

# 民用燃料烟气中气态污染物及水溶性无机离子的排放

刘亚男<sup>1</sup>, 钟连红<sup>2\*</sup>, 韩力慧<sup>1\*</sup>, 闫静<sup>2</sup> (1.北京工业大学环境与能源工程学院, 区域大气复合污染防治北京市重点实验室, 北京 100124; 2.北京市环境保护科学研究院, 北京 100037)

**摘要:** 选取北京市地区典型生物质燃料(玉米芯、玉米秆、黄豆秆、草梗、松木、栗树枝、桃树枝)以及民用煤(烟煤、蜂窝煤)在实验室内进行了模拟燃烧实验,采用 Thermo Fisher 42i 型化学发光 NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> 分析仪、43i 型脉冲荧光 SO<sub>2</sub> 分析仪、48i 型 CO 分析仪对烟气中的 NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、CO 进行全程在线监测;对燃烧产生的颗粒物样品进行采集,采用 ICS 90A、ICS2000 离子色谱仪对不同粒径段颗粒物中的水溶性无机离子进行测定.研究表明:3 类民用燃料排放因子均值由大到小的顺序,SO<sub>2</sub> 为民用煤>薪柴>秸秆;CO 为秸秆>民用煤>薪柴;NO<sub>x</sub> 为薪柴>民用煤>秸秆.薪柴燃烧产生的 PM<sub>2.5</sub> 中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量最高,占总水溶性无机离子的 22%~30%;秸秆类燃烧产生 PM<sub>2.5</sub> 中的水溶性无机离子 K<sup>+</sup> 占绝对优势,占总水溶性无机离子的 36%~49%,其次为 Cl<sup>-</sup> 或 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,两者之和占总水溶性无机离子的 35%~44%.3 类民用燃料中秸秆类燃烧排放的颗粒物中水溶性无机离子的排放因子最高,其次为薪柴类燃料,民用煤最低.本实验对不同粒径段颗粒物中 9 种水溶性无机离子进行了分析(Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).薪柴类燃料燃烧排放的颗粒物中,Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、F<sup>-</sup> 的排放因子在 0~2.5μm 粒径段内最大,Mg<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 的排放因子在 2.5~10μm 粒径段内最大.秸秆类燃料除 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 外,其余离子的排放因子均在 0~2.5μm 粒径段内达到最大.对于烟煤而言,除了 K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 外,其余离子的排放因子均在 0~2.5μm 粒径段内达到最大;蜂窝煤中 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的排放因子均在 0~2.5μm 粒径段内达到最大.

**关键词:** 民用燃料; 气态污染物; 水溶性无机离子

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2019)08-3225-08

**Emission of gaseous pollutants and water-soluble inorganic ions from civil fuel flue gas.** LIU Ya-nan<sup>1</sup>, ZHONG Lian-hong<sup>2\*</sup>, HAN Li-hui<sup>1\*</sup>, YAN Jing<sup>2</sup> (1.Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2.Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China). *China Environmental Science*, 2019,39(8): 3225~3232

**Abstract:** The typical biomass fuels (made of corn cob, corn stalks, soybean stalks, straw stalks, pine, chestnut branches, peach branches) and civil coal (bituminous coal, honeycomb coal) were selected in Beijing to carry out simulated combustion experiments in the laboratory. The whole-process online monitoring of NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> and CO in flue gas was carried out using Thermo Fisher 42i chemiluminescence NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> analyzer, 43i pulsed fluorescence SO<sub>2</sub> analyzer and 48i CO analyzer. The particle samples were collected and the water-soluble inorganic ions in the particles of different particle sizes were measured by ICS 90A and ICS2000 ion chromatograph. The results showed that the average emission factors of SO<sub>2</sub> from three kinds of civil fuels were civil coal > fuelwood > straw; CO emission factors were straw > civil coal > fuelwood; and NO<sub>x</sub> emission factors were fuelwood > Civil coal > straw. The content of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in PM<sub>2.5</sub> of firewood combustion is the highest, accounting for 22%~30% of the total water-soluble ions. K<sup>+</sup> takes an absolute advantage in the composition of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> of straw, accounting for 36%~49% of the total water-soluble ions. Among the three types of civil fuels, straw combustion has the highest emission factor of water-soluble inorganic ions, followed by fuelwood fuel and civil coal. Nine kinds of water-soluble inorganic ions (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) were analyzed in this experiment. The emission factors of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, F<sup>-</sup> from firewood combustion are the largest in the range of 0~2.5μm, while those of Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> are the largest in the range of 2.5~10μm. Except Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, the emission factors of other ions from straw fuels reached the maximum in the range of 0~2.5μm particle size. For bituminous coal, except K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>, the emission factors of other ions reach the maximum in the particle size range of 0~2.5μm. The emission factors of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in honeycomb coal reach the maximum in the range of 0~2.5μm particle size.

**Key words:** civil fuels; gaseous pollutants; water-soluble inorganic ions

生物质燃烧产生的污染物包括气体及气溶胶组分、无机水溶性离子和碳质颗粒物.其中燃烧排放的 CO、NO<sub>x</sub>、非甲烷总烃(NMHC)参与大气光化学反应,SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等污染气体与酸雨的形成密不可分;

收稿日期: 2019-01-15

基金项目: 居民燃煤关键大气污染物排放的检测方法及污染控制效果的综合评价方法研究(2017YFC0211404);国家重点研发计划(2018YFC0213203)

\* 责任作者, 研究员, Lianhongzhong@163.com; 副教授, hlh@bjut.edu.cn

此外,其排放的颗粒物中包含多种水溶性无机离子,其对大气环境、生态系统及人体健康产生重要影响<sup>[1-3]</sup>,这些组分直接或间接影响太阳辐射从而改变大气的辐射平衡<sup>[4]</sup>、大气光化学性质,引起大气灰霾现象<sup>[5]</sup>.

