J]. *环境科学*, 2017, **38**(12): 4943-4950.
Liu Z J, Wu J H, Zhang Y F, *et al.* Seasonal variation of carbon fractions in $PM_{2.5}$ in Heze[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 4943-4950.
- [18] Chow J C, Lowenthal D H, Chen L W A, *et al.* Mass reconstruction methods for $PM_{2.5}$: a review[J]. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2015, **8**(3): 243-263.
- [19] 马召辉, 梁云平, 张健, 等. 北京市典型排放源 $PM_{2.5}$ 成分谱研究[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(12): 4043-4052.
Ma Z H, Liang Y P, Zhang J, *et al.* $PM_{2.5}$ profiles of typical sources in Beijing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(12): 4043-4052.
- [20] 温杰, 李博, 张秀丽, 等. 烟台市典型工业排放 $PM_{2.5}$ 源成分谱特征研究[J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(8): 1333-1339.
Wen J, Li B, Zhang X L, *et al.* $PM_{2.5}$ profiles of typical industrial emissions in Yantai City, China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(8): 1333-1339.
- [21] Kauppinen E I, Pakkanen T A. Coal combustion aerosols: a field study[J]. *Environmental Science & Technology*, 1990, **24**(12): 1811-1818.
- [22] 陆炳, 孔少飞, 韩斌, 等. 燃煤锅炉排放颗粒物成分谱特征研究[J]. *煤炭学报*, 2011, **36**(11): 1928-1933.
Lu B, Kong S F, Han B, *et al.* Source profile of TSP and PM_{10} from coal-fired boilers[J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, **36**(11): 1928-1933.
- [23] Bigham J M, Kost D A, Stehouwer R C, *et al.* Mineralogical and engineering characteristics of dry flue gas desulfurization products[J]. *Fuel*, 2005, **84**(14-15): 1839-1848.
- [24] 胡月琪, 马召辉, 冯亚君, 等. 北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 1966-1974.
Hu Y Q, Ma Z H, Feng Y J, *et al.* Emission characteristics of water-soluble ions in fumes of coal fired boilers in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 1966-1974.
- [25] 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): 1589-1593.
Deng J G, Wang G, Zhang Y, *et al.* Characteristics of condensable particulate matter in ultra-low emission coal-fired power plants[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(4): 1589-1593.
- [26] 孙英明, 吴建会, 马咸, 等. 烧结工艺颗粒物中水溶性离子排放特性分析[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(8): 2270-2274.
Sun Y M, Wu J H, Ma X, *et al.* Emission characteristics of water-soluble ions in the particulate matters from sintering process[J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(8): 2270-2274.
- [27] Yan J P, Bao J J, Yang L J, *et al.* The formation and removal characteristics of aerosols in ammonia-based wet flue gas desulfurization[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2011, **42**(9): 604-614.
- [28] Huang R J, Cheng R, Jing M, *et al.* Source-specific health risk analysis on particulate trace elements: coal combustion and traffic emission as major contributors in wintertime Beijing[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(19): 10967-10974.
- [29] 邓建国, 马子轸, 李振, 等. 不同湿法脱硫工艺对燃煤电厂 $PM_{2.5}$ 排放的影响[J]. *环境科学*, 2019, **40**(8): 3457-3462.
Deng J G, Ma Z Z, Li Z, *et al.* Effect of a wet flue gas desulfurization system on the emission of $PM_{2.5}$ from coal-fired power plants[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(8): 3457-3462.
- [30] Wierzbicka A, Lillieblad L, Pagels J, *et al.* Particle emissions from district heating units operating on three commonly used biofuels[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(1): 139-150.
- [31] Pathak R K, Wang T, Ho K F, *et al.* Characteristics of summertime $PM_{2.5}$ organic and elemental carbon in four major Chinese cities: Implications of high acidity for water-soluble organic carbon (WSOC)[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(2): 318-325.

