

燃煤电厂超低排放改造对可凝结颗粒物排放的影响*

戴争博^{1,2} 徐航^{1,2} 谢一鸣^{1,2} 施倩玮^{1,2} 林文浩^{1,2} 应洪仓¹ 楼振纲^{1#}

(1.浙江省生态环境监测中心,浙江 杭州 310012;2.浙江环境工程监测有限公司,浙江 杭州 310012)

摘要 采用美国环境保护署(USEPA)的监测方法,对超低排放改造后燃煤电厂可过滤颗粒物(FPM)及可凝结颗粒物(CPM)排放水平进行监测,结果显示,超低排放改造后燃煤电厂 FPM 的排放质量浓度均值为 2.51 mg/m³,CPM 的排放质量浓度均值为 4.85 mg/m³,较超低排放改造前分别下降了 88%和 77%。比较超低排放改造技术路线中 3 种较为常见的除尘方式,发现低低温电除尘与湿电除尘联用的方式对 CPM 协同脱除的效果最佳。此外,通过对 CPM 质量来源的分析,发现超低排放改造后燃煤电厂排放的 CPM 中有机组分占比大幅增加。

关键词 超低排放改造 可过滤颗粒物 可凝结颗粒物 低低温电除尘 湿式电除尘

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2021.04.010

Influence of ultra-low emission retrofit on the condensable particulate matter emission in the coal-fired power plant DAI Zhengbo^{1,2}, XU Hang^{1,2}, XIE Yiming^{1,2}, SHI Qianwei^{1,2}, LIN Wenhao^{1,2}, YING Hongcang¹, LOU Zhenggang¹. (1. Zhejiang Ecological and Environmental Monitoring Center, Hangzhou Zhejiang 310012; 2. Zhejiang Environmental Monitoring Engineering Limited Company, Hangzhou Zhejiang 310012)

Abstract: The emission levels of filterable particulate matter (FPM) and condensable particulate matter (CPM) in coal-fired power plant after ultra-low emission retrofit were monitored using USEPA method. The results showed that the average emission concentrations of FPM and CPM were 2.51 and 4.85 mg/m³, which were 88% and 77% lower than those before ultra-low emission retrofit, respectively. Three traditional dust removal methods for ultra-low emission technology were compared. It was found that the combination of low-low temperature electrostatic precipitator and wet electrostatic precipitator was the most effective method for removal of CPM. In addition, through the analysis of CPM mass sources, it was found that the proportion of organic matter in CPM discharged from coal-fired power plant after ultra-low emission retrofit was much higher than that before ultra-low emission retrofit.

Keywords: ultra-low emission retrofit; filterable particulate matter; condensable particulate matter; low-low temperature electrostatic precipitator; wet electrostatic precipitator

固定源颗粒物可分为可过滤颗粒物(FPM)与可凝结颗粒物(CPM)。以燃煤电厂为例,两种颗粒物形成机理主要有“破碎/凝并”“蒸发/冷凝”两种,后者又可细分为“异相冷凝”和“均相成核”。FENG等^[1]研究表明 FPM 是由“破碎/凝并”机理形成的,而 CPM 是由“蒸发/冷凝”机理形成的。CPM 是一种在烟道内为气态,离开烟道后在环境状态下遇冷转化为液态或固态的颗粒物^[2],有多项研究表明 CPM 是 PM_{2.5} 的主要贡献者之一^[3-5]。已有研究证明,PM_{2.5} 与心血管疾病密切相关^[6-10],特别是有机成分如多环芳烃和硝基多环芳烃表现出显著的致癌、致畸、致突变作用。燃煤电厂作为主要人为污染源之一,其污染物的排放问题已引起了广泛关注。事

实上随着空气质量标准的提高,截止到 2020 年,我国燃煤电厂基本完成超低排放改造,超低排放改造主要针对的污染物为 SO₂、NO_x、颗粒物^[11],但其所指的颗粒物仅局限于 FPM。按照我国现行的燃煤电厂颗粒物监测标准方法《《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)和《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法》(HJ 836—2017)》,无法捕集烟道内气态的 CPM,导致 CPM 的排放被忽视。