我国是一个农业大国,薪柴和农作物秸秆作为家庭炊事和取暖用的燃料被广泛使用,收割后部分秸秆在田间直接焚烧.近几年,由于生物质及民用燃煤燃烧造成的区域性大气污染事件屡见不鲜.梁云平等<sup>[6]</sup>以北京远郊农村居民常用的蜂窝煤、煤球、烟煤散煤为实验用煤,开展燃烧实验.研究了烟气无机污染物排放因子、VOCs 释放情况,研究表明蜂窝煤、煤球、烟煤燃烧排放的气态污染物中 SO<sub>2</sub> 排放因子分别为 1.50, 1.91, 1.62kg/t; NO<sub>x</sub> 排放因子分别为 0.420, 0.901, 2.20kg/t; CO 排放因子分别为 22.4,37.3, 87.3kg/t.朱佳雷等<sup>[7]</sup>利用长三角秸秆焚烧大气污染物排放清单,通过区域大气环境模拟系统对一次重霾污染天气事件进行模拟,结果显示秸秆焚烧可导致区域大气中 PM<sub>10</sub>、CO 浓度上升 30%以上,黑碳和有机物对消光的贡献明显增强.唐喜斌等<sup>[8]</sup>选取小麦、水稻、油菜、豆秸和薪柴等 5 类典型作物秸秆,分别采用露天焚烧和炉灶燃烧 2 种燃烧方式,实测其气态污染物和颗粒物排放特征.结果表明,露天燃烧各类秸秆的 CO、NO<sub>x</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 平均排放因子约为 28.7,1.2 和 2.65g/kg.可见民用燃料燃烧会产生大量的无机、有机气态污染物及颗粒物,对人体健康及环境造成了较大的影响.

为了研究颗粒物的物质组成及其理化特性,洪蕾等<sup>[1]</sup>选取 6 种稻草及 5 种麦秸,测定的 3 种阴离子中,Cl<sup>-</sup> 含量最高,明燃时麦秸与稻草中 Cl<sup>-</sup> 的排放因子均值分别为 0.726 和 0.246g/kg,阴燃下分别为

0.418 和 0.301g/kg,明然条件下麦秸与稻草中 K<sup>+</sup> 的排放因子均值分别为 0.514 和 0.11g/kg,阴燃时排放因子远低于明燃时数值,分别为 0.120 和 0.053g/kg.

以往的研究多是对生物质或民用煤的单一物种研究,且对水溶性离子的粒径分布特征研究较少.本研究选用薪柴(栗树枝、桃树枝、松木)、秸秆(玉米芯、玉米秆、黄豆秆、草梗)和民用煤(烟煤、蜂窝煤)作为燃烧研究对象,全程监测燃烧过程中气态污染物的浓度及变化,定量对比研究不同粒径段颗粒物中水溶性离子的含量,从而得出不同离子的粒径分布特征,对颗粒物中离子的控制及去除提供可靠资料和科学依据.

1 材料与方法

1.1 仪器

Thermo Fisher 42i 型化学发光 NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> 分析仪、43i 型脉冲荧光 SO<sub>2</sub> 分析仪、48i 型 CO 分析仪(美国热电);崂应 3012H 型自动烟尘/气测试仪(青岛崂应);双极虚拟撞击颗粒物采样器;ICS 90A、ICS2000 离子色谱仪(美国戴安).

1.2 燃烧实验

| 表 1 煤质检测结果                           |       |                     |       |                     |
|--------------------------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|
| Table 1 Test result of coal property |       |                     |       |                     |
| 检测项目                                 | 蜂窝煤   |                     | 烟煤    |                     |
|                                      | 检测结果  | 标准限值 <sup>[9]</sup> | 检测结果  | 标准限值 <sup>[9]</sup> |
| 灰分(Ad)(%)                            | 28.68 | ≤31.0               | 6.63  | ≤16.0               |
| 挥发分(Vdaf)(%)                         | 8.64  | ≤10.0               | 33.76 | ≤10.0               |
| 全硫(St,d)(%)                          | 0.32  | ≤0.40               | 0.13  | ≤0.40               |
| 发热量<br>(Qgr,d)(MJ*kg <sup>-1</sup> ) | 22.52 | ≥21.0               | 28.37 | -                   |

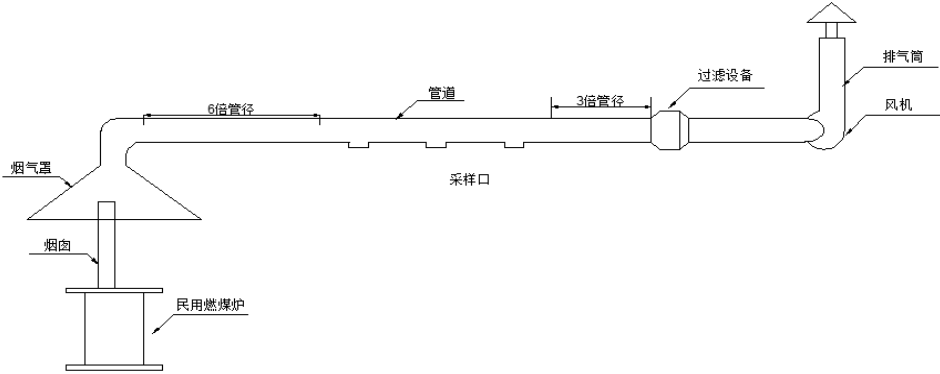


图 1 采样系统示意图  
Fig.1 Schematic of sampling system

在北京地区采集 7 种当地典型的生物质样品,包括玉米芯、玉米秆、黄豆秆、草梗、松木、栗树枝、桃树枝,并选取 2 种民用煤(蜂窝煤、烟煤)进行燃烧实验,实验用的煤种煤质检测结果见表 1.