CONTENTS

Analysis of Pollution Characteristics and Primary, Secondary Contributions of Firework Burnings in Qingdao During the Spring Festival	FANG Tian-ge, YAO Xiao-hong, MENG He, <i>et al.</i> (4345)
Characterization and Source Apportionment of PM _{2.5} Based on the Online Observation in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Li-wei, <i>et al.</i> (4355)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} in Beijing During 2017-2018	LI Huan, TANG Gui-qian, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (4364)
Characteristics of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Southern Beijing	DONG Gui-ming, TANG Gui-qian, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (4374)
Characteristics and Formation Mechanism of Three Haze Pollution Processes in Chengdu in Winter	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, YIN Han-mei, <i>et al.</i> (4382)
Distribution Characteristics and Source of Black Carbon Aerosols in the Northern Suburbs of Nanjing	XIE Feng, LIN Yu-chi, SONG Wen-huai, <i>et al.</i> (4392)
Assessment of Emergency Emission Reduction Effect During the Heavy Air Pollution Episodes in Beijing, Tianjin, Hebei, and Its Surrounding Area ("2+26" Cities) from October to December 2019	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, WANG Wei, <i>et al.</i> (4402)
Variational Trend and Characteristics of Air Pollution in Baoding City	GOU Yin-yin, ZHANG Kai, LI Jin-juan, <i>et al.</i> (4413)
Emission Inventory of VOCs Components in Zhengzhou and Their Ozone Formation Potential	LU Xuan, ZHANG Rui-qin, HAN Luo-kai (4426)
Evolution and Evaluation of O ₃ and VOCs in Zhengzhou During the National Traditional Games of Ethnic Minorities Period	ZHAO Jin-shuai, YU Shi-jie, WANG Nan, <i>et al.</i> (4436)
Characteristics of Volatile Organic Compounds in Wood Coatings and Automotive Coatings in China	KE Yun-ting, SUN Yu-hang, CHENG Hai-rong, <i>et al.</i> (4446)
Influence of Typical Desulfurization Process on Flue Gas Particulate Matter of Coal-fired Boilers	ZHANG Jin-sheng, WU Jian-hui, LÜ Rui-he, <i>et al.</i> (4455)
Investigation on the Emission Difference of Air Pollutants from Common Residential Coal Stoves and Suggestions for Emission Reduction	ZHANG Yi-chen, XUE Chen-li, LIU Jie, <i>et al.</i> (4462)
Mobile Source Emission Inventory with High Spatiotemporal Resolution in Tianjin in 2017	LIU Geng, SUN Shi-da, SUN Lu-na, <i>et al.</i> (4470)
Emission Inventory and Characteristics of Anthropogenic Air Pollution Sources Based on Second Pollution Source Census Data in Sichuan Province	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, LI Yuan, <i>et al.</i> (4482)
Preliminary Screening for the Urban Forest Against Combined Air Pollution	LI Pin, WEI Yan-yan, FENG Zhao-zhong (4495)
Spatial Distribution and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Plant Leaves in Baoji City	ZHANG Jun, LIANG Qing-fang, GAO Yu (4504)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Aquatic Organisms in Chaoshan Coastal Area along the South China Sea	XIU Cuo, WANG Chen-chen, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (4514)
Spatiotemporal Differentiation and Degradation Analysis of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments of Shanmei Reservoir and Its Inflowing River, Quanzhou, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, FENG Kai-wen (4525)
Spatial-temporal Variations and the Regulators of Nitrate Status in Shallow Groundwater of the Typical Mountainous Agricultural Watershed in the Upper Reaches of the Yangtze River	JIANG Nan, ZHOU Ming-hua, LI Hong, <i>et al.</i> (4539)
Emission Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Typical Agricultural Small Watershed in Tuojiang River Basin	WANG Hong, XU Ya-ling, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (4547)
Assessment of Potential Risk of Diffuse Pollution in Haihe River Basin Based Using DPeRS Model	FENG Ai-ping, WANG Xue-lei, XU Yi, <i>et al.</i> (4555)
