

# 民用煤模拟燃烧排放细颗粒物的单颗粒特征及气态污染物分析

李淑娇,任秀龙,赵金波,牛红亚\*

(河北工程大学 地球科学与工程学院,河北 邯郸 056038)

**摘要:** 为了解民用燃煤排放的细颗粒物的单颗粒排放特征及气态污染物排放特征,选取烟煤、无烟煤和蜂窝煤三种煤型,在实验室内进行了民用煤燃烧模拟实验及污染物排放水平监测,并采集了燃烧不同煤种细颗粒物的单颗粒样品,对其进行了气态污染水平、单颗粒微观特征及元素组成等研究。结果表明:(1)烟煤引燃阶段以链状烟尘颗粒为主,燃尽阶段以不规则形貌的矿物颗粒为主,无烟煤和蜂窝煤整个过程都以近球形粒子的有机颗粒为主。三种煤型排放颗粒物皆以碳质颗粒为主。(2)燃煤颗粒的粒径分布在 $0.05\sim 0.80\ \mu\text{m}$ 之间,烟煤排放的烟尘集体粒径均值在 $0.45\sim 0.55\ \mu\text{m}$ 之间,球形粒子与蜂窝煤的球形粒子大小相近,粒径均值在 $0.15\sim 0.20\ \mu\text{m}$ 之间,无烟煤的球形粒子相对较大,粒径均值在 $0.25\sim 0.35\ \mu\text{m}$ 之间。(3)三种煤型的CO排放因子皆比 $\text{SO}_2$ 排放因子高,且烟煤的CO排放因子整体高于无烟煤和蜂窝煤。

**关键词:** 民用燃煤;单颗粒;气态污染物;排放因子

中图分类号:X513

文献标识码:A

## Characterization of Single Particles and Gaseous Pollutants of Fine Particles Emitted from Simulated Residential Coal

LI Shujiao, REN Xiulong, ZHAO Jinbo, NIU Hongya\*

(School of Earth Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China)

**Abstract:** In the effort to understand the individual particle emission characteristics and gaseous pollutants emission characteristics of fine particles emitted from residential coal combustion, three coal types, bituminous coal, anthracite and honeycomb coal, were selected to carry out combustion simulation experiment and pollutant emission level monitoring of residential coal in the laboratory, and collected the single particle samples of burning different coal fine particles, and studied the gaseous pollutants level, single particle micro characterization and element composition. The experimental results showed that: (1) In the ignition stage, the bituminous coal is mainly chain smoke particles, and in the burnout stage, it is mainly irregular mineral particles. The whole process of anthracite and honeycomb coal is dominated by near spherical particles of organic particles. Carbon particles are the main emission particles of the three coal types. (2) The particle size distribution of coal-fired can range from  $0.05\ \mu\text{m}$  to  $0.80\ \mu\text{m}$ , and the average particle size of soot aggregate emitted from bituminous coal can range from  $0.45\ \mu\text{m}$  to  $0.55\ \mu\text{m}$ . The spherical particle size of honeycomb coal is similar to that of honeycomb coal, and the average particle size of anthracite can range from  $0.15\ \mu\text{m}$  to  $0.20\ \mu\text{m}$ . The spherical particle of anthracite is relatively large, and the average particle size is between  $0.25\ \mu\text{m}$  and

收稿日期:2020-10-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41807305);河北省杰出青年科学基金资助项目(D2018402149);河北省教育厅百名优秀创新人才支持计划项目(SLRC2019021);河北省人力资源和社会保障厅“三三三人才工程”人才培养项目(A201803004);河北省重点研发计划项目(19273705D)

作者简介:李淑娇(1996-),女,山西长治人,硕士研究生,主要从事大气污染防治方面的研究。

\* 通讯作者:牛红亚(1981-),女,河北保定人,博士,教授,主要从事大气环境污染研究。

0.35  $\mu\text{m}$ . (3) The CO emission factors of three coal types are higher than SO<sub>2</sub> emission factors, and the CO emission factors of bituminous coal are higher than that of anthracite and honeycomb coal.