国内外对民用燃料燃烧排放污染物的检测主要采用烟罩法和烟道采样法<sup>[10]</sup>.本研究基于稀释通道原理建立了民用煤污染物检测平台,平台包括集气罩、稀释管道、阀门、过滤设备、风机和排气筒等,分别对 7 种生物质样品和 2 种民用煤进行室内模拟燃烧实验,如图 1 所示.通过风机的引风作用将洁净空气与高浓度烟气一同吸入烟气集气罩中,使其在烟道内混合均匀,并在监测段进行采样.

1.3 气体污染物及颗粒物样品的采集与分析

本实验采用民用炉具对 7 种生物质和 2 种民用煤样品分别进行模拟燃烧实验.在监测采样段使用 3012H 型自动烟尘/气测试仪测试烟气流速;使用热电 42i、43i、48i 分析仪对烟气中的 NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、CO 进行全程在线监测;调节双极虚拟撞击分级采样器的相关参数,选取相应采样嘴对烟气颗粒物样品进行采集,粒径范围分别为:0~2.5,2.5~10,10~100μm 三个粒径段,然后采用 ICS 90A、ICS2000 离子色谱仪对颗粒物中水溶性无机离子进行分析.

采样前对仪器进行校正,且预先将采样所用的石英膜置于马弗炉中 600℃焙烧 4h,冷却后置于干燥器平衡 24h,称重后放入铝箔中待用.采样结束后,将滤膜置于膜盒中,密封冷藏保存至分析.

本研究对各类气态、颗粒物污染物的排放因子进行了计算分析,计算方法见式(1).

$$EF_j = \frac{m_j}{M}$$

(1)

式中:EF<sub>j</sub>为 j 类污染物的排放因子,g/kg;m<sub>j</sub>为 j 类污染物的排放量,g;M 为燃料质量,kg.

2 结果与讨论

2.1 无机气态污染物排放特征

排放因子是表征气态污染物排放特征的重要参数,也是建立污染源排放清单的基础数据.测定固体燃料燃烧产生气态污染物的排放因子是通过模拟燃烧实验测定燃料的消耗量和气态污染物的排放量来获得的.本研究在实验室内模拟秸秆、薪柴、民用煤

三类民用燃料在明火充分燃烧条件下燃烧产生的气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO)的排放因子.

表 2 3 类民用燃料燃烧排放气态污染物的排放因子(g/kg)  
Table 2 Emission factors of gaseous pollutants emitted by the combustion of three types of civil fuels (g/kg)

| 项目  | 种类  | SO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> | CO      |
|-----|-----|-----------------|-----------------|---------|
| 薪柴  | 栗树枝 | 0.534           | 2.938           | 44.257  |
|     | 桃树枝 | 0.240           | 2.476           | 51.738  |
|     | 松木  | 0.142           | 2.027           | 58.758  |
|     | 平均值 | 0.305           | 2.481           | 51.585  |
| 秸秆  | 玉米芯 | 0.220           | 0.675           | 203.377 |
|     | 玉米秆 | 0.217           | 1.202           | 179.296 |
|     | 黄豆秆 | 0.032           | 1.069           | 215.807 |
|     | 草梗  | 0.163           | 0.581           | 178.966 |
|     | 平均值 | 0.158           | 0.882           | 194.362 |
| 民用煤 | 烟煤  | 0.721           | 3.721           | 95.473  |
|     | 蜂窝煤 | 1.320           | 0.676           | 36.815  |
|     | 平均值 | 1.021           | 2.199           | 66.144  |

如表 2 所,薪柴类、秸秆类和民用煤在明火充分燃烧的状态下,SO<sub>2</sub> 的排放因子分别为 0.305,0.158 和 1.021g/kg; NO<sub>x</sub> 的排放因子分别为 2.481,0.882 和 2.199g/kg; CO 的排放因子分别为 51.585,194.362 和 66.144g/kg.

Zhang 等<sup>[11]</sup>对小麦、灌木、木头燃烧排放的气态污染物进行了测定,其 CO 的排放因子分别为 61.1,66.6,65.3.7g/kg,CO<sub>2</sub> 的排放因子分别为 1320,1500,1500g/kg, NO<sub>x</sub> 的排放因子分别为 1.14,1.95,0.543g/kg,SO<sub>2</sub> 的排放因子分别为 0.031,0.005,0.031g/kg. Sahai 等<sup>[12]</sup>和 Dhammapala 等<sup>[13]</sup>均对小麦、玉米秸秆等生物质进行了燃烧实验,其气态污染物的排放因子均与本实验结果相近.Sinha 等<sup>[14]</sup>应用火灾中实测数据试验及火灾时空中直接采样的方法,测定出非洲南部国家森林火灾释放 SO<sub>2</sub> 的排放因子为(0.35±0.16)g/kg;王书肖等<sup>[15]</sup>测得秸秆露天燃烧 SO<sub>2</sub> 的排放因子为 0.56g/kg,王艳等<sup>[16]</sup>测得玉米、小麦、花生和棉花秸秆露天焚烧 SO<sub>2</sub> 的排放因子分别为 (0.43±0.11),(0.6±0.26),(0.89±0.13),(0.11±0.04) g/kg,本文所测薪柴类和秸秆类 SO<sub>2</sub> 排放因子均在上述范围内.

