

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析	徐彬, 张泽锋, 李艳伟, 秦鑫, 缪青, 沈艳 (1911)
南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响	于兴娜, 马佳, 朱彬, 王红磊, 严殊祺, 夏航 (1919)
南京北郊冬季霾天 PM _{2.5} 水溶性离子的污染特征与消光作用研究	周瑶瑶, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 王荔 (1926)
京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系	李梦, 唐贵谦, 黄俊, 刘子锐, 安俊琳, 王跃思 (1935)
长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征	莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 邵敏, 勾斌 (1944)
贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析	朱兆洲, 李军, 王志如 (1952)
北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征	薛亦峰, 闫静, 田贺忠, 熊程程, 李敬东, 吴晓清, 王玮, 朱家昕 (1959)
北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征	胡月琪, 马召辉, 冯亚君, 王琛, 陈圆圆, 何明 (1966)
燃煤电厂湿烟卤降雨成因分析	欧阳丽华, 庄烨, 刘科伟, 陈振宇, 顾鹏 (1975)
Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究	谭增强, 牛国平, 陈晓文, 安振 (1983)
办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露	李岫雯, 曾辉, 倪宏刚 (1989)
森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳	黄柯, 刘刚, 周丽敏, 李久海, 徐慧, 吴丹, 洪蕾, 陈惠雨, 杨伟宗 (1998)
北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能	王兵, 王晓燕, 牛香, 张维康, 汪金松 (2005)
气相中乙酸乙酯光解的光子效率: 波长和催化剂的影响	方雪慧, 赵洁, 舒莉, 高永, 叶招莲 (2010)
长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析	刘洋洋, 沈芳, 李秀珍 (2019)
深圳近岸海域全氟化化合物的污染特征	刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 刘国卿, 王艳萍, 王鑫璇, 李静, 董炜华 (2028)
杭州西湖“香灰土”沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义	李静, 朱广伟, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军 (2038)
小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价	黄莹, 李永霞, 高甫威, 徐民民, 孙博, 王宁, 杨健 (2046)
调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应	万由鹏, 尹魁浩, 彭盛华 (2054)
三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系	张磊, 蔚建军, 付莉, 周川, Douglas G. Haffner (2061)
藻华聚集的环境效应: 对漂浮植物水葫芦光合作用的影响	包先明, 顾东祥, 吴婷婷, 石祖良, 刘国峰, 韩士群, 周庆 (2070)
巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究	李超, 王丹, 杨金燕, 王燕, 丁士明 (2077)
贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征	肖时珍, 蓝家程, 袁道先, 王云, 杨龙, 敖向红 (2085)
长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义	李广, 章新平, 张立峰, 王跃峰, 邓晓军, 杨柳, 雷超桂 (2094)
元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征	张小娟, 宋维峰, 吴锦奎, 王卓娟 (2102)
植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究	黄俊杰, 沈庆然, 李田 (2109)
Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究	丁春生, 马海龙, 傅洋平, 赵世督, 李东兵 (2116)
三维花状结构 α -FeOOH 协同 H ₂ O ₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠	许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 苑宝玲, 崔浩杰, 付明来 (2122)
UV/H ₂ O ₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素	冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 李华杰, 刘翔, 周方 (2129)
钼掺杂 TiO ₂ 光催化降解全氟辛酸	刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 李明洁, 陈颖, 王莉, 匡瑜, 张搏, 朱有慧 (2138)
低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7	吴朋, 吴军, 高士祥, 孙成, 蒋正方 (2147)
纳米 Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ 非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解	孙正男, 杨琦, 纪冬丽, 郑琳 (2154)
流变相法制备包覆型 CMC-Fe ⁰ 及降解水中 TCE 的研究	樊文井, 成岳, 余淑贞, 范小丰 (2161)
Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究	祁文智, 王凡, 王辉, 施钦, 逢磊, 卞兆勇 (2168)
锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制	肖少丹, 刘露, 姜理英, 陈建孟 (2175)
铅-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (2185)
聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附	张变变, 廖运文, 高和军, 王忠志, 帅超 (2195)
大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径	杨敏, 李亚明, 魏源送, 吕鑑, 郁达伟, 刘吉宝, 樊耀波 (2203)
污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究	孙衍卿, 孙震, 张景来 (2210)
不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征	张海芹, 王翻翻, 李月寒, 陈重军, 沈耀良 (2216)
基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素	贾瑞来, 魏源送, 刘吉宝 (2222)
蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究	雍佳君, 成小英 (2232)
不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析	王润芳, 王琴, 张红, 齐嵘 (2239)
石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应	王佳楠, 石妍云, 郑力燕, 王喆, 蔡章, 刘杰 (2245)
Shevanelia oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化	司友斌, 孙林, 王卉 (2252)
根表铁氧化物胶膜对水稻吸收诺氟沙星的影响	马微, 鲍艳宇 (2259)
不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响	禄兴丽, 廖允成 (2266)
城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化	李晓燕, 张舒婷 (2274)
中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染特征	李彬, 吴山, 梁金明, 梁文立, 陈桂贤, 李拥军, 杨国义 (2283)
经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟	张云惠, 刘伟健, 程芳芳, 熊冠男, 杨笑寒, 王歆, 陶澍, 邢宝山, 刘文新 (2292)
生物炭输入对土壤本底有机碳矿化的影响	陈威, 胡学玉, 陆海楠 (2300)
改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用	曾炜铨, 宋波, 袁立竹, 黄宇妃, 伏凤艳 (2306)
蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制	曾燕君, 周志军, 赵秋香 (2314)
焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价	杨阳, 蔡怡敏, 白艳莹, 陈卫平, 杨秀超 (2320)
《环境科学》征订启事 (1965) 《环境科学》征稿简则 (2115) 信息 (1925, 2076, 2084, 2146)	

北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征

胡月琪, 马召辉, 冯亚君, 王琛, 陈圆圆, 何明

(北京市环境保护监测中心, 北京 100048)

摘要: 选择北京市典型烟气脱硫除尘净化工艺的燃煤锅炉, 分析和评估了其烟气中水溶性离子的排放水平、排放特征及其影响因素。北京市燃煤锅炉水溶性离子平均基准排放质量浓度最高 $51.240 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 最低 $7.186 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 且水溶性离子排放水平与烟气含湿量无关。 SO_4^{2-} 作为脱硫反应的特征产物是北京市燃煤锅炉烟气排放共有的主要特征离子, 其排放量占离子排放总量的 $63.8\% \sim 81.0\%$; F^- 是燃煤电厂烟气排放的又一特征离子, 其排放量占离子排放总量的 $22.2\% \sim 32.5\%$ 。烟气净化工艺对水溶性离子的排放水平和特征有显著影响, Na^+ 是添加脱硫剂 NaOH 的特征离子; NH_4^+ 和 NO_3^- 是脱硫剂 NH_4HCO_3 的特征离子, Mg^{2+} 是作为 MgO 脱硫剂的特征离子, 但脱硫剂 CaO/CaCO_3 未增加 Ca^{2+} 的排放。燃煤电厂锅炉烟气中排放的 NH_4^+ 和 NO_3^- 显著低于其他工业与供暖锅炉。烟温对水溶性离子的形态分布有显著影响, 水溶性离子在烟温高时以超细模态存在而不易被滤膜捕集。