Impact of Spatial Heterogeneity of Precipitation on the Area Change in Critical Source Area of Non-point Sources Pollution	GAO Xiao-xi, ZUO De-peng, MA Guang-wen, <i>et al.</i> (4564)
Sedimentary Diatom Records Reveal the Succession of Ecosystem in Lake Xihu, Dali over the Past 50 Years	ZHANG Chen-xue, XU Min, DONG Yi-fan, <i>et al.</i> (4572)
Content and Distribution of Cadmium in Soil and Fluvial Sediments in the Sea-Land Interaction Zone	WANG Fang-ting, CHEN Zhi-hua, BAO Ke, <i>et al.</i> (4581)
Occurrence Characteristics and Quality Estimation of Microplastics in Drainage Ditches in Hetao Irrigation District of Inner Mongolia	WANG Zhi-chao, YANG Fan, YANG Wen-huan, <i>et al.</i> (4590)
Influence of Pervious/Impervious Pattern on Runoff and Pollution in Parcel-based Catchment	JIANG Zhi-hui, LIAO Yun-jie, XIE Wen-xia, <i>et al.</i> (4599)
Activating Efficiency of Iron-copper Bimetallic Organic Framework MIL-101 (Fe, Cu) Toward H ₂ O ₂ for Degradation of Dyes	LIANG He, LIU Rui-ping, AN Xiao-qiang, <i>et al.</i> (4607)
Synergistic Reaction Mechanism of Cu ⁰ @Fe ₃ O ₄ Activated PMS for Degradation of <i>p</i> -nitrophenol	SHI Qing-qing, PU Sheng-yan, YANG Xi (4615)
Kinetics and Mechanism of Sucralose Degradation in Water Using UV-activated Persulfate Process	YU Yun, LU Jin-xin, LÜ Zhen, <i>et al.</i> (4626)
Microbial Community Structure for Sewage Wastewater Treatment Plants in Winter	SHANG Yue-fei, WANG Shen, ZONG Ni, <i>et al.</i> (4636)
Microbial Community Analysis of Different DN and PN-ANAMMOX Coupling Modes for Mature Landfill Leachate Treatment	LU Ming-yu, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4644)
Analysis of Rapid Start-up and Mixed Nutritional Nitrogen Removal Performance of Complete Autotrophic Granular Sludge	QI Ze-kun, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4653)
Long-term Stability of Aerobic Granular Sludge Under Low Carbon to Nitrogen Ratio	YUAN Qiang-jun, ZHANG Hong-xing, CHEN Fang-yuan (4661)
Response of Bacterial and Fungal Communities to Chemical Fertilizer Reduction Combined with Organic Fertilizer and Straw in Fluvio-aquic Soil	WU Xian, WANG Rui, HU He, <i>et al.</i> (4669)
Characteristics of Soil Nutrients and Fungal Community Composition in Crop Rhizosphere Under Different Rotation Patterns	SUN Qian, WU Hong-liang, CHEN Fu, <i>et al.</i> (4682)
Effects of Short-term Application of Moutai-flavor Vinasse Biochar on Nitrogen Availability and Bacterial Community Structure Diversity in Yellow Soil of Guizhou Province	ZHANG Meng, LIU Yan-ling, WEI Quan-quan, <i>et al.</i> (4690)
Effects of Different Rotation Patterns of Oil-Rice on Methane and Nitrous Oxide Emissions in Rice Fields	CHEN You-de, ZHAO Yang, GAO Du-juan, <i>et al.</i> (4701)
<i>Bacillus amyloliquefaciens</i> Biofertilizer Mitigating Soil Ammonia Volatilization	YANG Ya-hong, XUE Li-xia, SUN Bo, <i>et al.</i> (4711)
Effects of Exogenous Phosphorus on Rice Growth and Cadmium Accumulation and Transportation Under Cadmium Stress	HUO Yang, QIU Yin-yan, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (4719)
Key Stage of As Accumulation in Rice Under As Stress at Different Growth Stages	DENG Peng-hui, CAI Ya-qin, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (4726)
Heavy Metal Contamination and Health Risk Assessment of Corn Grains from a Pb-Zn Mining Area	ZHOU Yan, WAN Jin-zhong, LI Qun, <i>et al.</i> (4733)
Polybrominated Diphenyl Ether in E-waste Dismantling Sites in Taizhou City, Zhejiang Province: Concentration, Distribution, and Migration Trend	WEI Bao-kai, LIU Chen, WANG Ying, <i>et al.</i> (4740)
Assessment and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils in Southern Youyang County, Chongqing	WANG Rui, DENG Hai, YAN Ming-shu, <i>et al.</i> (4749)
Ecological Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Livestock Manure and Vegetable Soil of Chongqing	PENG Qiu, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong (4757)