

民用燃煤源中多环芳烃排放因子实测及其影响因素研究

海婷婷^{1,2}, 陈颖军^{1*}, 王艳¹, 田崇国¹, 林田³

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所 海岸带环境过程与生态修复重点实验室 山东省海岸带环境过程重点实验室 烟台 264003; 2. 中国科学院大学 北京 100049; 3. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550002)

摘要: 民用燃煤是我国目前关注较多的多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons , PAHs) 排放源. 根据我国民用燃煤所涉及的煤种、燃烧方式和炉灶类型, 利用全流稀释采样系统对 5 种不同成熟度的煤种, 分别以散块煤和蜂窝煤形式在 3 种炉灶类型中燃烧产生的烟气进行了采样和分析, 初步获取了我国民用燃煤烟气中 PAHs 排放因子 (EF_{PAHs}) 的实测数据. 结果表明, 烟煤的 EF_{PAHs} 在块煤燃烧方式下的变化范围为 1.1 ~ 3.9 $mg \cdot kg^{-1}$, 在蜂窝煤燃烧方式下的变化范围为 2.5 ~ 21.1 $mg \cdot kg^{-1}$, 无烟煤的 EF_{PAHs} 在块煤与蜂窝煤燃烧方式下分别为 0.2 $mg \cdot kg^{-1}$ 与 0.6 $mg \cdot kg^{-1}$. 在民用燃煤的 EF_{PAHs} 的各种影响因素中, 煤的地质成熟度起主导作用, 不同成熟度煤种的 EF_{PAHs} 差异幅度高达 1 ~ 2 个数量级. 其次是燃烧形态 (块煤/蜂窝煤), 主要表现为同一种地质成熟度的煤在蜂窝煤燃烧方式下排放的 PAHs 比块煤高 2 ~ 6 倍. 炉灶类型的影响最小.

关键词: 民用燃煤; 蜂窝煤; 块煤; 多环芳烃 (PAHs); 排放因子; 影响因素

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)07-2533-06

Emission Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Residential Coal Combustion and Its Influence Factors

HAI Ting-ting^{1,2}, CHEN Ying-jun¹, WANG Yan¹, TIAN Chong-guo¹, LIN Tian³

(1. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes and Ecological Remediation, Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: As the emission source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), domestic coal combustion has attracted increasing attention in China. According to the coal maturity, combustion form and stove type associated with domestic coal combustion, a large-size, full-flow dilution tunnel and fractional sampling system was employed to collect the emissions from five coals with various maturities, which were burned in the form of raw-coal-chunk (RCC) /honeycomb-coal-briquettes (HCB) in different residential stoves, and then the emission factors of PAHs (EF_{PAHs}) were achieved. The results indicate that the EF_{PAHs} of bituminous coal ranged from 1.1 $mg \cdot kg^{-1}$ to 3.9 $mg \cdot kg^{-1}$ for RCC and 2.5 $mg \cdot kg^{-1}$ to 21.1 $mg \cdot kg^{-1}$ for HCB, and the anthracite EF_{PAHs} were 0.2 $mg \cdot kg^{-1}$ for RCC and 0.6 $mg \cdot kg^{-1}$ for HCB, respectively. Among all the influence factors of emission factors of PAHs from domestic coal combustion, the maturity of coal played a major role, the range of variance reaching 1 to 2 orders of magnitude in coals with different maturity. Followed by the form of combustion (RCC/HCB), the EF_{PAHs} of HCB was 2-6 times higher than that of RCC for the same geological maturity of the coal. The type of stove had little influence on EF_{PAHs} .

Key words: residential coal; honeycomb coal briquettes (HCB); raw coal chunk (RCC); polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); emission factors; influence factors

多环芳烃 (PAHs) 是一类在环境中普遍存在的具有“三致”作用 (致癌、致畸和致突变) 的有机污染物^[1]. 近年来, 大气环境中的 PAHs 受到了越来越多的关注^[2-8]. 根据已有的排放清单研究结果, 我国 PAHs 主要来自于煤炭的燃烧, 其中民用燃煤源和炼焦煤对 PAHs 总排放量的贡献比例分别为 65.6% 和 30.6%^[9,10]. 民用燃煤源的 PAHs 排放因子比大型工业锅炉高出 3 ~ 5 个数量级^[11], 是室内空气的主要污染源, 直接危害人体健康, 是中国重要的健康杀手之一^[12]. 因此, 民用燃煤是中国目前最值得关

注的 PAHs 的排放源.