**Key words:** residential coal; single particle; gaseous pollutant; emission factor

由于空气污染对人类及环境造成的一系列危害,近年来大气污染一直是人们关注及研究的热点问题,尤其是在一些霾污染频发的城市,细颗粒物已经成为造成空气污染的主要污染物之一,而煤炭燃烧产生的颗粒物便是引起霾污染的关键颗粒物<sup>[1-2]</sup>。据统计,煤作为我国能源消耗中的主导性能源,在我国一次能源消费中占有较大比重,2013年占比为67%,随着国家对能源结构进行调整,2018年占比虽有所下降,但仍以煤炭为主要消耗燃料,约占60%<sup>[3]</sup>。我国对煤炭的利用大致可以分为工业用途和民用两大类,其中,民用燃煤主要用于居民炊事和取暖。相比工业燃煤企业多数已经安装了先进的除尘设备,民用煤不仅燃烧效率低,且未采取任何有效减排控制措施,单位质量的民用煤燃烧排放污染物远高于工业燃烧<sup>[3-5]</sup>。从时间分布上来看,多项研究表明,冬季污染相对于其他季节较为严重,主要是由于冬季燃煤采暖排放量过高,有数据显示,北方采暖季燃煤的贡献率达到了8.8%~59%<sup>[4]</sup>,严重威胁到了人们的身体健康。因此,我们需要对燃煤排放的颗粒物及气态污染物进行一番研究。

目前也有许多国内外学者对民用燃煤方面进行了研究,如张熠晨等<sup>[6]</sup>研究了不同类型的炉具排放大气污染的差异,陈睿等<sup>[7]</sup>研究了河北省民用煤大气污染的特征,建立了2017年民用煤排放污染物清单,马丽萍等<sup>[8]</sup>通过模拟陕西不同地区的民用煤燃烧,得出各地不同煤型的排放因子。此外,也有研究学者的研究方向多为通过分析各个城市PM<sub>2.5</sub>及PM<sub>10</sub>的组分来推测污染来源及成因<sup>[9-10]</sup>。而对细颗粒的单颗粒特征研究相对较少。本文通过模拟烟煤、无烟煤、蜂窝煤三种民用煤型的燃烧,通过扫描电镜获取颗粒物的粒径形貌等物理特性,结合分析燃烧过程中的气态污染物排放因子,对燃煤单颗粒的形貌变化,燃烧状态等做研究,有利于补充民用煤燃烧污染物排放的有关资料,为煤炭清洁利用提供参考资料。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品与采样系统

本次研究共采用6种煤炭,分别为3种烟煤,2

种无烟煤和1种蜂窝煤。其中,烟煤和无烟煤都是块煤,分别采集于山西忻州、陕西榆林、云南昆明、河北保定和山西阳泉。煤质分析见表1。

表1 煤质分析结果

Tab.1 Coal quality analysis results

煤样	水分 /%	灰分 /%	挥发 分/%	固定 碳/%	含硫 量/%	产地
烟煤 Y1	4.04	10.54	32.29	53.13	1.62	山西忻州
烟煤 Y2	7.91	4.06	33.46	54.57	0.27	陕西榆林
烟煤 Y3	3.89	20.53	27.95	47.62	1.50	云南昆明
无烟煤 WY1	2.23	23.25	6.40	68.13	1.24	河北保定
无烟煤 WY2	2.05	11.58	8.13	78.23	0.73	山西阳泉
蜂窝煤 FWM	7.71	48.55	7.55	36.19	1.09	—

采样系统主要由燃烧室、稀释缓冲通道、采样器和在线监测仪四部分组成(图1)。选取的煤样称重后,放在燃烧炉中燃烧产生烟气,经由稀释通道稀释降温至环境温度,连接的单颗粒采样设备将稀释冷却后的烟气颗粒物采集到准备好的碳支持膜上,同时通过连接在稀释通道上的在线监测仪观测气态污染物的变化。

### 1.2 采样设备与材料

实验中用到的设备材料:三级撞击式单颗粒采样器、采样泵、 $\phi 3$  mm的碳支持膜等用来采集样品,夹取膜时用镊子防止样品被污染,秒表记录采样时间,采完样后将采集好的样品用镊子小心放入包埋管中,并用记号笔编号,放入自封袋中。此外,本研究所用仪器和检测仪器设备见表2。