将民用煤燃烧排放的气态污染物排放因子与以往研究结果对比,结果如表 3 所示,由于煤质以及燃烧方式等的不同,导致污染物排放因子有较大的差异,CO 的差异最为明显.

表 3 文献报道的民用燃煤排放因子(g/kg)  
Table 3 Emission factors of civil coal in literatures (g/kg)

| 分类   | SO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> | CO     | 文献   |
|------|-----------------|-----------------|--------|------|
| 蜂窝煤  | 1.50            | 0.420           | 22.4   | [6]  |
| 烟煤散煤 | 1.62            | 2.20            | 86.3   | [6]  |
| 蜂窝煤  | 1.47            | 0.50            | 78.05  | [17] |
| 烟煤散煤 | 4.36            | 0.65            | —      | [18] |
| 蜂窝煤  | 3.12            | 0.39            | 0.63   | [19] |
| 烟煤散煤 | 15.89           | 0.52            | 44.84  | [20] |
| 蜂窝煤  | 1.320           | 0.676           | 36.815 | 本研究  |
| 烟煤   | 0.721           | 3.721           | 95.473 | 本研究  |

由图 2 可见,3 类民用燃料 SO<sub>2</sub> 的排放因子均值大小顺序为:民用煤>薪柴>秸秆.其中秸秆类 SO<sub>2</sub> 排放因子均值为 0.158g/kg,玉米芯>玉米秆>草梗>黄豆秆;薪柴类 SO<sub>2</sub> 排放因子均值为 0.305g/kg,栗树枝>桃树枝>松木;民用煤 SO<sub>2</sub> 排放因子均值为 1.021g/kg,蜂窝煤>烟煤.

3 类民用燃料燃烧排放的 CO 排放因子均值大小顺序为:秸秆>民用煤>薪柴.其中秸秆类 CO 排放因子均值为 194.362g/kg,黄豆秆>玉米芯>玉米秆>草梗;薪柴类 CO 排放因子均值为 51.585g/kg,松木>桃树枝>栗树枝;民用煤 CO 排放因子均值为 66.144g/kg,烟煤>蜂窝煤,这是因为蜂窝煤与空气接触面积大,燃烧较为充分.