关键词: 燃煤锅炉; 水溶性离子; 烟气排放; 特征; 北京

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-1966-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.06.008

Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing

HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, WANG Chen, CHEN Yuan-yuan, HE Ming

(Beijing Municipal Environmental Protection Monitoring Center, Beijing 100048, China)

Abstract: Selecting coal fired boilers with typical flue gas desulfurization and dust extraction systems in Beijing as the study objects, the issues and characteristics of the water-soluble ions in fumes of coal fired boilers and their influence factors were analyzed and evaluated. The maximum mass concentration of total water-soluble ions in fumes of coal fired boilers in Beijing was $51.240 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ in the benchmark fume oxygen content, the minimum was $7.186 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, and the issues of the water-soluble ions were uncorrelated with the fume moisture content. SO_4^{2-} was the primary characteristic water-soluble ion for desulfurization reaction, and the rate of contribution of SO_4^{2-} in total water-soluble ions ranged from 63.8% to 81.0% . F^- was another characteristic water-soluble ion in fumes of thermal power plant, and the rate of contribution of F^- in total water-soluble ions ranged from 22.2% to 32.5% . The fume purification technologies significantly influenced the issues and the emission characteristics of water-soluble ions in fumes of coal fired boilers. Na^+ was a characteristic water-soluble ion for the desulfurizer NaOH , NH_4^+ and NO_3^- were characteristic for the desulfurizer NH_4HCO_3 , and Mg^{2+} was characteristic for the desulfurizer MgO , but the Ca^{2+} emission was not increased by addition of the desulfurizer CaO or CaCO_3 . The concentrations of NH_4^+ and NO_3^- in fumes of thermal power plant were lower than those in fumes of industrial or heating coal fired boilers. The form of water-soluble ions was significantly correlated with fume temperature. The most water-soluble ions were in superfine state at higher fume temperature and were not easily captured by the filter membrane.

Key words: coal fired boiler; water-soluble ions; fume emission; characteristic; Beijing

2012年以来,北京市以细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 为首要污染物的大气复合型污染形势日趋严峻,尤其秋冬季频繁出现区域性灰霾天气,甚至数次出现持续时间长达10余天的灰霾天,给广大民众的生活和健康带来了较大的不利影响,从而引起了社会各界的广泛关注。研究表明,细颗粒物因其较小的粒径和在空气中较长的停留时间以及易随呼吸而进入人的血液循环,给人类身体健康带来巨大的危害和致病风险^[1-8];细颗粒物也因其重要组成部分水溶性离子的吸湿性而易增加大气散射、降低大气能见度等对气候造成显著影响^[9-15]。目前,有不少研究报道了北京市^[16-19]、南京市^[20-21]、重庆市^[22]、西安

市^[23]、广州市^[24]等地不同季节大气环境中不同粒径颗粒物中水溶性离子组分特征的研究成果;郭兴明等^[25]研究了大容量燃煤电站锅炉不同燃烧方式下水溶性离子排放特征;也有文献给出了模拟不同农作物秸秆露天焚烧烟尘中水溶性离子的排放因子^[26],但鲜有固定燃烧源不同烟气净化工艺条件下排放的颗粒物中水溶性离子组分研究的相关报道,因此针对大气环境细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 和气溶胶前体物重要来源的燃烧源,开展其废气排放中水溶性离子

收稿日期: 2014-12-08; 修订日期: 2015-01-19

作者简介: 胡月琪(1971~),男,主要研究方向为环境与污染源监测, E-mail: huyueqi@bjmemc.com.cn

组分的研究,对于大气环境细颗粒物中水溶性离子组分的来源解析和对燃烧源烟气脱硫除尘治理效果评估与选型提供相关技术支持具有重要的现实意义.

本研究利用自行建立的固定燃烧源颗粒物与水溶性离子采样系统,选取北京市典型烟气脱硫除尘净化工艺的燃煤锅炉,对其排放的水溶性离子进行测定,分析和评估了不同烟气净化工艺燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放水平、排放特征及其影响因素,以期为识别大气细颗粒物中水溶性离子来源及评估燃煤锅炉烟气净化工艺治理效果提供技术支持和参考基础.

1 材料与方法

1.1 研究对象的选择

北京市燃煤锅炉烟气脱硫主要采用湿法脱硫,

同时辅以布袋除尘、静电除尘等独立除尘设施或湿法脱硫除尘一体净化工艺.通过调查和分析 17 家北京市燃煤锅炉使用单位,其烟气湿法脱硫工艺中 5 家采用氢氧化钠法、6 家采用氧化钙法或石灰石/石灰-石膏法、4 家采用氧化镁法、1 家采用氢氧化钠 + 碳酸氢铵法、1 家采用有机催化烟气综合处理系统.

表 1 列示了作为研究对象的北京市 4 家燃煤锅炉使用单位的污染源信息,这些燃煤锅炉既有大容量燃煤电站锅炉,也有中小吨位工业与供暖锅炉;既包含了北京市目前使用的典型烟气湿法脱硫净化工艺,也涵盖了目前使用的所有脱硫剂类型.

1.2 采样方法

为了采集有代表性的有效样品,研究工作按照国标 GB/T 16157-1996 采集颗粒物的技术要求^[27]为基础,结合 EPA Method 202 采集可凝聚颗粒物的

表 1 燃煤锅炉单位锅炉与脱硫系统信息表

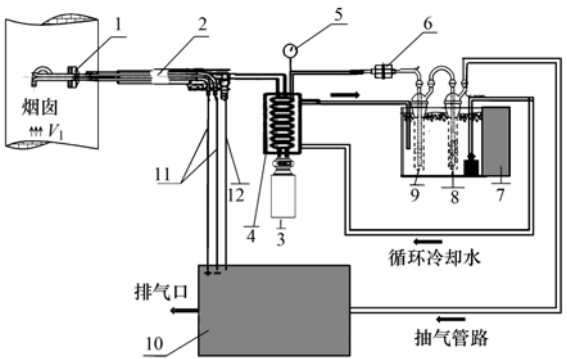
Table 1 Information form on operational parameters of coal fired boilers and desulfurization systems

序号	燃煤锅炉单位	锅炉型号	锅炉蒸发量 /t·h ⁻¹	脱硫设施	脱硫剂
1	燃煤电厂 A	HG670/140-13	670	低氮燃烧 + SCR 脱硝 + 静电除尘 + 布袋除尘 + 石灰石/石灰-石膏湿法脱硫	CaO/石灰石
2	供热厂 1	DZL40-1.6-A II	40	湿法脱硫除尘一体净化工艺	NaOH
3	供热厂 2	DZL64-1.6/130/70-A II	90	布袋除尘 + 湿法脱硫装置	MgO
4	工业企业 B	SHL20-1.25-A II	20	湿法脱硫除尘一体净化工艺	NaOH + NH ₄ HCO ₃ (1:4)

方法原理^[28],设计建立了如图 1 所示的固定燃烧源烟气颗粒物与水溶性离子监测采样系统.在直接捕集烟气中一次可过滤颗粒物(FPM)的同时,采集过滤膜后粒径 <0.3 μm 的超细模态颗粒物^[29],即可凝聚颗粒物的监测采样.