### 1.3 样品采集与分析

由于待测样品需要燃烧,实验开始前首先要选取合适的引燃物,经测定,蜂窝煤燃烧至通红时产生极少量烟气,粒子浓度一般不超过 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,对本实验影响不大。因此,本实验利用蜂窝煤来对样品进行引燃。具体做法:单颗粒采样设备连接稀释通道后,设定稀释采样器的比例(设定范围为1~40倍,这里设置为6倍),在燃烧室外用木材或其他可燃物引燃蜂窝煤至通红,放入燃烧炉中用粉尘仪(Dust Trak)测试背景值,测试时间大约为10 min。分组将准备好的定量散煤(烟煤100 g、无烟煤500 g、蜂窝煤一块)放于燃烧至通红的蜂窝煤上,开启采样器及各种在线监测仪进行采样,

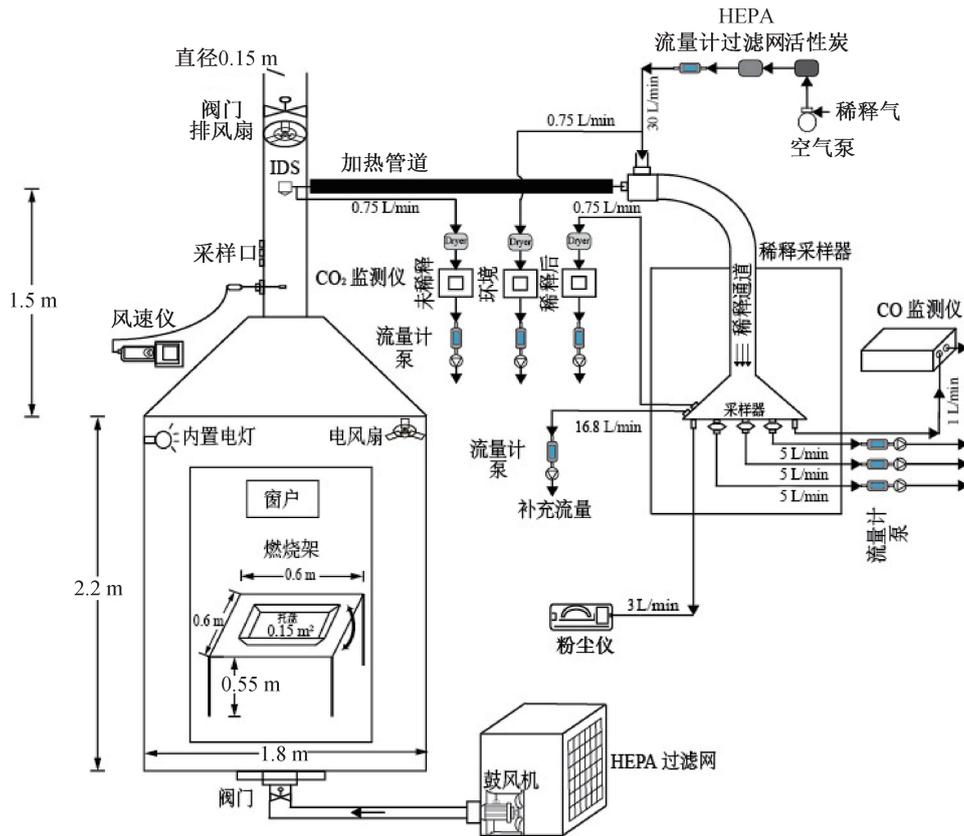


图 1 实验室模拟采样系统

Fig. 1 Laboratory simulation sampling system

表 2 采样设备

Tab. 2 Sampling equipment

仪器名称	仪器型号	监测内容	测量范围	时间分辨率
CO <sub>2</sub> 监测仪	Model SBA-5 (PP system, Amesbury, USA)	烟气 CO <sub>2</sub> 浓度	0~100 000 000 mg/m <sup>3</sup>	1 s
		稀释烟气 CO <sub>2</sub> 浓度	0~20 000 000 mg/m <sup>3</sup>	1 s
		背景 CO <sub>2</sub> 浓度	0~5 000 000 mg/m <sup>3</sup>	1 s
CO 监测仪	Model 48i (Thermo Scientific Inc., USA)	CO	0~2 000 000 mg/m <sup>3</sup>	1 s
风速测量探头	TSI 960 probe (TSI, Inc., Shoreview, MN, USA)	烟道流速	0~50 m/s	1 s
粉尘仪	DustTrak II (TSI Inc., Shoreview, MN, USA)	PM <sub>2.5</sub> 质量浓度	0.001~150 mg/m <sup>3</sup>	1 s
流量计	TSI 4140 (TSI Inc., Shoreview, MN, USA)	流量	0~20 L/min	1 s