已有较多研究根据 PAHs 排放因子对我国民用燃煤源的 PAHs 排放量进行估算^[10,13-17], 但由于民用燃煤的 PAHs 排放因子受煤种、燃烧方式、炉灶

收稿日期: 2012-10-31; 修订日期: 2013-01-06

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX2-YW-QN210); 国家自然科学基金项目 (41073064, 41273135); 中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) 项目 (XDB05030303)

作者简介: 海婷婷 (1988 ~) 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境地球化学. E-mail: tthai@yic.ac.cn

* 通讯联系人. E-mail: yjchen@yic.ac.cn

条件等因素的影响,存在较大的变化范围,幅度高达 2 个数量级^[13-15,18,19],从而导致我国 PAHs 排放总量估算上较大的不确定性。Xu 等^[10]和 Zhang 等^[16]采用的是国外研究报道的排放因子数据,在此基础上估算的结果与我国民用燃煤源的实际排放情况存在一定的差异。煤的地质成熟度范围较宽,但大多研究选用的仅是其中的少数煤作为研究对象来测定 PAHs 排放因子,如:Shen 等^[13]选用北京、太原和榆林的煤种,对农村灶台燃煤烟气中 PAHs 进行了采集与分析;Liu 等^[14]对北方地区(选用北京与山西的煤种)民用燃煤的 PAHs 排放因子进行了实测。根据相应文献中给出的煤工业分析结果,选用的这些煤仅代表我国煤种的一部分,且蜂窝煤与块煤两种燃烧方式下分别采用的煤的地质成熟度也不同,造成各研究报道的排放因子差别幅度高达 1~2 个数量级。目前我国民用燃煤源还未形成一套系统的排放因子实测数据。

因此,本研究在考虑我国民用燃煤的使用情形^[20,21]的基础上,根据先前的相关研究工作^[6,18,22,23],设计了一套大型全流稀释烟气采样装置,分别在块煤和蜂窝煤燃烧方式下,对 5 种不同成熟度的煤种在相应的各种炉灶中燃烧产生的烟气进行了采样和分析,初步获取了中国民用燃煤源 PAHs (16 种优控 PAHs) 排放因子的实测数据。民用燃煤源的污染物排放因子与煤的种类、煤的形态以及炉灶类型等因素密切相关,本研究在报道 5 种民用燃煤 PAHs 排放因子的基础上比较分析了各种因素的影响,以期 PAHs 的控制减排提供了依据。

表 1 5 种煤的工业分析结果

Table 1 Analytical values of five coals

煤种	烟煤				无烟煤
	榆林(YL)	磁县(CX)	中阳(ZY)	长治(CZ)	安阳(AY)
挥发分 $V_{daf}/\%$	37.3	30.1	24.6	16.0	8.10
镜质体反射率 $R_0/\%$	0.72	1.00	1.50	1.90	2.47
碳 $C_{daf}/\%$	81.9	89.3	87.0	91.4	93.2
水分(蜂窝煤) $/\%$	3.60	1.55	1.25	1.37	1.92
水分(块煤) $/\%$	4.12	0.82	0.72	0.71	1.55

1.2 样品采集

实验所用的烟气采样系统组成在先前研究中有详细描述^[6,20,21]:收集煤烟和经过净化的稀释空气的集气罩;用于冷却烟气的组合钢筒;尾端抽气泵;用于将部分烟气导入采样器的分流管;烟气颗粒物采样器(收集到石英纤维滤膜上);两个分别监测抽气泵和采样器的流量计,用于记录采样分流比。烟气采样过程:用少量市面上购买的无烟煤预热煤

1 材料与实验

1.1 煤种及炉灶的选择

在我国原煤的生产结构中,无烟煤约占 1/5,而烟煤约占 4/5(中国洁净煤技术网 <http://www.cct.org.cn>)。我国民用煤种几乎覆盖了从低成熟度烟煤到较高成熟度无烟煤的变化范围。因此,实验采用的 5 种煤种分别为陕西榆林气煤(YL),河北磁县焦煤(CX),山西中阳肥煤(ZY),山西长治贫瘦煤(CZ),河南安阳无烟煤(AY),依据的分类标准是 GB 5751-86^[24]。如表 1 所示,这 5 种煤覆盖了较宽的地质成熟度范围,而且分布均匀:干燥无灰基的挥发分含量(V_{daf})为 8.09%~37.34%,镜质组反射率(R_0)为 0.5%~2.5%。

实验共设计了 20 种煤种/燃烧形态/炉灶类型的组合。其中,煤样在块煤燃烧方式下,采用的炉灶有简易煤炉(秆柴炉)和高效煤炉(盛昌炉)。在蜂窝煤燃烧方式下,采用了两种高效蜂窝煤炉,分别是盛昌炉和旋风炉。前者是由盛昌公司生产,热效率较高。后者的内膛有螺纹,炉膛内空气循环增加,且内置聚火圈,因而煤炉效能较高。值得注意的是,本研究选用的块煤直径约为 3~5 cm,蜂窝煤有 8 cm 高,直径 12.5 cm,16 孔,大小是之前研究^[14,18,25]的 2.3 倍。实验中采用的不同成熟度的蜂窝煤是在京郊蜂窝煤厂由相应成熟度的煤粉与黏土加工制成的,其中,烟煤中煤粉与黏土比例约为 2:1,无烟煤的比例约为 1:1,黏土的比例在计算中已进行扣除。