采样系统以意大利 TECORA 公司根据 EN1948 与 EPA Method 23 建立的二噁英采样系统为基础,辅以青岛市崂山应用技术研究所的 3012 型平行测速烟尘测试仪及其他相关辅助部件组成.采样系统首先利用等速采样原理,烟气在抽气泵的作用下在烟道内通过滤膜捕集一次可过滤颗粒物(FPM),通过滤膜的烟气通过加热至 120℃ 的采样枪后,进入一个烟气冷凝器快速冷却,此时烟气中无机或有机蒸气冷凝并通过均相成核或异相凝结,形成大量的微细颗粒物^[30].烟气冷凝过程中产生的冷凝水用收集瓶收集并监测烟气冷凝器出口烟温,产生的可过滤的可凝聚颗粒物(CPM-F)通过滤膜捕集装置捕集,最后烟气经低温冰水浴中的超纯水吸收液和干燥器后进入抽气泵,然后排出.

为保证可凝聚颗粒物的反应时间,采样时应选



1. FPM 滤膜采样夹; 2. 加热采样枪; 3. 冷凝水收集瓶; 4. 烟气冷凝器; 5. 热电偶温度计; 6. CPM-F 滤膜采样夹; 7. 水浴温控与冷凝器循环水动力装置; 8. 烟气干燥管; 9. 超纯水吸收瓶; 10. 平行测速烟尘采样控制系统与烟气抽气装置; 11. S 型皮托管动静压连接管; 12. 采样枪加热电缆

图 1 固定燃烧源烟气颗粒物与水溶性离子监测采样系统示意
Fig. 1 Flow chart of monitoring and sampling system on PM and the water-soluble ions in fumes of fixed burning source

择合适的采样嘴,以控制采样流量范围在 10 ~ 25 L·min⁻¹.采样测试期间,燃煤锅炉的运行负荷、燃烧状态及烟气净化系统运行应保持稳定,同时用德国 TESTO 公司的 Testo350 便携式烟气分析仪测试

采样期间的气态污染物排放浓度和烟温。

现场采集的每组样品包括 FPM 滤膜、收集的冷凝水、CPM-F 滤膜和超纯水吸收液 4 个待分析样品,每组样品采样时间为 60~90 min,各燃煤锅炉采集的样品数量分别为:供热厂 1 为 3 组,供热厂 2 为 5 组,燃煤电厂 A 和工业企业 B 为 6 组。

1.3 样品的分析与处理

采样时使用的滤膜为直径 47 mm 的进口 Whatman 石英膜,采样和实验分析所用的超纯水为电导率 $<0.5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 并经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后的二次去离子水。

每组样品采样结束后,将滤膜尘面对折,然后放入干净的膜盒内,并用盒盖密封和粘贴标签。装有采样膜的膜盒与冷凝水和超纯水吸收液必须放置于低温洁净的冷藏箱中,并尽快送回实验室进行分析。

采样后的 FPM 滤膜、CPM-F 滤膜剪碎后分别放入超纯水中超声提取 30 min,并将超声提取得到的水溶液用 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后定容至 50 mL,然后对溶液进行离子分析。收集到的冷凝水应先称重后,再同超纯水吸收液分别精确定容后进行离子分析。

分析的水溶性离子组分包括 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 F^- 等 9 种,离子分析使用的离子色谱仪为美国 Dionex 公司的 Dionex-ICS-2000 和 Dionex-ICS-3000,分别分析水溶性阳离子和水溶性阴离子。称重使用的分析天平为瑞士梅特勒公司的 MX5 型十万分之一电子天平。

1.4 有关计算

研究中涉及的主要计算公式如下。

(1) 锅炉排气中各水溶性离子的实测排放质量浓度计算公式为:

$$\rho_i = G_i/V_{\text{nd}} \times 10^6$$

式中, ρ_i 为标准状态下水溶性离子 i 的实测排放质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$; G_i 为水溶性离子 i 的质量, g; V_{nd} 为标准状态下干采气体积, L。

(2) 锅炉排气中各水溶性离子的基准排放质量浓度计算公式为^[31,32]:

$$\rho'_i = \rho_i \times [21 - \varphi(\text{O}_2)]/[21 - \varphi'(\text{O}_2)]$$

式中, ρ'_i 为标准状态下水溶性离子 i 的基准排放质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\varphi'(\text{O}_2)$ 、 $\varphi(\text{O}_2)$ 分别为实测氧含量(体积分数)与基准氧含量, %。

(3) 按冷凝法计算锅炉排气中的含湿量公式为:

$$X_{\text{sw}} = \frac{1.24G_w + (P_v \times V_{\text{nd}})/(B_a + P_r)}{1.24G_w + V_{\text{nd}}} \times 100$$

式中, X_{sw} 为锅炉排气中的含湿量(水分含量体积分数), %; B_a 为大气压, kPa; G_w 为收集的冷凝水质量, g; P_r 为流量计前气体压力, kPa; P_v 为冷凝器出口的饱和水蒸气压力, kPa。

1.5 数据质量保证

为了保证监测结果的准确可靠,每次采样时,采样系统应先进行气密性检查,合格后方可开始采样。空白滤膜和空白超纯水均应带到采样现场,回到实验室后,对空白滤膜和空白超纯水进行相同的处理过程和分析过程,并分别用空白滤膜和空白超纯水的分析数据对采样膜和超纯水吸收液的分析结果进行校正。

2 结果与分析

2.1 燃煤锅炉水溶性离子排放水平

各燃煤锅炉烟气中排放的水溶性离子质量浓度情况见表 2。从中可看出,燃煤电厂 A 总水溶性离子的排放水平最低,实测排放质量浓度范围为 $5.431 \sim 8.410 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均为 $6.787 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 折算为基准氧含量时的平均基准排放质量浓度为 $7.186 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$; 其次是供热厂 2, 实测排放质量浓度范围为 $7.241 \sim 15.063 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均为 $11.262 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均基准排放质量浓度为 $9.982 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$; 供热厂 1 和工业企业 B 总水溶性离子的实测排放水平相当, 平均实测排放质量浓度分别为 $33.722 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $32.215 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 但因工业企业 B 烟气氧含量高, 其基准排放质量浓度为 $51.240 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。水溶性离子的基准排放质量浓度与烟气氧含量直接相关, 而烟气氧含量由锅炉的燃烧负荷、燃烧方式、配风调节及工人的技术水平等多种因素决定。本研究采样在供暖季进行, 锅炉负荷均较高, 在 70%~95% 之间。按基准排放质量浓度分析, 供热厂 1、供热厂 2 和工业企业 B 总水溶性离子的排放水平分别是燃煤电厂 A 的 3.5、1.4 和 7.1 倍。

2.2 燃煤锅炉水溶性离子排放特征

图 2 给出了各燃煤锅炉烟气中水溶性离子组分的组成特征, 从中可看出: 燃煤电厂 A 排放的水溶性离子主要特征组分为 SO_4^{2-} 和 F^- , 其实测排放质量浓度平均值分别为 $4.413 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.913 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 排放量占 9 种水溶性离子组分排放总量之和的质量分数分别为 57.1%~73.2% 和 22.2%~32.5%, 平均分别为 63.8% 和 29.0%。而其余离子