直至 CO<sub>2</sub> 浓度回归背景值。根据燃烧状态,煤炭燃烧可分为三个阶段:前期——引燃阶段,伴随着较多烟尘;中期——明火阶段,燃烧旺盛且时间较长,是煤炭燃烧的主要过程;后期——燃尽阶段<sup>[11]</sup>。每阶段用三级撞击采样器采集一次单颗粒,采样粒径分为 0~1.0 μm、1.0~2.5 μm、2.5 μm,因亚微米颗粒物在空气中停留时间长,对人体危害更大,本研究优先分析 0~1.0 μm 的粒子。为确保碳支持膜上的颗粒物分布均匀、数量适中,采集时间设置为 60~90 s,具体采样时间根据各阶段燃烧过程中颗粒物排放的浓度来决定,采样设备的气体流速稳定在 1.0 L/min。采集好后的单颗粒样品用镊子

小心放入包埋管中,并记录信息及编号分批次用密封袋装好,保存在温度为 25 °C,相对湿度为 (20±3)% 的恒温恒湿箱内,以便作下一步分析。

样品分析主要通过带能谱的透射电镜 (TEM-EDX) 及日本 JCM-6000 型台式扫描电子显微镜 (SEM) 分析观察颗粒物的显微形貌和化学组成,采用单粒子法进行解析,后续通过软件 Digital micrograph 对形貌粒子进行统计分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单颗粒的微观特征