根据 CORIO 等^[12]对 18 个燃煤电厂的研究,CPM 在总颗粒物(TPM)中的占比(以质量分数计,下同)达 76%;裴冰^[13]对国内早期 3 家未经超低排放改造的燃煤电厂研究显示,排放的 CPM 质量浓度达

第一作者:戴争博,男,1984 年生,本科,高级工程师,主要从事环境监测研究。* 通讯作者。

* 浙江省环保科研计划项目(No.2018A016)。

到 $(21.2 \pm 3.5) \text{ mg/m}^3$, 排放水平与 FPM 相当, 且 CPM 中主要为无机组分, 占比达到 99%。但目前超低排放改造后燃煤电厂 CPM 的排放情况及协同脱除的相关研究仍较为缺乏。本研究旨在了解超低排放改造后燃煤电厂 FPM、CPM 的排放水平, 比较超低排放改造后燃煤电厂几种常用除尘技术对 CPM 的脱除效果, 探究 CPM 中有机组分与无机组分的占比情况。

1 材料与方法

1.1 CPM 监测方法比选

目前, 我国尚无 CPM 监测的标准方法, 但已有学者针对稀释、冷凝两种原理的采样器进行优化及研发^[14-16]。目前国外应用较为普遍的两种监测方法为美国环境保护署 (USEPA) 的《Measurement of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} by dilution sampling》(Method CTM-039) 以及《Dry impinger method for determining condensable particulate emissions from stationary sources》(Method 202)。

Method CTM-039 又称为稀释冷凝法, 其原理是采用洁净空气对高温烟气进行稀释, 使烟气冷却至常温, 冷却后的烟气进入停留室后被采样器捕集。稀释型采样器能真实模拟 CPM 在环境中的凝结过程, 但稀释冷凝法需提供足够的稀释比, 其采样器较为庞大、笨重, 对监测平台、断面要求较高, 不适宜用于日常监测。此外, 稀释冷凝法不能对 FPM 和

CPM 进行同时监测^[17]。

Method 202 为 USEPA 的标准方法, 应用较为广泛, 其原理是运用冷凝管将过滤了 FPM 的烟气冷却到 30°C 以下, 使烟气中的气态污染物冷凝析出。该方法于 1991 年颁布实施, 由于采用湿式冲击瓶组收集 CPM, 容易受 SO_2 等易溶于水的气体影响, 会产生正偏差。因此, USEPA 于 2010 年 11 月对该方法进行了修订, 主要修订内容是将原先的湿式冲击瓶改为干式冲击瓶, 并在冲击瓶后增加了 CPM 滤膜。研究结果显示, 改为干式冲击瓶后, 因 SO_2 溶解导致的干扰降低了 $40\% \sim 80\%$ ^[18]。

本研究选用的方法为修订后的 Method 202, 采样流程见图 1。首先采用 USEPA 的《Determination of particulate matter emissions from stationary sources》(Method 5) 的采样方法, 将烟气加热到 120°C , 通过石英滤膜采集 FPM, 然后烟气进入冷凝管及 2 个干式冲击瓶, 之后再用 CPM 滤膜 (特氟龙) 收集 CPM。采样过程中要保证冷凝管、干式冲击瓶和 CPM 滤膜出口温度均在 30°C 以下。采样结束后, 分别用去离子水、丙酮、正己烷分两段清洗采样系统。其中烟枪采样口到 FPM 滤膜之前的管路洗液归属于 FPM, FPM 滤膜后端至 CPM 滤膜入口处的洗液归属于 CPM。清洗结束后, 立即使用高纯氮气以 14.5 L/min 的流速对 CPM 的无机洗液部分进行吹扫, 去除 SO_2 干扰, 将滤膜和洗液带回实验室。