表 2 烟气中水溶性离子的质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
Table 2 Mass concentrations of the water-soluble ions in fumes of coal fired boilers/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	燃煤电厂 A			供热厂 1		
	范围	平均值	基准排放质量浓度	范围	平均值	基准排放质量浓度
F^-	1.758 ~ 2.117	1.913 ± 0.185	2.027	0.337 ~ 0.766	0.546 ± 0.215	0.412
Cl^-	0.185 ~ 0.211	0.184 ± 0.028	0.195	0.512 ~ 0.889	0.738 ± 0.203	0.556
NO_3^-	0.043 ~ 0.057	0.045 ± 0.009	0.048	0.608 ~ 1.014	0.817 ± 0.203	0.616
SO_4^{2-}	3.104 ~ 6.154	4.413 ± 1.571	4.672	24.074 ~ 33.490	27.287 ± 5.373	20.573
Na^+	0.015 ~ 0.030	0.023 ± 0.007	0.024	1.668 ~ 2.252	1.904 ± 0.308	1.435
NH_4^+	0.062 ~ 0.080	0.073 ± 0.010	0.077	0.170 ~ 1.665	0.881 ± 0.750	0.664
K^+	0.007 ~ 0.025	0.015 ± 0.009	0.016	0.664 ~ 0.898	0.779 ± 0.117	0.588
Mg^{2+}	0.024 ~ 0.034	0.028 ± 0.005	0.030	0.089 ~ 0.120	0.101 ± 0.016	0.076
Ca^{2+}	0.060 ~ 0.135	0.094 ± 0.038	0.099	0.577 ~ 0.780	0.669 ± 0.103	0.504
离子总量	5.431 ~ 8.410	6.787 ± 1.507	7.186	29.157 ~ 41.687	33.722 ± 6.923	25.425

项目	供热厂 2			工业企业 B		
	范围	平均值	基准排放质量浓度	范围	平均值	基准排放质量浓度
F^-	0.102 ~ 0.158	0.129 ± 0.022	0.114	0.076 ~ 0.128	0.100 ± 0.019	0.159
Cl^-	0.123 ~ 1.292	0.407 ± 0.506	0.361	0.150 ~ 4.703	0.971 ± 1.829	1.544
NO_3^-	0.624 ~ 1.560	0.986 ± 0.406	0.874	1.761 ~ 2.532	2.062 ± 0.302	3.280
SO_4^{2-}	5.316 ~ 10.348	8.203 ± 2.051	7.271	17.654 ~ 30.410	24.055 ± 4.346	38.276
Na^+	0.127 ~ 0.806	0.317 ± 0.277	0.281	1.949 ~ 4.572	3.498 ± 0.962	5.563
NH_4^+	0.578 ~ 0.874	0.725 ± 0.137	0.643	0.387 ~ 1.498	0.810 ± 0.370	1.288
K^+	0.061 ~ 0.290	0.122 ± 0.096	0.108	0.246 ~ 0.517	0.411 ± 0.115	0.653
Mg^{2+}	0.044 ~ 0.828	0.294 ± 0.335	0.261	0.029 ~ 0.169	0.062 ± 0.054	0.099
Ca^{2+}	0.060 ~ 0.111	0.078 ± 0.023	0.070	0.131 ~ 0.423	0.237 ± 0.115	0.377
离子总量	7.241 ~ 15.063	11.262 ± 3.159	9.982	22.496 ~ 39.117	32.215 ± 5.764	51.240

组分排放水平占离子排放总量的比例均在 0.2% ~ 2.9% 之间,占离子排放总量的质量分数之和仅为 7.2%。

供热厂 1 排放的水溶性离子主要特征组分为 SO_4^{2-} 和 Na^+ ,其实测排放质量浓度平均值依次为 $27.287 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.904 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,占离子排放总量的质量分数分别为 81.0% 和 5.7%。其余离子组分排放水平占离子排放总量的 0.3% ~ 2.5% 左右,其余离子组分排放量之和占离子排放总量的质量分数为 13.3%。

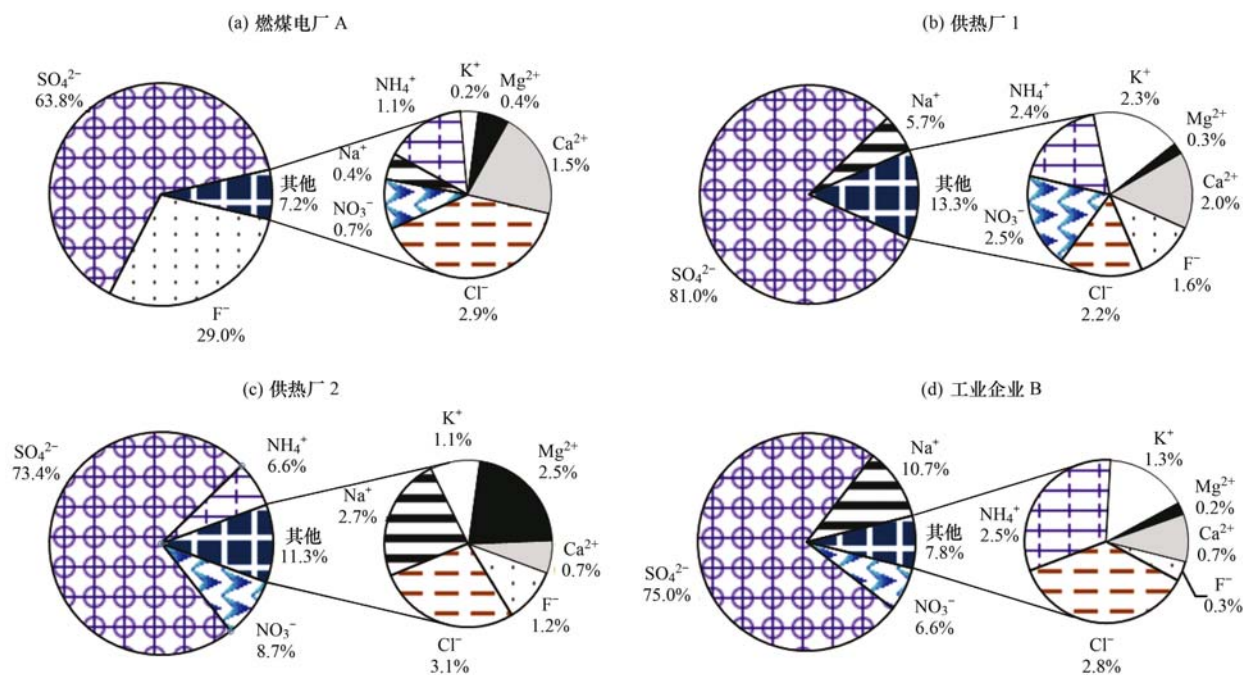


图 2 各燃煤锅炉烟气中水溶性离子的组成特征
Fig. 2 Mass proportions of the water-soluble ions in fumes of coal fired boilers

供热厂 2 排放的水溶性离子主要组分为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ , 其实测排放质量浓度平均值依次为 8.203 、 0.986 和 $0.725 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占离子排放总量的 73.4% 、 8.7% 和 6.6% . 其余离子组分排放水平占离子排放总量的比例多分布在 $0.7\% \sim 3.1\%$ 之间, 占离子排放总量的质量分数之和为 11.3% .

工业企业 B 排放的水溶性离子中 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 NO_3^- 是其主要离子, 其实测排放质量浓度平均值依次为 24.055 、 3.498 和 $2.062 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占离子排放总量的 75.0% 、 10.7% 和 6.6% . 其余离子组分排放水平占离子排放总量的比例则分布在 $0.2\% \sim 2.8\%$ 之间, 占离子排放总量的质量分数之和为 7.8% .