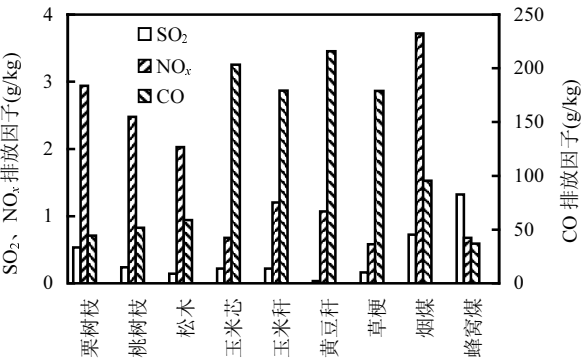


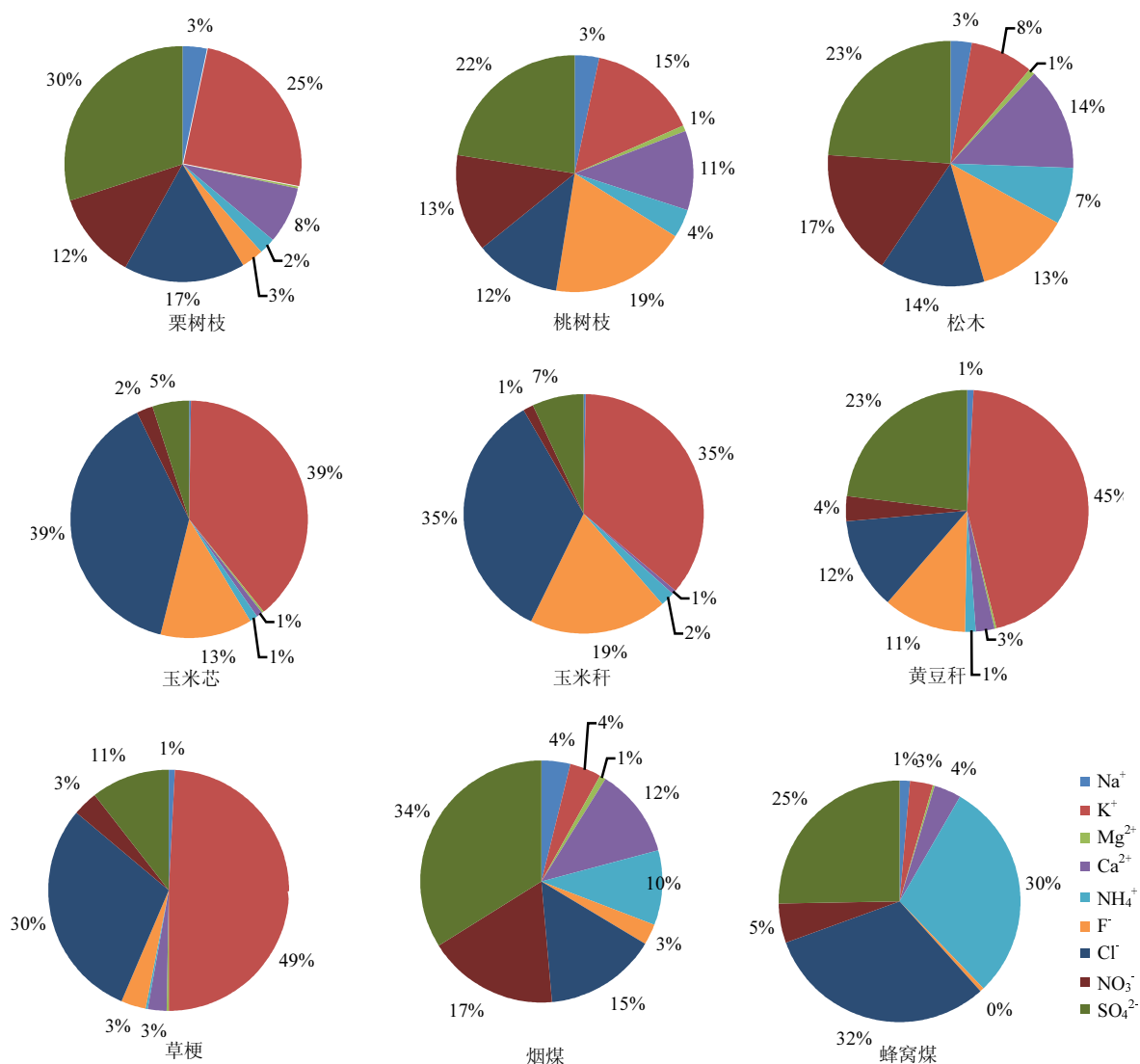
图 2 民用燃料燃烧排放的气态污染物的排放因子比较  
Fig.2 Comparison of emission factors of gaseous pollutants emitted by civil fuel combustion

NO<sub>x</sub> 的排放因子均值大小顺序为:薪柴>民用煤>秸秆.其中秸秆 NO<sub>x</sub> 排放因子均值为 0.882g/kg,玉米秆>黄豆秆>玉米芯>草梗;薪柴类 NO<sub>x</sub> 排放因子均值为 2.481g/kg,栗树枝>桃树枝>松木;民用煤 NO<sub>x</sub> 排放因子均值为 2.199g/kg,烟煤>蜂窝煤.

2.2 水溶性无机离子

2.2.1 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性无机离子的占比 如图 3 所示,薪柴类燃料燃烧产生的 PM<sub>2.5</sub> 中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量最高,占总水溶性无机离子的 22%~30%;其次为 K<sup>+</sup>、F<sup>-</sup> 或 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,三者之和占总离子的 35%~48%.秸秆类燃料燃烧产生的 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性无机离子的组成都以 K<sup>+</sup> 占绝对优势,占总水溶性无机离子的 36%~49%;其次为 Cl<sup>-</sup> 或 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,两者之和占总水溶性无机离子的 35%~44%.王玉珏等<sup>[21]</sup>针对玉米和小麦秸秆的燃烧模拟实验也发现,燃烧排放 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性无机离子的组成以 Cl<sup>-</sup> 占主导,其次为 K<sup>+</sup>,而 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 含量很低.王丹等<sup>[22]</sup>测得小麦、水稻、玉米和棉花秸秆燃烧排放烟尘中水溶性无机离子以 K<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 占主导,分别为 33.1%和 43.6%.民用煤类燃料中,烟煤燃烧排放的 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性无机离子的百分含量依次为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>Ca<sup>2+</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>;蜂窝煤燃烧排放的 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性无机离子的百分含量依次为 Cl<sup>-</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Ca<sup>2+</sup>,且 Cl<sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 二者之和占总离子的比例为 61%.

2.2.2 不同粒径段颗粒物中水溶性无机离子的排放因子 由图 4 可知,3 类民用燃料中秸秆类燃烧排放的总悬浮颗粒物中(TSP)水溶性无机离子的排放因子最高,在 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 5 种阳离子中,K<sup>+</sup> 的排放因子最高,玉米芯、玉米秆、黄豆秆、草梗 4 种秸秆中 K<sup>+</sup> 的排放因子分别为 639.472,1065.278,827.668 和 1155.358mg/kg;其次为 Ca<sup>2+</sup>,其排放因子分别为 31.814,69.923,159.885 和 162.221mg/kg;NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 的排放因子最低. F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 4 种阴离子中,Cl<sup>-</sup> 的排放因子最高,4 种秸秆中 Cl<sup>-</sup> 的排放因子分别为 648.888,1025.511,269.905 和 724.098mg/kg,其次为 F<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的排放因子最低.洪蕾等<sup>[1]</sup>选取 6 种稻草及 5 种麦秸,测定的 3 种阴离子中, Cl<sup>-</sup> 含量最高,明燃时麦秸与稻草中 Cl<sup>-</sup> 的排放因子均值分别为 0.726 和 0.246g/kg,而 5 种阳离子中,明燃条件下麦秸中 K<sup>+</sup> 排放因子最高,均值为 0.514g/kg,结果与本研究相似.Yisheng Zhang 等<sup>[23]</sup>测定了稻秆燃烧排放颗粒物中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 8 种水溶性离子的排放因子,分别为 0.44,0.64,0.03,0.04,0.00,0.06,0.83,0.03,0.18g/kg,与本实验结果相近.