通过对单颗粒进行分析,本研究将颗粒物分

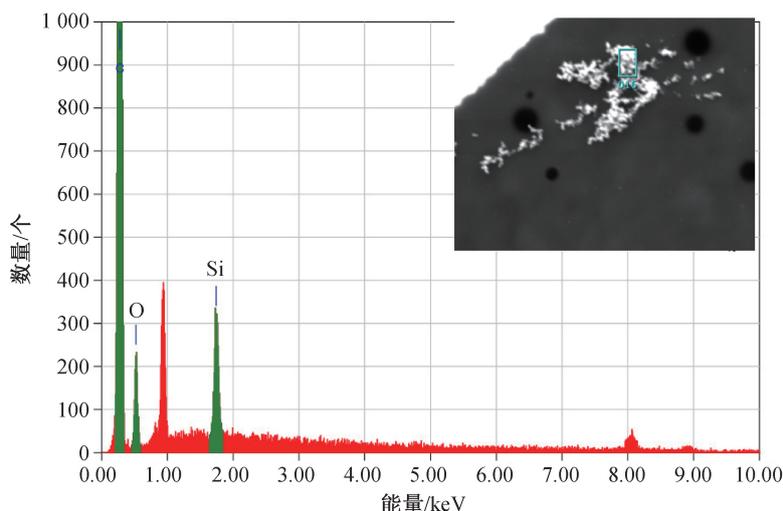


图2 烟尘颗粒的形貌和能谱图

Fig. 2 Morphology and energy spectrum of soot particles

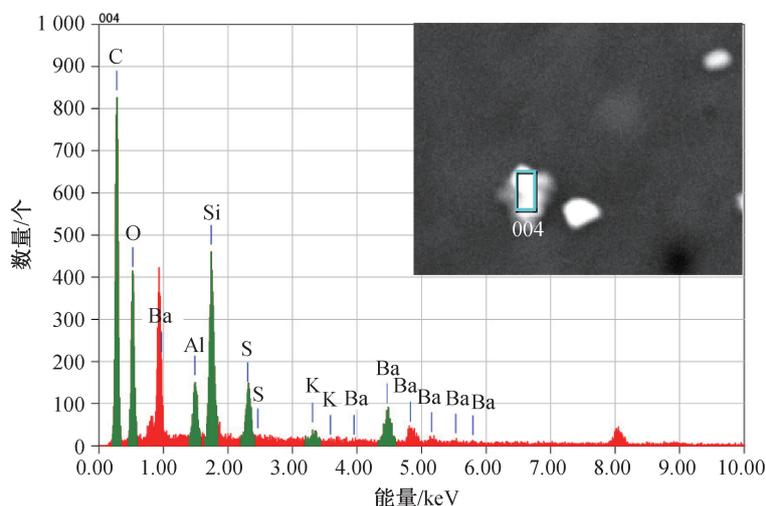


图3 有机颗粒的形貌和能谱图

Fig. 3 Morphology and energy spectrum of organic particles

为三种类型:烟尘颗粒、有机颗粒和矿物颗粒。其中,烟尘颗粒和有机颗粒又可统称为碳质颗粒。

烟尘颗粒性质稳定,主要成分为C元素、O元素和Si元素,有时含有少量的S元素,通常呈链状或密实状,由多个球形颗粒聚集在一起形成,又称烟尘集合体(图2)。有机颗粒则多数呈球形或近球形(图3),主要含C元素和O元素,有时含有少量的S、Si、Cl和K元素,在电子光束作用下非常稳定。矿物颗粒又可按元素组成为富Si颗粒(主要含Si、O元素)、富Ca颗粒(主要含Ca、O元素)、富S颗粒(主要含S、O元素)和金属颗粒(以Fe、Zn、Mg等金属元素的一种为主)等,多为不规则形状(图4)<sup>[3]</sup>。

扫描电镜下,烟煤Y1的第一阶段,即引燃阶段主要以链状的烟尘集合体(烟尘颗粒)为主,约

占52%,随着燃烧的进行,明火阶段、燃尽阶段所占比例逐渐降低,分别为21%、13%,其他形貌的粒子(矿物颗粒)占比明显升高,由引燃阶段、明火阶段的14%、39%,升高到了燃尽阶段的76%,近球形粒子(有机颗粒)也有所降低(图5(a))。相比起烟煤Y1,无烟煤WY1和蜂窝煤FWM燃烧排放颗粒物形貌较为单一,只有近球形粒子和其他粒子。无烟煤在燃烧过程中近球形粒子占比逐渐升高,其他粒子逐渐降低(图5(b)),而蜂窝煤的近球形粒子占比逐渐降低,其他粒子逐渐升高(图5(c)),但无烟煤和蜂窝煤的整个燃烧过程皆以近球形粒子为主。说明相较于烟煤燃烧,无烟煤和蜂窝煤燃烧排放颗粒多为碳质有机颗粒,且蜂窝煤多于无烟煤,这可能与煤的成熟度及成分有关。