2.3 燃煤锅炉水溶性离子形态分布

燃煤锅炉烟气中总水溶性离子在样品中的分布与烟温的关系如图 3. 结果表明: 燃煤电厂 A 水溶性离子主要富集在冷凝水和超纯水吸收液中, 平均实测排放质量浓度分别为 $2.864 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $3.386 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 各占离子排放总量的 43.6% 和 48.0% ; 供热厂 1、供热厂 2 和工业企业 B 排放的水溶性离子则主要富集在 FPM 膜上, 其平均实测排放质量浓度分别为 23.314 、 6.921 和 $20.550 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占各燃煤锅炉离子排放总量的 68.4% 、 61.2% 和 62.9% ; 而燃煤电厂 A 在 FPM 膜上的水溶性离子平均实测排放质量浓度为 $0.517 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 仅占其离子排放总量的 8.1% .

由于采集可过滤颗粒物是在烟道内进行的, 燃煤电厂 A 烟气脱硫后利用部分高温原烟气通过热交换对烟气进行再升温, 以避免低温水汽在烟道内冷凝而腐蚀烟道和设备, 其排气烟温达 88°C , 比供热厂和工业企业锅炉排放烟温高 $35 \sim 50^\circ\text{C}$. 透过 FPM 滤膜后的颗粒物均为粒径 $< 0.3 \mu\text{m}$ 的超细模态的可凝聚颗粒物, 其中的水溶性离子包括冷凝水、CPM-F 滤膜、超纯水吸收液中的水溶性离子. 研究表明: 烟温对水溶性离子的形态分布有显著影响. 烟温较高的燃煤电厂 A, 水溶性离子仅有 8.1% 被 FPM 滤膜捕集, 而 91.9% 的水溶性离子组分则以超细模态形式存在; 供热厂 1、供热厂 2 和工业企业 B 烟温分别为 40 、 52 和 43°C , 其烟气中分别有 31.6% 、 38.8% 和 37.1% 的水溶性离子以超细模态形式存在.

研究表明, 烟气冷却后在 CPM-F 滤膜上拦截的水溶性离子实测排放质量浓度为 $0.020 \sim 0.483 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 仅占水溶性离子排放总量的 $0.1\% \sim$

3.9% .

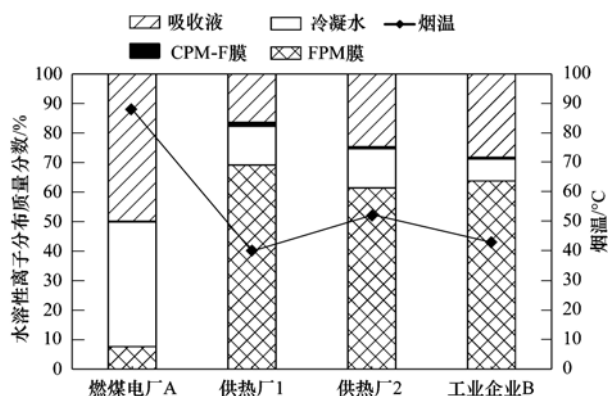


图3 烟温与水溶性离子分布的相关关系

Fig. 3 Correlation between fume temperature and the total water-soluble ionic distribution

3 讨论

3.1 燃煤锅炉水溶性离子排放水平影响分析

图4列出了各燃煤锅炉烟气中水溶性离子基准排放质量浓度与烟气含湿量的相关性. 从中可看出: 北京市燃煤锅炉烟气含湿量在 $7.4\% \sim 9.6\%$ 之间, 烟气中水溶性离子的排放水平与烟气含湿量之间无显著相关性.

燃煤电厂 A 和供热厂 2 燃煤锅炉烟气中总水溶性离子的基准排放质量浓度明显低于供热厂 1 和工业企业 B. 工业企业 B 采用碳酸氢铵 + 氢氧化钠 (4:1) 作为脱硫剂的水膜湿法脱硫除尘一体工艺, 其 SO_4^{2-} 平均基准排放质量浓度为 $38.276 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 是采用 NaOH 水膜湿法脱硫除尘一体工艺的供热厂 1 排放水平的 1.9 倍, 是燃煤电厂 A 排放水平的 8.2 倍, 是供热厂 2 排放的 5.3 倍. 分析表明: 燃煤电厂 A 和供热厂 2 在烟气湿法脱硫装置前均安装有独立的布袋除尘装置, 而供热厂 1 和工业企业 B 采用湿法脱硫除尘一体净化工艺, 在脱硫段入口烟尘未经处理, 高浓度烟尘对烟气净化系统的脱硫除尘效率均产生明显影响; 且燃煤电厂 A、供热厂 2 采用的脱硫剂为石灰石/石灰或 MgO , 其最终脱硫产物 CaSO_4 或 MgSO_4 在水中的溶解度低, 沉淀的固体脱硫产物通过除雾器时易被阻截而不随水带出, 并通过压滤、脱水等方式得以及时清除, 使脱硫循环水较少含有 SO_4^{2-} 等水溶性离子; 而供热厂 1 和工业企业 B 使用的脱硫剂为 NaOH 或 $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ (1:4), 其生成的脱硫产物极易溶于水, 脱硫循环水富含大量水溶性离子, 并易被烟气带出. 可见独立的布袋除尘 + Ca、Mg 法脱硫比水膜湿法脱硫除尘一体净化工艺降低水溶性离子排放效果显著.

供热厂 2 采用布袋除尘 + MgO 湿法脱硫,其水溶性离子排放水平高于燃煤电厂 A。燃煤电厂 A 采用石灰石/石灰-石膏法脱硫,一方面脱硫产物 CaSO_4 水中溶解度低于供热厂 2 的脱硫产物 MgSO_4 ,另一方面其脱硫浆液通过旋流浓缩与真空脱水方式去除时^[33],水分被“蒸出”,而水溶性离子和其他可溶性物质易被脱硫产物-石膏裹挟而一并去除,使随烟气排放的水汽中水溶性离子显著减少;而供热厂 2 脱硫产物通过压滤去除,水溶性离子和其他可溶性物质易同脱硫循环水一同滤过。表 2 中除 F^- 以外燃煤电厂 A 与供热厂 2 烟气中其他各水溶性离子的排放水平差异可进一步提供佐证。

可见燃煤锅炉烟气中水溶性离子的排放水平与烟气含湿量无显著相关性,而与烟气脱硫除尘净化工艺和脱硫产物的溶解度及其脱除方式密切相关。

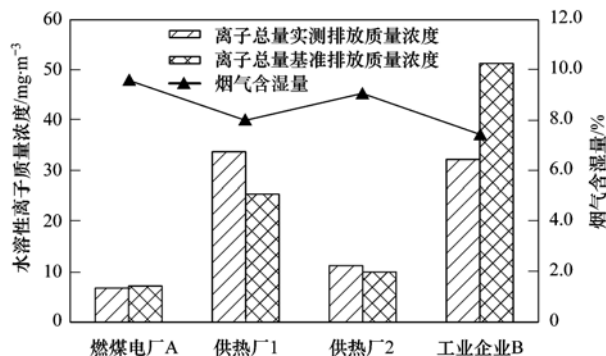


图 4 各燃煤锅炉烟气含湿量与水溶性离子质量浓度的相关关系

Fig. 4 Correlation between smoke moisture content and mass concentrations of water-soluble ions