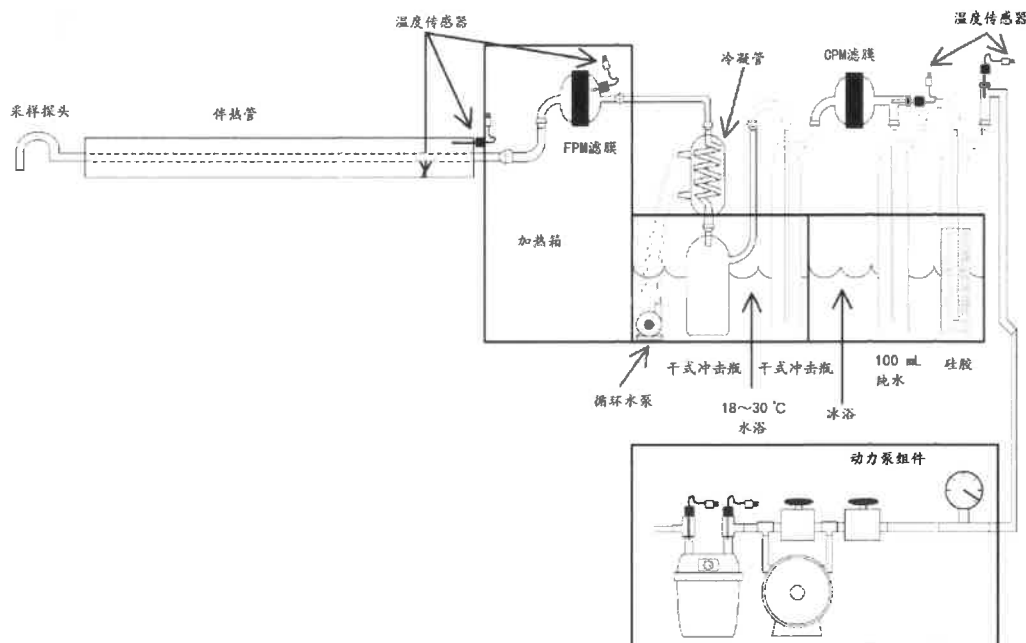


图 1 Method 5 和 Method 202 联用的采样装置
Fig.1 Sampling device combined with Method 5 and Method 202

表 1 燃煤电厂情况¹⁾
Table 1 Information of coal-fired power plants

编号	规模	锅炉类型	超低排放技术路线	生产负荷	监测位置
A	300 MW	煤粉炉	SCR+ESP/BF+WFGD	95%以上	总排放出口
B	600 MW	煤粉炉	SCR+LLTESP+WFGD+WESP	95%以上	总排放出口
C	1 000 MW	煤粉炉	SCR+ESP+WFGD+WESP	95%以上	总排放出口
D	1 000 MW	煤粉炉	SCR+ESP+WFGD+WESP	95%以上	总排放出口

注:1) SCR 为选择性催化还原脱硝, WFGD 采用石灰石浆液脱硫, ESP 采用静电除尘(五电场)。

1.2 样品分析处理

采样前后分别将 FPM 滤膜和 CPM 滤膜置于恒温恒湿的自动称量系统内平衡 24 h, 然后用天平(XPE105)称重, 计算 FPM、CPM 的滤膜增加质量。将采样后收集到的 FPM、CPM 洗液用分液漏斗分别分成有机和无机部分, 记为 FPM_{有机}、FPM_{无机}、CPM_{有机}、CPM_{无机}。将 FPM_{无机}、CPM_{无机} 两部分在加热板上蒸干至约 10 mL, 然后转移到已恒重的锡纸盘内, 在恒温恒湿的环境下干燥至恒重, 再用天平称重并计算增加的质量。将 FPM_{有机}、CPM_{有机} 两部分在通风橱内晾干至约 10 mL, 然后转移到已恒重的锡纸盘内, 恒温恒湿的环境下干燥至恒重, 再用天平称重并计算增加的质量。样品 FPM、CPM 增加的质量均为有机、无机、滤膜 3 部分之和。另外, 结合采样体积, 计算质量浓度。

1.3 燃煤电厂超低排放改造及测试电厂情况

燃煤电厂超低排放改造主要涉及除尘、脱硫、脱硝等污染控制技术的升级。典型除尘技术包括一次除尘技术、二次除尘技术。主流的一次除尘技术是在湿法脱硫(WFGD)前采用电除尘(ESP)、电袋复合除尘(ESP/BF)、袋式除尘等高效除尘技术对烟尘进行脱除; 二次除尘技术则是在一次除尘的基础上, 在烟气脱硫装置后加装湿电除尘(WESP)装置, 进一步脱除颗粒物。ESP 的基本原理是借助高压电离空气, 使颗粒物结合离子荷电, 在静电场的作用下到达集尘板被收集。袋式除尘的基本原理则是利用纤维织物的拦截、惯性、扩散、重力、静电等协同作用对烟尘进行过滤。传统的除尘技术对 CPM 有较大的局限性, 但燃煤电厂超低排放改造中脱硫技术的应用使 CPM 的重要组分硫酸盐有所下降。此外, WESP、低低温电除尘(LLTESP)等技术的应用对 CPM 有一定的协同脱除作用。