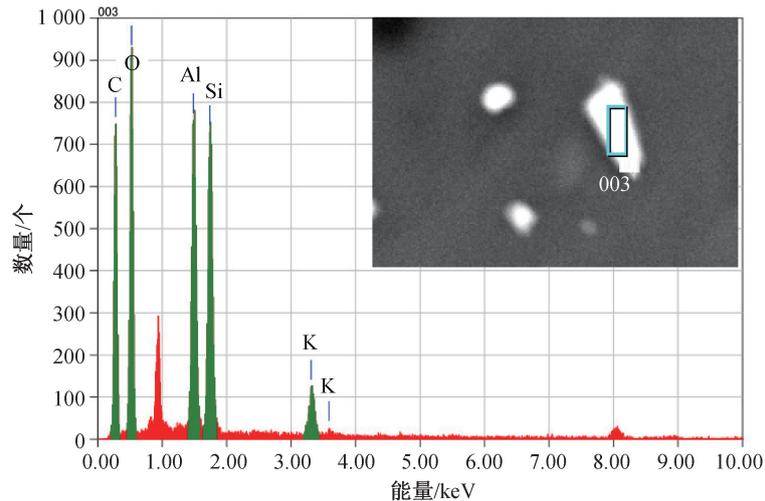


图 4 矿物颗粒的形貌和能谱图

Fig. 4 Morphology and energy spectrum of mineral particles

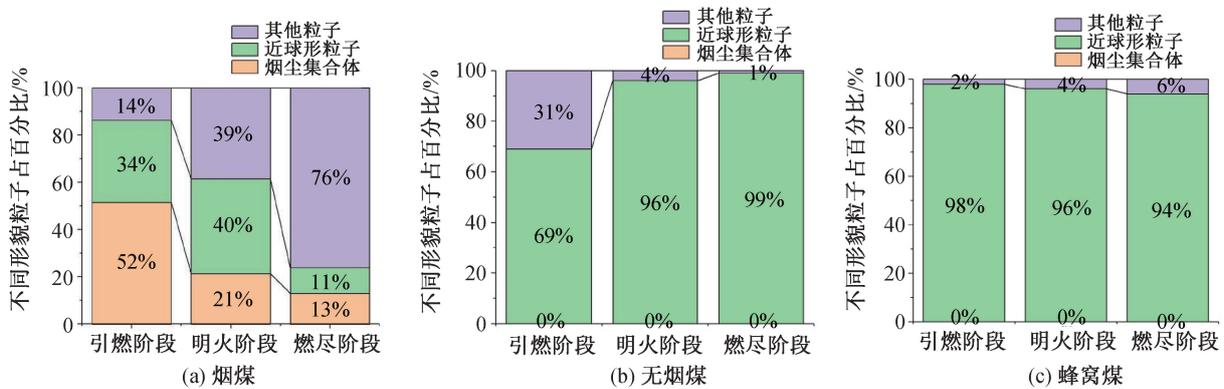


图 5 民用煤燃烧不同阶段各形貌粒子占比

Fig. 5 Proportion of particles with different morphologies in different combustion stages of civil coal

## 2.2 单颗粒的粒径分布

分别对烟煤、无烟煤及蜂窝煤的排放颗粒各选一种进行粒径统计,本次 3 组样品,共统计分析 1 533 个粒子。

图 6 为烟煤 Y1、无烟煤 WY1 及蜂窝煤 FWM 燃烧过程中各阶段的粒径分布特征。可以看出,几乎所有颗粒物粒径均分布在 0.05~0.80 μm 之间,烟煤的烟尘集合体由于聚化程度好,链条较长,粒径较大,粒径均值为 0.45~0.55 μm,粒径主要分布在 0.25~0.75 μm 之间;球形粒子相对较小,粒径均值为 0.15~0.20 μm,与蜂窝煤的球形粒子大小相近,粒径分布区间为 0.10~0.35 μm。相较于烟煤和蜂窝煤,无烟煤的球形粒子相对较大,粒径均值为 0.25~0.35 μm,球形颗粒物分布在 0.05~0.50 μm 之间。这与张银晓<sup>[12]</sup>得出的燃煤颗粒物分布在 0.04~4.50 μm 之间,且这些一次细颗粒物大多集中在 0.35~0.55 μm 左右大致

相符。

## 2.3 不同煤种民用煤燃烧产生气态污染物对比

根据民用燃煤气态污染物单位时间的排放量、耗煤量及燃煤排放 CO、SO<sub>2</sub> 的质量浓度,将第二阶段,即明火状态下,每消耗 1 kg 燃煤所产生的气态污染物的排放量表示气态污染物的排放因子。

经统计分析,得出民用燃煤的 2 种气态污染物排放因子,如图 7 所示。

由图 7 可以看出,3 种煤型之间的气态污染物存在明显差别,CO 排放因子明显高于 SO<sub>2</sub>,最高为 66.70 g/kg,这可能是由于煤燃烧不完全,燃烧效率低造成的。此外,烟煤的 CO 排放因子整体高于无烟煤和蜂窝煤,可能是因为煤种的结构、烟煤挥发分大于无烟煤及蜂窝煤所导致。SO<sub>2</sub> 的排放因子无明显差别,但烟煤 Y2 的 SO<sub>2</sub> 排放因子较其他