3.2 烟温对各水溶性离子形态分布的影响分析

燃煤锅炉水溶性离子组分在样品不同部分的富集度,即各水溶性离子组分在样品不同部分的质量占该组分排放总量的质量分数见图 5。结果表明:燃煤电厂 A 烟气中排放的 F^- 离子和 Cl^- 离子主要在冷凝水中富集,分别占 F^- 和 Cl^- 离子排放总量的 98.7% ~ 99.2% 和 86.8% ~ 98.3%,这说明 F^- 和 Cl^- 在电厂烟气中,由于烟温较高,主要以气态形式存在,不易在 FPM 滤膜上富集,通过冷凝后大部分溶于水而被吸收。而在工业与供热锅炉烟气中 F^- 在冷凝水和 FPM 滤膜上均有一定比例存在,可见随着烟温的降低 F^- 由气态为主明显转为尘态共存在,而分布在 CPM-F 滤膜和吸收液中则较少。 Cl^- 在工业与供热锅炉中则较多分布在可过滤颗粒物和吸收液中。

研究发现 NO_3^- 较少在 FPM 膜和 CPM-F 膜样

品中富集,仅占 NO_3^- 离子排放总量的 1.02% ~ 10.84%。一般认为硝酸盐对温度较为敏感,在温度 $>10^\circ\text{C}$ 时,硝酸盐就会挥发,这与有关文献的结论一致。在燃煤电厂 A 烟气排放中, NO_3^- 主要存在于冷凝水中,占 NO_3^- 离子总量的 75.0% ~ 92.1%,而工业与供热燃煤锅炉烟气中 NO_3^- 主要分布在冷凝水和吸收液中,分别占 NO_3^- 离子总量的 36.1% ~ 51.0% 和 43.5% ~ 76.9%,且其烟气中 NO_3^- 排放浓度明显高于燃煤电厂,是燃煤电厂的 12.8 ~ 68.3 倍。

NH_4^+ 受烟温影响较小,主要富集在 FPM 膜上,其在 FPM 膜上的质量占 NH_4^+ 离子排放总量:燃煤电厂 A 为 77.3%,供热厂 1 为 84.1%,供热厂 2 为 87.8%,工业企业 B 为 53.6%。其次富集在冷凝水中,其质量分数为 5.4% ~ 24.6%。

SO_4^{2-} 是燃煤锅炉烟气脱硫产生的主要离子,燃煤电厂 A 排放的 SO_4^{2-} 主要分布吸收液中,占 SO_4^{2-} 排放总量的 60.2% ~ 83.2%,其次为冷凝水和可过滤颗粒物中。工业与供热燃煤锅炉烟气中排放的 SO_4^{2-} 则主要分布在可过滤颗粒物中,平均占 SO_4^{2-} 排放总量的 62.3% ~ 68.6%,其次为吸收液、冷凝水,在 CPM-F 膜上则较少富集。

供热厂 1、供热厂 2 和工业企业 B 排放的水溶性离子 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 主要分布在可过滤颗粒物上,分别占各离子总量的 88.8% ~ 96.4%、83.2% ~ 98.5%、68.2% ~ 85.3% 和 21.1% ~ 94.5%。燃煤电厂 A 排放的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在可过滤颗粒物、冷凝水和吸收液中存在,所占比例均在 20% ~ 40% 左右。

不同水溶性离子组分在样品中分布状态的分析进一步表明,随着烟气排放温度的降低大部分水溶性离子不同程度地由气态向颗粒物凝聚富集,但 NH_4^+ 受烟温影响较小,主要富集在 FPM 膜上; NO_3^- 则不易凝结,主要以气态形式存在。

3.3 烟气净化工艺对燃煤锅炉水溶性离子排放特征的影响

燃煤锅炉烟气中水溶性离子组分的基准排放质量浓度对比见图 6,结果表明:燃煤电厂 A 采用 SCR 脱硝 + 静电除尘 + 布袋除尘 + 石灰石/石灰-石膏湿法脱硫,除尘脱硫脱硝效果非常显著,烟气排放较为洁净,离子排放总量明显低于工业与供暖锅炉,但其烟气中 F^- 的基准排放质量浓度平均为 $2.027 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,是供热厂 1 排放的 4.9 倍,是供热厂 2 排放

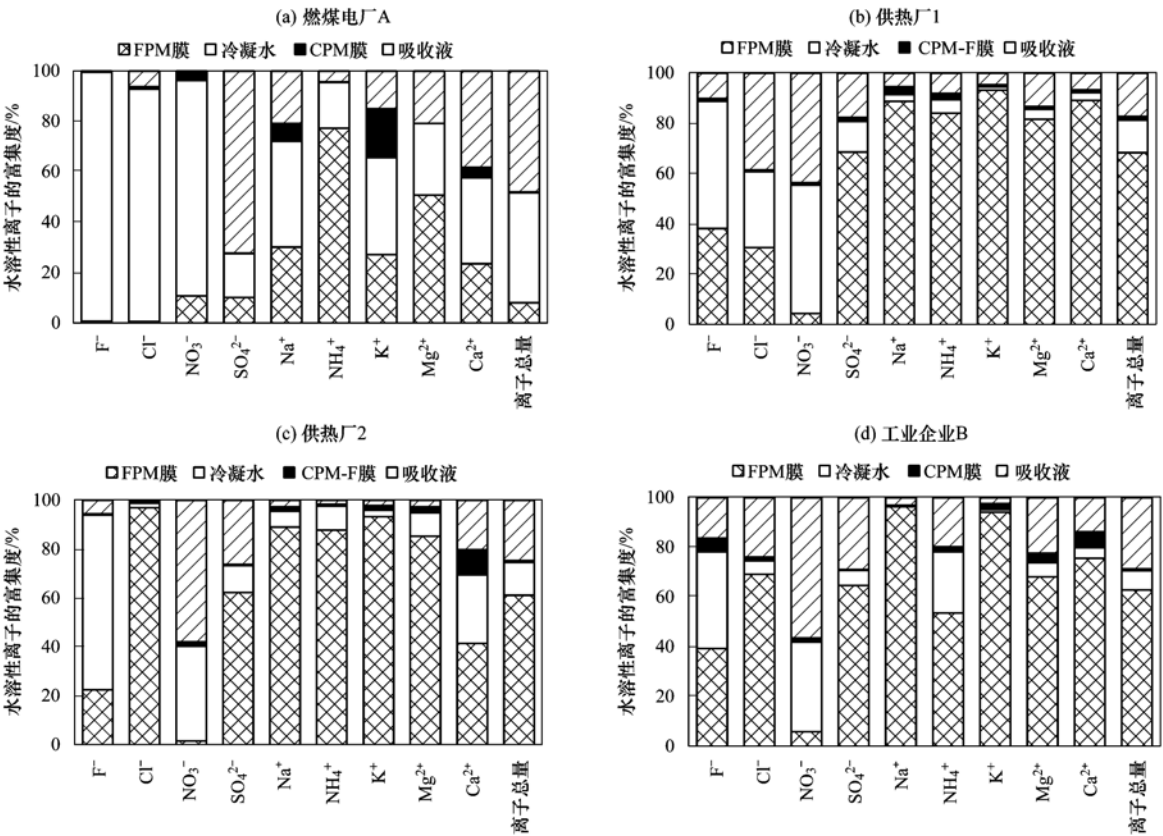


图 5 各燃煤锅炉水溶性离子在样品中的富集度

Fig. 5 Enrichment of the water-soluble ions in different coal fired boilers

的 17.8 倍,是工业企业 B 排放的 12.8 倍。Ca²⁺ 的基准排放质量浓度与供热厂 2 接近,其平均基准排放质量浓度分别为 0.099 mg·m⁻³ 和 0.070 mg·m⁻³,而供热厂 1 是燃煤电厂 A 的 5.1 倍,工业企业 B 是燃煤电厂 A 的 3.8 倍,可见燃煤电厂 A 并未因脱硫剂石灰石/石灰的添加而增加 Ca²⁺ 的排放。