本研究选择浙江省内已实行超低排放的 4 家燃煤电厂 4 台锅炉进行测试, 基本信息见表 1。选择在使用同一批煤时进行监测, 并且监测期间生产负

荷稳定在 95% 以上, 污染控制设施运行正常。测试期间按照 Method 202 的方法进行监测, 每组采集 3 组样品, 采集得到的滤膜、洗液带回实验室进行处理。每组采样、分析过程均进行空白测试, 结果扣除空白值。

2 结果与讨论

2.1 超低排放改造对 FPM 与 CPM 排放的影响

超低排放改造后 FPM 与 CPM 排放浓度见表 2, 超低排放改造后 FPM、CPM 排放质量浓度均值分别为 2.51、4.85 mg/m³; 4 台锅炉超低排放改造后 CPM、FPM 在 TPM 中的占比见表 3, CPM 在 TPM 中的占比为 45%~72%, 占比均值达到 64%。该结果与裴冰^{[13]1548}对早期的燃煤电厂研究结果相比, FPM 排放浓度下降了 88%; CPM 排放浓度下降了 77%。此外, CPM 在 TPM 中的占比从 51% 升至 64%, 意味着燃煤电厂实行超低排放改造后, FPM 与 CPM 的排放浓度均大幅下降, 但 CPM 在 TPM 中的占比显著上升。此时, CPM 对 TPM 的排放量贡献已经超过 FPM, 应重视对 CPM 的监测。

表 2 超低排放改造后颗粒物排放质量浓度
Table 2 Emission mass concentration of particulate matter after ultra-low emission retrofit mg/m³

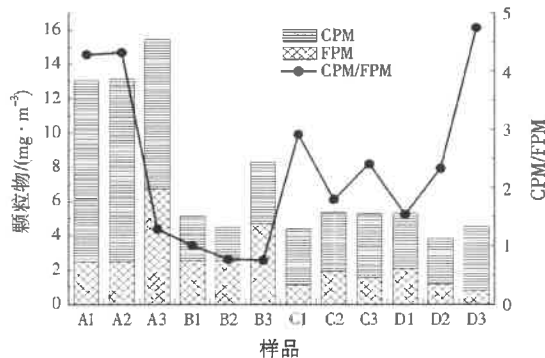
项目	FPM	CPM	TPM
A 锅炉	3.89±2.46	9.99±1.10	13.88±1.36
B 锅炉	3.27±1.25	2.71±0.81	5.98±2.03
C 锅炉	1.53±0.39	3.48±0.22	5.01±0.52
D 锅炉	1.34±0.67	3.22±0.54	4.56±0.75
均值	2.51	4.85	7.36

表 3 超低排放改造后 CPM、FPM 在 TPM 中的占比
Table 3 The proportion of CPM and FPM in TPM after ultra-low emission retrofit %