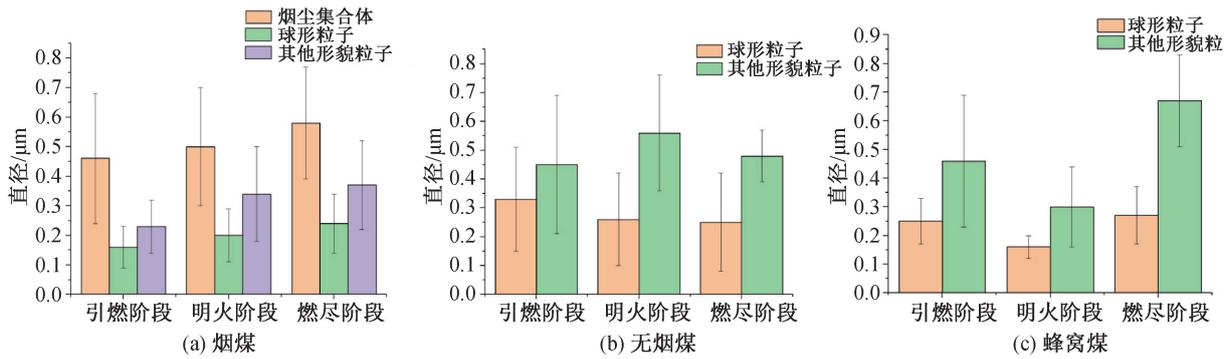


图6 不同煤型各阶段颗粒物粒径均值及标准差

Fig. 6 Mean and standard deviation of particle size of different coal types in different stages

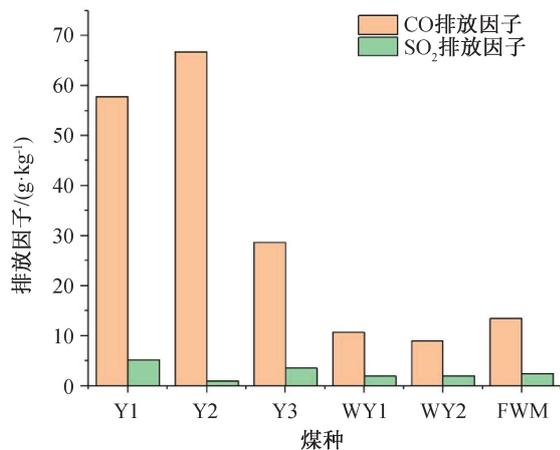


图7 不同煤种气态污染物排放因子

Fig. 7 Emission factors of gaseous pollutants from different coals

煤种最低,这可能与烟煤 Y2 的含硫量低有关。

排放因子的测定值与燃料特性(如挥发分含量、灰分、粒度等)、燃烧条件(如炉膛容积、供氧条件和气流扰动条件等)相关,存在一定差异。将本研究所得数据与已有的文献数据进行对比,具体见表3。对比已有的文献资料,不同煤质、不同燃烧方式的各个指标研究结果差异明显。梁云平等<sup>[13]</sup>研究了民用燃煤中蜂窝煤、煤球、烟煤散煤的气态污染物排放情况,测得的烟煤 CO 排放因子为 86.30 g/kg,高于其他煤型,约为蜂窝煤的 3.9 倍、煤球的 2.3 倍,因所测煤质含硫量相近,SO<sub>2</sub> 排放因子差别不大,但均比本研究较低,可能是因为北京排放标准较严格,产煤的标准限值较高。孙竹如等<sup>[14]</sup>测得的蜂窝煤 CO 排放因子为 78.05 g/kg,与本研究相差较大,可能与本研究采用的蜂窝煤挥发分低有关。刘亚男等<sup>[15]</sup>研究不同生物质及民用煤的燃烧实验,测得的 SO<sub>2</sub> 排放因子与本研究相差不大,但相对应烟煤和蜂窝煤的 CO 排放因子均明显大于本研究结果,可能与燃烧条件不充分

表3 文献报道的民用燃煤排放因子(单位:g·kg<sup>-1</sup>)

Tab. 3 Emission factors of civil coal combustion reported in literature

分类	产地	SO <sub>2</sub>	CO	参考文献
蜂窝煤	北京	1.50	22.40	[13]
煤球	北京	1.91	37.30	[13]
烟煤散煤	北京	1.62	86.30	[13]
蜂窝煤	上海	1.47	78.05	[14]
蜂窝煤	—	1.32	36.81	[15]
烟煤	—	0.72	95.47	[15]
烟煤散煤	—	8.62	52.30	[16]
烟煤	山西忻州	5.22	57.80	本研究
无烟煤	河北保定	2.01	10.70	本研究
蜂窝煤	—	2.41	13.50	本研究

有关。陈建华等<sup>[16]</sup>通过研究不同工况条件下燃煤的排放因子,计算得出蜂窝煤 SO<sub>2</sub>、CO 的排放因子分别为 8.62、52.30 g/kg,与本研究一致性较好。综上所述,说明煤质及采样测试方式等的不同对测定结果都有显著影响。