图 3 不同民用燃料燃烧产生的 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性无机离子的百分含量Fig.3 Percentage of water-soluble inorganic ions in PM<sub>2.5</sub> in different civil fuel combustion

其次为薪柴类燃料.在 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 5 种阳离子中, Ca<sup>2+</sup> 的排放因子最高,栗树枝、桃树枝、松木 3 种薪柴中 Ca<sup>2+</sup> 的排放因子分别为 145.929, 203.453, 211.338 mg/kg; 其次为 K<sup>+</sup>, 其排放因子分别为 128.515, 105.606, 52.014 mg/kg; Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的排放因子较低. F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 4 种阴离子中, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 的排放因子较高, 其次为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 F<sup>-</sup>.

民用煤燃烧排放的 TSP 中水溶性无机离子的排放因子最低, 在 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 5 种阳离子中, 烟煤中 Ca<sup>2+</sup> 的排放因子最高, 为 109.195 mg/kg; 其次是 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 K<sup>+</sup>, 排放因子分别为 39.709 和 35.082 mg/kg; Na<sup>+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 的排放因子较低. 蜂窝煤中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的排放因子最高, 为 96.892 mg/kg, 其次为 Ca<sup>2+</sup>, 排放因子为 49.471 mg/kg; Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>

的排放因子较低. F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 4 种阴离子中, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的排放因子最高, 烟煤和蜂窝煤 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的排放因子分别为 221.992 和 120.629 mg/kg, Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup> 的排放因子最低.

如图 4(a)所示, 薪柴类燃料燃烧排放的颗粒物中 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、F<sup>-</sup> 的排放因子在 0~2.5 μm 粒径段内达到最大; Mg<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 的排放因子在 2.5~10 μm 粒径段内达到最大; 而 Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 则无明显的粒径分布特征. 由图 4(b)可知, 秸秆类燃料燃烧排放的颗粒物中, Ca<sup>2+</sup> 的排放因子在 2.5~10 μm 粒径段内达到最大; Mg<sup>2+</sup> 无明显的粒径分布特征; 其余离子的排放因子均在 0~2.5 μm 粒径段内达到最大. 由图 4(c)可知, 烟煤除了 K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 外, 其余离子的排放因子均在 0~2.5 μm 粒径段内达到最大; 蜂窝煤除

Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、F<sup>-</sup>外,其余离子的排放因子均在 0~2.5μm 粒径段内达到最大.