项目	FPM 占比	CPM 占比
A 锅炉	28	72
B 锅炉	55	45
C 锅炉	31	69
D 锅炉	29	71
均值	36	64

2.2 超低排放改造后燃煤电厂几种除尘方式对 CPM 脱除效果的比较

影响 TPM 排放水平的因素主要有锅炉类型、生产负荷、燃料灰分及污染控制技术。本研究选用的 4 台锅炉均为煤粉炉,测试期间使用了同一批煤,且保证生产负荷均在 95% 以上。4 台锅炉的脱硝、脱硫技术均采用 SCR、WFGD,但除尘方式有所不同。测试期间,每台锅炉测试 3 个样品,监测结果见图 2。4 台锅炉 TPM 的排放水平最高的为 A 锅炉,排放水平达到 $(13.88 \pm 1.36) \text{ mg/m}^3$,B 锅炉、C 锅炉、D 锅炉的排放水平接近,A 锅炉 TPM 排放水平最高的原因是其 CPM 排放水平远高于其他 3 台锅炉。此外,A 锅炉的 CPM/FPM 最高,其次是 C 锅炉和 D 锅炉,B 锅炉最低。CPM/FPM 高,说明除尘器在脱除 FPM 时,对 CPM 的脱除能力有限,反之则说明除尘器对 CPM 的协同脱除效果较好。4 台锅炉涉及的 3 种除尘方式中,对 CPM 脱除效果最好的为 LLTESP+WESP,其次为 ESP+WESP,最差的为 ESP/BF。LLTESP+WESP 效果较好,可能是由于 LLTESP 处烟气温度降低,CPM 遇冷凝结在 FPM 的表面,随着 FPM 被一同脱除。刘晓敏等^[19]的研究结果表明 LLTESP 对 CPM 中酯类、烃类和其他有机组分有较好的脱除效果;李敬伟^[20]的研究结果也显示 LLTESP 对 CPM 的脱除效率能达 70%~90%,且工作烟温越低,脱除效果越好。此外,陈鹏芳等^[21]的研究结果显示 WESP 对 SO_3 有 55.63%~76.11% 的脱除效率;MIZUNO^[22]认为 WESP 对有机物(多环芳烃、二噁英)有一定的脱除作用;杨柳等^[23]的研究结果表明 WESP、WFGD 对 CPM 的脱除有协同作用。这可以解释本研究中 ESP+WESP 对 CPM 的脱除效果优于 ESP/BF。



注:A1表示A锅炉的第1个样品,其余类推。

图2 超低排放锅炉颗粒物排放情况

Fig.2 Emission of particulate matter in ultra-low emission boiler

2.3 超低排放改造对 CPM 有机组分占比的影响

根据 Method 202,CPM 质量包括 CPM 滤膜的增加质量、有机洗液、无机洗液 3 个部分。统计分析 4 台锅炉 CPM 来源与分布,结果见表 4。CPM 主要来源于有机洗液、无机洗液,两者占比在 99% 左右,在滤膜上的 CPM 仅为约 1%,故本研究未对滤膜上的 CPM 进行有机、无机组分分析。A、B、C、D 4 台锅炉中 CPM 有机组分占比分别为 13.6%、35.8%、7.8%、16.1%。意味着 CPM 的主要组成成分仍然为无机物,但 CPM 有机组分占比与裴冰^[13]的研究结果(1%)相比,增幅较大。这是由于燃煤电厂经过超低排放改造后,烟气处理设施对 SO_2 、 NO_x 、 SO_3 等组分脱除效率大幅提高,导致 CPM 中无机组分占比下降,有机组分上升。孙哲林等^[24]比较了 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机、无机组分的危害,发现有机组分在细胞凋亡、紧密连接蛋白表达量、脱氧核糖核酸(DNA)损伤和炎症反应等方面造成的影响都比无机组分严重。CPM 作为 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成部分,其有机组分占比升高,健康风险也会随之增加。

表4 超低排放锅炉 CPM 的来源
Table 4 Source of CPM mass in ultra-low emission boiler

项目	A 锅炉	B 锅炉	C 锅炉	D 锅炉
CPM 膜	0.03±0.02	0.02±0.02	0.03±0.01	0.07±0.03
CPM 无机组分	8.60±1.29	1.72±0.49	3.18±0.15	2.63±0.47
CPM 有机组分	1.36±0.18	0.97±0.83	0.27±0.08	0.52±0.12

3 结 语

(1) 超低排放改造后燃煤电厂 FPM 的排放质量浓度均值为 2.51 mg/m^3 ,CPM 的排放质量浓度均值为 4.85 mg/m^3 ,CPM 对于 TPM 的贡献已超过 FPM。控制 CPM 的排放量,可以作为燃煤电厂进一步减排的目标之一。

(2) 3 种超低排放除尘方式对 FPM 的脱除效果均较好,对于 CPM 的脱除效果存在明显差异,LLTESP+WESP 脱除 CPM 效果最好,其次为 ESP+WESP,而 ESP/BF 对于 CPM 的脱除效果有限。然而,ESP/BF 较其余两种除尘路线,适用的煤种及工况条件更为广范,除尘效率基本不受煤种、烟尘比电阻和烟气工况变化等的影响,且存在占地面积小、一次性投入低、运行维护费用低廉、节约水资源等优点。