工业企业 B 烟气中 Na⁺ 的平均基准排放质量浓度为 5.563 mg·m⁻³,是燃煤电厂 A 的 231.8 倍,是供热厂 1 的 3.9 倍,是供热厂 2 的 19.8 倍,可见

脱硫剂 NaOH 的添加显著增加了 Na⁺ 的排放水平。供热厂 2 由于使用含 MgO 脱硫剂,其烟气排放中 Mg²⁺ 的平均基准排放质量浓度为 0.261 mg·m⁻³,是燃煤电厂 A 排放的 8.7 倍,是供热厂 1 排放的 3.4 倍,是工业企业 B 排放的 2.6 倍,因此 Mg²⁺ 是作为 MgO 脱硫剂烟气排放的特征离子。

供热厂 1 和供热厂 2 烟气中 NH₄⁺ 的平均基准排放质量浓度比较接近,分别为 0.664 和 0.643 mg·m⁻³,而工业企业 B 排放的 NH₄⁺ 平均基准排放

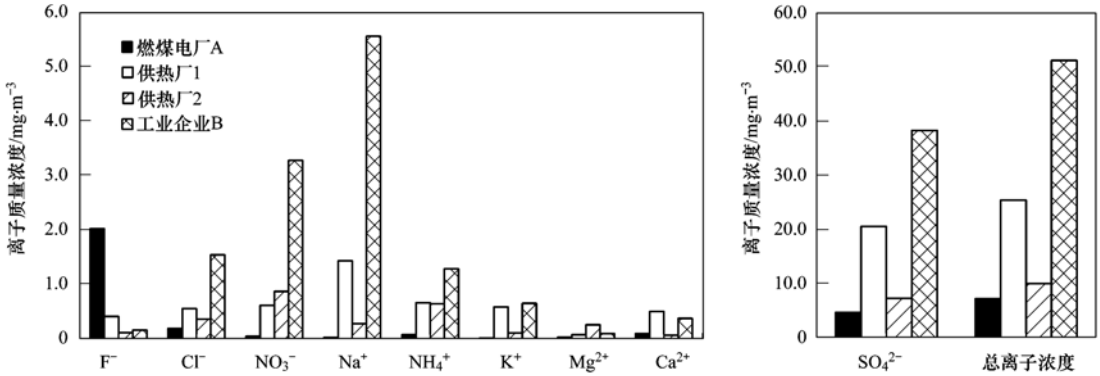


图 6 燃煤锅炉烟气中水溶性离子的质量浓度

Fig. 6 Mass concentrations of the water-soluble ions in fumes of coal fired boilers

质量浓度是供热厂 1 和供热厂 2 的 2 倍,是燃煤电厂 A 排放的 16.7 倍。工业企业 B 烟气中 NO_3^- 的平均基准排放质量浓度为 $3.280 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,是燃煤电厂 A 排放的 68.3 倍,是供热厂 1 排放的 5.3 倍,是供热厂 2 排放的 3.8 倍。可见 NH_4^+ 和 NO_3^- 均是添加碳酸氢铵脱硫剂烟气排放的特征离子。

燃煤电厂 A 烟气中排放的 NH_4^+ 和 NO_3^- 显著低于其他工业与供暖锅炉,平均基准排放质量浓度相差数十倍,这与燃煤电厂 A 锅炉采用低氮燃烧技术以及烟气脱销与脱硫除尘净化处理工艺密切相关。

在郭兴明等^[25]的研究中,大容量燃煤电站锅炉排放的水溶性离子在细模态中所占份额达 82%,水溶性离子以 Ca^{2+} 为主要离子,排放质量浓度为 $1.75 \sim 6.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,占水溶性离子总量的 38% ~ 49%; SO_4^{2-} 为又一主要离子,排放质量浓度为 $1.25 \sim 5.2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,占水溶性离子总量的 30% ~ 35%。由于研究目的、监测点位、烟气净化状况、监测采样条件等的差异,本研究燃煤锅炉排放的水溶性离子在细模态中所占的份额与烟气温度密切相关,且该份额和 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 的排放质量浓度及其占水溶性离子总量的质量分数均与文献结果有较大差别。

4 结论

(1)北京市典型烟气脱硫除尘净化工艺燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放浓度差异显著,最高可达 $51.240 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,最低 $7.186 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。水溶性离子的排放水平与烟气含湿量无关,但烟气脱硫除尘净化工艺与脱硫产物的溶解度及其去除方式对水溶性离子的排放水平有明显影响。

(2) SO_4^{2-} 作为脱硫反应的特征产物是北京市燃煤锅炉烟气排放共有的主要特征离子,其排放量占离子总量的 63.8% ~ 81.0%。

(3) F^- 是北京市燃煤电厂锅炉烟气排放的特征离子,其排放浓度是工业和供暖燃煤锅炉排放的 4.9 ~ 17.8 倍。燃煤电厂因高效的烟气脱硫除尘脱硝净化工艺使其排放的烟气较为洁净,其烟气中排放的 NH_4^+ 和 NO_3^- 显著低于其他工业与供暖锅炉。

(4)使用不同脱硫剂的燃煤锅炉,其烟气排放离子特征性明显。采用 MgO 湿法脱硫的燃煤锅炉, Mg^{2+} 是其烟气排放的特征离子;采用 NaOH 湿法脱硫的燃煤锅炉, Na^+ 是其烟气排放的特征离子;使用碳酸氢铵作为脱硫剂的燃煤锅炉, NH_4^+ 和 NO_3^- 是其烟气排放的特征离子,但 Ca^{2+} 不是使用脱硫剂

石灰石/石灰的燃煤锅炉烟气排放的特征离子。

(5)北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子的形态分布与烟温密切相关,烟温较高的燃煤电厂锅炉烟气中排放的水溶性离子主要以气态形式被冷凝水和超纯水吸收液吸收,在冷凝水和超纯水吸收液中水溶性离子的质量分别占离子排放总量的 43.0% 和 48.6%,在 FPM 滤膜中的含量仅占 8.1% 左右。烟温较低的工业和供暖燃煤锅炉烟气中排放的水溶性离子主要分布在 FPM 滤膜中,占离子排放总量的 61.2% ~ 68.4%,其次是冷凝水和超纯水吸收液中,各占离子排放总量的 7.7% ~ 28.7%。

参考文献:

- [1] 杨维, 赵文吉, 宫兆宁, 等. 北京城区可吸入颗粒物分布与呼吸系统疾病相关分析[J]. 环境科学, 2013, **34**(1): 237-243.
- [2] Dockery D W, Pope C A, Xu X P. An association between air pollution and mortality in six U. S. cities [J]. New England Journal of Medicine, 1993, **329**: 1753-1759.
- [3] 唐孝炎, 张远航, 邵敏, 等. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006. 307-314.
- [4] Zhang M S, Song Y, Cai X H. A health-based assessment of particulate air pollution in urban areas of Beijing in 2000-2004 [J]. Science of the Total Environment, 2007, **376**(1-3): 100-108.
- [5] 国家环境保护总局. 空气和废气监测分析方法[M]. (第四版增补版). 北京: 中国环境科学出版社, 2007. 13-18.
- [6] 黄德生, 张世秋. 京津冀地区控制 $\text{PM}_{2.5}$ 污染的健康效益评估[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(1): 166-174.
- [7] Pope C A III, Dockery D W. Health effects of fine particulate: air pollution lines that connect [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2006, **56**(6): 709-742.
- [8] 贾小花, 解静芳, 马翔, 等. 太原市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 水溶性组分污染特征分析[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(4): 599-604.
- [9] 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. 2-23.
- [10] Baik N J, Kim Y P, Moon K C. Visibility study in Seoul, 1993 [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(13): 2319-2328.
- [11] Watson J G. Visibility: science and regulation [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2002, **52**(6): 628-713.
- [12] Jacob D J, Winner D A. Effect of climate change on air quality [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(1): 51-63.
- [13] 曹军骥. $\text{PM}_{2.5}$ 与环境[M]. 北京: 科学出版社, 2014. 256-306.
- [14] 姚剑, 王广华, 林俊, 等. 上海市大气颗粒物与能见度的关系[J]. 气象与环境学报, 2010, **26**(4): 17-21.
- [15] 冯静, 董君, 李大伟. 青岛市区春夏季大气能见度与颗粒物的关系[J]. 环境监测管理与技术, 2013, **25**(1): 18-21.
- [16] 徐宏辉, 王跃思, 温天雪. 北京大气气溶胶中水溶性离子的粒径分布和垂直分布[J]. 环境科学, 2007, **28**(1): 14-19.

- [17] 黄怡民, 刘子锐, 陈宏, 等. 北京夏冬季霾天气下气溶胶水溶性离子粒径分布特征[J]. 环境科学, 2013, **34**(4): 1236-1244.
- [18] 蔡阳阳, 杨复沫, 贺克斌, 等. 北京城区大气干沉降的水溶性离子特征[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(7): 1071-1076.
- [19] 赵普生, 张小玲, 孟伟, 等. 京津冀区域气溶胶中无机水溶性离子污染特征分析[J]. 环境科学, 2011, **32**(6): 1546-1549.
- [20] 许明君, 王月华, 汤莉莉, 等. 南京城区与郊区秋季大气 PM_{10} 中水溶性离子的特征研究[J]. 环境工程, 2012, **30**(5): 108-113.
- [21] 薛国强, 朱彬, 王红磊. 南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1631-1643.
- [22] 张丹, 翟崇治, 周志恩, 等. 重庆市主城区不同粒径颗粒物水溶性无机组分特征[J]. 环境科学研究, 2012, **25**(10): 1099-1106.
- [23] 沈振兴, 李丽珍, 杜娜, 等. 西安市春季大气细粒子的质量浓度及其水溶性组分的特征[J]. 生态环境, 2007, **16**(4): 1193-1198.
- [24] 陶俊, 张仁健, 董林, 等. 夏季广州城区细颗粒物 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{1.0}$ 中水溶性无机离子特征[J]. 环境科学, 2010, **31**(7): 1417-1424.
- [25] 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.
- [26] 洪蕾, 刘刚, 杨孟, 等. 稻草烟尘中有机碳/元素碳及水溶性离子的组成[J]. 环境科学, 2015, **36**(1): 25-33.
- [27] GB/T 16157-1996, 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法[S].
- [28] US EPA. Method 202-Dry Impinger Method for Determining Condensable Particulate Emissions from Stationary Sources[S].
- [29] 于敦喜, 徐明厚, 姚洪, 等. 燃煤颗粒物三模态的有效识别[J]. 科学通报, 2007, **52**(24): 2910-2918.
- [30] 于敦喜, 徐明厚, 易帆, 等. 燃煤过程中颗粒物的形成机理研究进展[J]. 煤炭转化, 2004, **27**(4): 7-12.
- [31] GB 13223-2011, 火电厂大气污染物排放标准[S].
- [32] GB 13271-2014, 锅炉大气污染物排放标准[S].
- [33] HJ/T 179-2005, 火电厂烟气脱硫工程技术规范——石灰石/石灰-石膏法[S].

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring	XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing	YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, <i>et al.</i> (1919)
Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ...	ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1926)
Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution	LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, <i>et al.</i> (1935)
Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China	MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, <i>et al.</i> (1944)
Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China	ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)
Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China	XUE Yi-feng, YAN Jing, TIAN He-zhong, <i>et al.</i> (1959)
Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing	HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, <i>et al.</i> (1966)
Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant	OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, <i>et al.</i> (1975)
Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve	TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, <i>et al.</i> (1983)
Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation	LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)
Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke	HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, <i>et al.</i> (1998)
Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing	WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, <i>et al.</i> (2005)
Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst	FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, <i>et al.</i> (2010)
Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary	LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen	LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, <i>et al.</i> (2028)
Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China	LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (2038)
Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River	HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, <i>et al.</i> (2046)
Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir	WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)
Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir	ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2061)
Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis	BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, <i>et al.</i> (2070)
<i>In Situ</i> High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu	LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, <i>et al.</i> (2077)
Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province	XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2085)
Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle	LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, <i>et al.</i> (2094)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace	ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2102)
Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments	HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)
Performance Study of Bromochloroacetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction	DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, <i>et al.</i> (2116)
Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α -FeOOH Synergized with H ₂ O ₂ Under Visible Light Irradiation	XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, <i>et al.</i> (2122)
Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H ₂ O ₂ Process: Kinetics and Factors	FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, <i>et al.</i> (2129)
Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO ₂ Photocatalyst	LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, <i>et al.</i> (2138)
Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp	WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (2147)
Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ Heterogeneous Fenton-Like Systems	SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, <i>et al.</i> (2154)
Preparation of Coated CMC-Fe ⁰ Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water	FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, <i>et al.</i> (2161)
Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode	QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, <i>et al.</i> (2168)
Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite	XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (2175)
Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2185)
Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly (AM-co-DVB)	ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, <i>et al.</i> (2195)
Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant	YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (2203)
Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water	SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)
Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor	ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, <i>et al.</i> (2216)
Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H ₂ O ₂ -OH Process	JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)
Enrichment and Characterization of a Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment	YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)
Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics	WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2239)
Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four <i>Bacillus</i> Strains	WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, <i>et al.</i> (2245)
Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)
Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice	MA Wei, BAO Yan-yu (2259)
Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field	LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)
Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City	LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)
Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China	LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (2283)
Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an <i>In-vitro</i> Gastrointestinal Model	ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, <i>et al.</i> (2292)
Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon	CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)
Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi	ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, <i>et al.</i> (2306)
Mechanism Study of the Smectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils	ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)
Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake	YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, <i>et al.</i> (2320)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年6月15日 第36卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 6 Jun. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清 华 大 学 环 境 学 院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧 阳 自 远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 120.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行