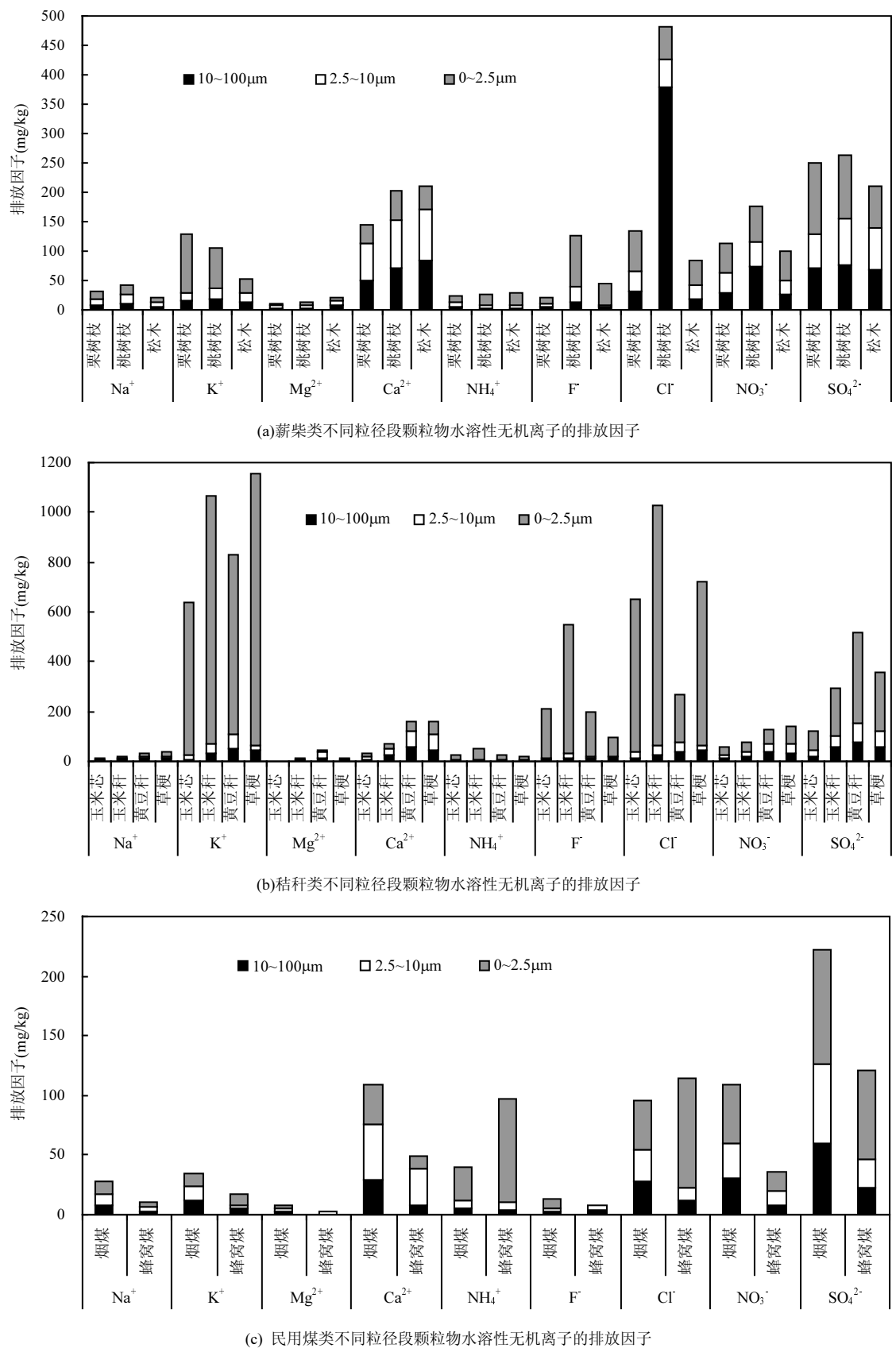


图 4 不同粒径段颗粒物中水溶性无机离子的排放因子

Fig. 4 Emission factors of water-soluble inorganic ions in particulates of different particle sizes

### 3 结论

3.1 薪柴类、秸秆类、民用煤在明火充分燃烧的状态下,  $\text{SO}_2$  的排放因子分别为 0.305, 0.158 和 1.021 g/kg;  $\text{NO}_x$  的排放因子分别为 2.481, 0.882 和 2.199 g/kg; CO 的排放因子分别为 51.585, 194.362 和 66.144 g/kg.

3.2 3 类民用燃料  $\text{SO}_2$  的排放因子均值大小顺序为: 民用煤>薪柴>秸秆; CO 的排放因子均值大小顺序为: 秸秆>民用煤>薪柴;  $\text{NO}_x$  的排放因子均值大小顺序为: 薪柴>民用煤>秸秆.

3.3 薪柴燃烧排放  $\text{PM}_{2.5}$  中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量最高, 占总水溶性无机离子的 22%~30%; 其次为  $\text{K}^+$ 、 $\text{F}^-$  或  $\text{NO}_3^-$ , 三者之和占总离子的 35%~48%. 秸秆燃烧产生的  $\text{PM}_{2.5}$  中水溶性无机离子的组成都以  $\text{K}^+$  占绝对优势, 占总水溶性无机离子的 36%~49%; 其次为  $\text{Cl}^-$  或  $\text{SO}_4^{2-}$ , 两者之和占总水溶性无机离子的 35%~44%.

3.4 3 类民用燃料中秸秆类燃烧排放的 TSP 中水溶性无机离子的排放因子最高, 在  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  5 种阳离子中,  $\text{K}^+$  的排放因子最高,  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  4 种阴离子中,  $\text{Cl}^-$  的排放因子最高; 其次为薪柴类燃料, 在阳离子中,  $\text{Ca}^{2+}$  的排放因子最高, 阴离子中,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  的排放因子较高; 民用煤燃烧排放的 TSP 中水溶性无机离子的排放因子最低.

3.5 薪柴类燃料燃烧排放的颗粒物中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{F}^-$  的排放因子在 0~2.5  $\mu\text{m}$  粒径段内达到最大;  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的排放因子在 2.5~10  $\mu\text{m}$  粒径段内达到最大; 而  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  则无明显的粒径分布特征. 秸秆类燃料燃烧排放的颗粒物中,  $\text{Ca}^{2+}$  的排放因子在 2.5~10  $\mu\text{m}$  粒径段内达到最大;  $\text{Mg}^{2+}$  无明显的粒径分布特征; 其余离子的排放因子均在 0~2.5  $\mu\text{m}$  粒径段内达到最大. 对于烟煤而言, 除了  $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  外, 其余离子的排放因子均在 0~2.5  $\mu\text{m}$  粒径段内达到最大; 蜂窝煤除  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{F}^-$  外, 其余离子的排放因子均在 0~2.5  $\mu\text{m}$  粒径段内达到最大.

#### 参考文献:

[1] 洪 蕾. 秸秆焚烧烟尘中 OC/EC、水溶性离子及有机物的组成 [D]. 南京: 南京信息工程大学, 2015.  
Hong L. Composition of organic carbon/elemental carbon, water-soluble ions and organic matter from crop straw combustion [D]. Nanjing: Nanjing University of information Science and Technology,