(3) 超低排放改造后燃煤电厂排放的 CPM 有机组分占比大幅升高,健康风险也随之增加。

参考文献:

- [1] FENG Y P, LI Y Z, CUI L. Critical review of condensable particulate matter[J]. Fuel, 2018, 224: 801-813.
- [2] MAO J T, ZHANG J H, WANG M H. Summary comment on research of atmospheric aerosol in China[J]. Journal of Meteorological Research, 2002, 60(5): 625-634.
- [3] CAO G L, ZHANG X Y, GONG S L, et al. Investigation on emission factors of particulate matter and gaseous pollutants from crop residue burning[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(1): 50-55.
- [4] YOO J I, KIM K H, JANG H N, et al. Emission characteristics of particulate matter and heavy metals from small incinerators and boilers[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(32): 5057-5066.
- [5] MORINO Y, CHATANI S, TANABE K, et al. Contributions of condensable particulate matter to atmospheric organic aerosol over Japan[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(15): 8456-8466.
- [6] DENG F R, GUO X B, LIU H, et al. Effects of dust storm PM_{2.5} on cell proliferation and cell cycle in human lung fibroblasts[J]. Toxicology in Vitro, 2007, 21(4): 632-638.
- [7] 谢元博, 陈娟, 李巍. 雾霾重污染期间北京居民对高浓度 PM_{2.5} 持续暴露的健康风险及其损害价值评估[J]. 环境科学, 2014, 35(1): 1-8.
- [8] 钱吉琛, 裴颖皓, 曹珂, 等. PM_{2.5} 暴露对心血管疾病影响的研究进展[J]. 医学综述, 2019, 25(19): 3880-3884.
- [9] 张泳巧, 范中杰. 细颗粒物暴露与心血管疾病队列研究进展[J]. 实用心脑血管病杂志, 2020, 28(4): 5-9.
- [10] 焦瑞, 张金生, 李丽华. 大气中细颗粒物(PM_{2.5})中有机碳的研究进展[J]. 环境科技, 2013, 26(2): 75-78.
- [11] 钱莲英, 史一峰, 徐志荣. 浙江省燃煤电厂强制性地方标准制定及实施影响研究[J]. 环境污染与防治, 2020, 42(5): 640-643, 650.
- [12] 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.
- [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).
- [14] 蒋靖坤, 邓建国, 王刚, 等. 固定污染源可凝结颗粒物测量方法[J]. 环境科学, 2019, 40(12): 5234-5239.
- [15] 李兴华, 段雷, 郝吉明, 等. 固定燃烧源颗粒物稀释采样系统的研制与应用[J]. 环境科学学报, 2008, 28(3): 458-463.
- [16] 周楠, 曾立民, 于雪娜, 等. 固定源稀释通道的设计和现场测试研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(5): 764-772.
- [17] 韩颖, 曹玉兰, 徐晗, 等. 固定污染源可凝结颗粒物监测方法研究进展[J]. 污染防治技术, 2020, 33(2): 45-48.
- [18] 张斌, 杨柳, 李军状, 等. 燃煤锅炉烟气可凝结颗粒物研究进展[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(2): 99-103.
- [19] 刘晓敏, 王乐乐, 黄见勋, 等. 低低温除尘器和海水脱硫可凝结颗粒物有机组分排放特征研究[EB/OL]. [2020-08-20]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3265.TM.20200807.1708.004.html>.
- [20] 李敬伟. 燃煤烟气中可凝结颗粒物及典型有机污染物的排放特性实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [21] 陈鹏芳, 朱庚富, 张俊翔. 基于实测的燃煤电厂烟气协同控制技术对 SO₃ 去除效果的研究[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(3): 232-235.
- [22] MIZUNO A. Electrostatic precipitation[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2000, 7(5): 615-624.
- [23] 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.
- [24] 孙哲琳, 陈重军, 杨令延, 等. PM_{2.5} 水溶性和有机组分对肺上皮细胞损伤及 COPD 相关基因和蛋白表达影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(11): 4262-4271.

编辑: 胡翠娟 (收稿日期: 2020-10-09)