### 3 结论

1) 烟煤排放的颗粒物前期以链状烟尘颗粒为主,后期以不规则形貌的矿物颗粒为主,无烟煤和蜂窝煤排放的颗粒物整个过程皆主要为近球形粒子的有机颗粒。三种煤型排放颗粒物皆以碳质颗粒为主。

2) 大部分燃煤颗粒的粒径在 0.05 ~ 0.80 μm 之间,烟煤的烟尘集合体粒径均值在 0.45 ~ 0.55 μm 之间,球状粒子与蜂窝煤的球形粒子大小相近,粒径均值区间为 0.15 ~ 0.20 μm,相较于烟煤和蜂窝煤,无烟煤的球形粒子相对较大,粒径均值为 0.25 ~ 0.35 μm,球形颗粒物分布在 0.05 ~ 0.50 μm 之间。

3) 相同质量下,燃煤 CO 的排放量明显高于

SO<sub>2</sub> 的排放量,且烟煤的 CO 排放因子整体高于无烟煤和蜂窝煤,SO<sub>2</sub> 的排放因子与含硫量有关。

4)低成熟度煤炭(烟煤)主要排放烟尘颗粒(又称为黑碳),中高等成熟度的煤炭主要排放有机颗粒。因此,建议政府鼓励居民做饭取暖时采用成熟度高的精煤或其他清洁能源代替。

#### 参考文献:

- [1] 戚涛,高健,李静,等.民用散煤燃烧排放颗粒物微观特征[J].环境工程学报,2017,11(7):4133-4139.
- [2] 张霞,孟琛琛,王丽涛,等.邯郸市大气污染特征及变化趋势研究[J].河北工程大学学报:自然科学版,2015,32(4):69-74.
- [3] 赵承美.民用煤燃烧排放 PM<sub>2.5</sub> 的微观形貌和化学组分[J].中国电机工程学报,2016,36(16):4422-4428.
- [4] 张银晓,卢春颖,张剑,等.民用燃煤排放细颗粒中金属元素排放特征及单颗粒分析[J].中国环境科学,2018,38(9):3273-3279.
- [5] 严沁,孔少飞,刘海彪,等.民用燃煤排放分级颗粒物中重金属排放因子[J].环境科学,2018,39(4):1502-1511.
- [6] 张熠晨,薛陈利,刘杰,等.不同居民燃煤炉具大气污染物排放差异性减排[J].环境科学,2020,2:1-9.
- [7] 陈睿,陆雅静,郭祥,等.河北省民用煤大气污染物排放特征及清单建立[J].河南理工大学学报,2019,38(6):61-68.
- [8] 马丽萍,曹国良,郝国朝,等.陕西省民用煤燃烧颗粒物排放因子测定及分析[J].环境工程,2018,36(10):161-164.
- [9] 孔少飞,白志鹏,陆炳.民用燃料排放 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 碳组分排放因子的对比[J].中国环境科学,2014,34(11):2749-2756.
- [10] 魏哲,张泽琨,史文浩,等. APEC 期间河北省大气污染及 PM<sub>2.5</sub> 来源变化特征[J].河北工程大学学报:自然科学版,2016,33(4):77-88.
- [11] BOND T C, COVERT D S, KRAMLICH J C, et al. Primary Particle Emissions from Residential Coal Burning: Optical Properties and Size Distributions[J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2002, 107(D21):8347.
- [12] 张银晓.民用燃煤排放一次细颗粒物的形貌、组分和吸湿特性研究[D].山东:山东大学,2019.
- [13] 梁云平,张大伟,林安国,等.北京市民用燃煤烟气中气态污染物排放特征[J].环境科学,2017,38(5):1775-1782.
- [14] 孙竹如,吴依平.上海市燃煤二氧化硫排放因子的研究[J].上海环境科学,1988,7(12):15-18.
- [15] 刘亚男,钟连红,韩力慧,等.民用燃料烟气中气态污染物及水溶性粒子的排放[J].2019,39(8):3225-3232.
- [16] 陈建华,薄以匀,李培省,等.北京市民用小煤炉大气污染物排放特征研究[C]//中国环境科学学会.第十届全国大气环境学术会议论文集.南宁:中国环境科学学会,2003:303-307.

(责任编辑 王利君)