2015.  
[2] Ziemke J R, Chandra S, Duncan B N, et al. Recent biomass burning in the tropics and related changes in tropospheric ozone [J]. *Geophysical Research Letters*, 2009, 36(15): 172-173.  
[3] Alves C, Vicente A, Nunes T, et al. Summer 2009 wildfires in Portugal: Emission of trace gases and aerosol composition [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(3): 641-649.  
[4] Menon S, Hansen J, Nazarenko L, et al. Climate effects of black carbon aerosols in China and India [J]. *Science*, 2002, 297(5590): 2250-2253.  
[5] 邓丛蕊. 中国大气气溶胶中生物质燃烧的源追踪及灰霾的形成机制 [D]. 上海: 复旦大学, 2011.  
Deng C R. Identification of biomass burning source in aerosols and the formation mechanism of haze [D]. Shanghai: Fudan university, 2011.  
[6] 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.  
Liang Y P, Zhang D W, Lin A G, et al. Emission Characteristics of Residential Coal Combustion Flue Gas in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(5): 1775-1782.  
[7] 朱佳雷, 王体健, 邓君俊, 等. 长三角地区秸秆焚烧污染物排放清单及其在重霾污染天气模拟中的应用 [J]. *环境科学学报*, 2012, 32(12): 3045-3055.  
Zhu J L, Wang T J, Deng J J, et al. An emission inventory of air pollutants from crop residue burning in Yangtze River Delta Region and its application in simulation of a heavy haze weather process [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(12): 3045-3055.  
[8] 唐喜斌, 黄 成, 楼晟荣, 等. 长三角地区秸秆燃烧排放因子与颗粒物成分谱研究 [J]. *环境科学*, 2014, 35(5): 1623-1632.  
Tang X B, Huang C, Lou S R, et al. Emission Factors and PM Chemical Composition Study of Biomass Burning in the Yangtze River Delta Region [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(5): 1623-1632.  
[9] DB 11/097-2014 低硫散煤及制品 [S].  
DB 11/097-2014 Low sulfur coal and its products [S].  
[10] 张 琦, 李 庆, 蒋靖坤, 等. 一套民用固体燃料燃烧大气污染物排放测试系统的搭建和评测 [J]. *环境科学学报*, 2016, 36(9): 3393-3399.  
Zhang Q, Li Q, Jiang J K, et al. A measurement system to characterize air pollutant emissions from residential solid fuel combustion [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(9): 3393-3399.  
[11] Zhang J, Smith K R, Y M, et al. Greenhouse gases and other airborne pollutants from household stoves in China: a database for emission factors [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(26): 4537-4549.  
[12] Sahai S, Sharma C, Singh D P, et al. A study for development of emission factors for trace gases and carbonaceous particulate species from in situ burning of wheat straw in agricultural fields in India [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 9173-9186.  
[13] Dhammapala R, Claiborn C, Jeff C, et al. Particulate emission from wheat and Kentucky blue grass stubble burning in eastern Washington and northern Idaho [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 1007-1015.  
[14] Sinha P, Hobbs P V, Yokelson R J, et al. Emissions of trace gases and particles from savanna fires in Southern Africa [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2003, 108(D13).

- [15] 王书肖,张楚莹.中国秸秆露天焚烧大气污染物排放时空分布 [J]. 中国科技论文在线, 2008,(5):329-333.  
Wang S X, Zhang C Y. Spatial and temporal distribution of air pollutant emissions from open burning of crop residues in China [J]. Sciencepaper Online, 2008,(5):329-333.
- [16] 王 艳,郝炜伟,程 轲,等.秸秆露天焚烧典型大气污染物排放因子 [J]. 中国环境科学, 2018,38(6):2055-2061.  
Wang Y, Hao W W, Cheng K. et al. Emission factors of typical air pollutants from open burning of crop straws [J]. China Environmental Science, 2018,38(6):2055-2061.
- [17] 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.  
Sun Z R, Wu Y P. Study on sulfur dioxide emission factor of coal burning in Shanghai. Shanghai Environmental Sciences, 1988,7(12): 15-18.
- [18] 田贺忠,郝吉明,陆永琪,等.中国氮氧化物排放清单及分布特征 [J]. 中国环境科学, 2001,21(6):493-497.  
Tian H Z, Hao J M, Lu Y Q, et al. Inventories and distribution characteristics of  $\text{NO}_x$  emissions in China [J]. China Environmental Science, 2001,21(6):493-497.
- [19] 姚渭溪,沈迪新,李玉琴,等.烟煤作民用燃料可行性的探讨 [J]. 环境科学, 1984,5(4):83-87.  
Yao W X, Shen D X, Li Y Q, et al. Discussion on the feasibility of bituminous coal as a civil fuel [J]. Environmental Science, 1984,5(4):83-87.
- [20] 周伯俞,胡经政,袁镇杰,等.906 型节煤炉具的研究 [J]. 煤炭加工与综合利用, 1992,(1):29-33.  
Zhou B Y, Hu J Z, Yuan Z J, et al. Research on type 906 coal saving furnace [J]. Coal processing and comprehensive utilization, 1992,(1): 29-33.
- [21] 王玉珏,胡 敏,王 渝,等.秸秆燃烧排放  $\text{PM}_{2.5}$  特征及影响因素研究 [J]. 化学学报, 2016,74(4):356-362.  
Wang Y J, Hu M, Wang Y, et al. Study on characteristics and influencing factors of  $\text{PM}_{2.5}$  emission from straw burning [J]. ACTA CHIMICA SINICA, 2016,74(4):356-362.
- [22] 王 丹,屈文军,曹国良,等.秸秆燃烧排放颗粒物的水溶性组分分析及其排放因子 [J]. 中国粉体技术, 2007,13(5):31-34.  
Wang D, Qu W J, Cao G J, et al. Analysis of Water-soluble Species in Emission Particulate From Regional Stalk Burning and Their Emission Factors [J]. China Powder Science and Technology, 2007,13(5):31-34.
- [23] Zhang Y S, Shao M, Lin Y, et al. Emission inventory of carbonaceous pollutants from biomass burning in the Pearl River Delta Region, China [J]. Atmospheric Environment, 2013,76:189-199.

**作者简介:** 刘亚男(1993-),女,河北张家口人,北京工业大学硕士研究生,主要研究方向为大气污染控制工程.发表论文 1 篇.