炉和点燃煤样(5 种不同成熟度的块煤/蜂窝煤),令其自然燃烧,一直持续到燃料燃烧完全结束,炉灶降温之后,记录燃煤重量,用石英纤维滤膜采集烟气中的颗粒物,采集之后记录滤膜上颗粒物重量。燃煤烟气排放的 PAHs 毒性大部分集中在颗粒相^[18,23],因此本研究仅对烟气中颗粒态 PAHs 排放特征进行了讨论。

1.3 样品的 PAHs 分析

石英纤维滤膜采集的样品在 -18°C 避光冷冻保存. 用二氯甲烷索式抽提 24 h, 抽提前加入 5 种氘代 PAHs(萘- d_8 、苊- d_{10} 、菲- d_{10} 、蒽- d_{12} 和芘- d_{12}) (200×10^{-6}) 回收率指示物. 抽提底瓶中事先加入一定量的活化铜片以去除样品中的硫. 之后提取液经旋转蒸发浓缩至 5 mL, 用正己烷进行溶剂转换, 浓缩至 1 mL 后用硅胶/氧化铝(1:1) 层析柱分离, 得到样品中的芳烃组份, 盛装于 22 mL 样品瓶; 冲淋组份氮吹浓缩定容至 0.5 mL, 再转移至 1.5 mL 色谱瓶. 在柔和 N_2 下吹至 0.2 mL 后, 加入内标物六甲基苯, 进行 GC-MS 分析.

GC-MS 型号为 Agilent 7890A GC-5975C MS 配制自动进样器. 石英毛细管色谱柱: DB-5MS $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$. 气相色谱条件为: 进样口温度为 290°C , 连接线温度 300°C , 进样体积为 $1 \mu\text{L}$, 载气为 He, 进样模式为不分流, 流速为 $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 恒流; 色谱柱温度程序: 50°C 保持 8 min, $8^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 150°C , 保持 3 min, $3^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 290°C , 保持 30 min. 质谱条件为: 电子轰击离子源(EI, 70 eV), 电离源温度: 300°C , 四级杆温度 150°C , 扫描模式为全扫, 运用 Agilent MSD ChemStation 软件. 根据 16 种 PAHs 标样的保留时间和特征离子, 同时参考标样的质谱图和标准质谱库(NIST Mass Spectral Database) 中的质谱图进行定性. 采用内标法和多点工作曲线对 PAHs 化合物进行定量, 分析的化合物包括: 萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[ah]蒽和苯并[ghi]花.

实验中的样品的采集与分析均执行严格的质量保证与质量控制(QA/QC) 体系. 包括样品采集和分析的平行性保证, PAHs 分析过程中的回收率控制以及燃煤烟气样品的本底扣除. 样品所测结果均经回收率校正, 回收率范围为 75% ~ 110%.

2 结果与讨论

2.1 PAHs 排放因子

根据滤膜样品的 PAHs 含量 M_{PAH} (μg) 结合烟气采样分流比 R 和燃煤质量 W (g) 计算出每个煤样的 PAHs 排放因子 (EF_{PAHs}), 计算公式如下.

$$\text{EF}_{\text{PAHs}} (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) = M_{\text{PAH}} / (R \cdot W) \quad (1)$$

图 1 给出了 5 种蜂窝煤/块煤中燃烧烟气中 16 种美国环保署(USEPA) 优先控制多环芳烃的排放系数. 烟煤的 PAHs 排放因子 (EF_{PAHs}) 在块煤燃烧

方式下的变化范围为 $1.1 \sim 3.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在蜂窝煤燃烧方式下的变化范围为 $2.5 \sim 21.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 无烟煤的 EF_{PAHs} 在块煤与蜂窝煤燃烧方式下分别为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 与 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 烟煤的 EF_{PAHs} 比无烟煤相应高出 1 ~ 2 数量级. 根据图中所示的 5 种不同挥发分的民用煤 EF_{PAHs} 变化趋势, 其中, 块煤燃烧方式下, 中阳煤(ZY) ($R_0 = 1.50\%$) 的 EF_{PAHs} 最高, 为 $3.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 比安阳(AY) 无烟煤 ($R_0 = 2.47\%$, $\text{EF}_{\text{PAHs}} = 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 高出 20 倍. 4 种烟煤中, 榆林煤(YL) (挥发分最高, $R_0 = 0.72\%$) 的 EF_{PAHs} 比磁县煤(CX) (挥发分居中, $R_0 = 1.00\%$) 略高, 分别为 $3.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 长治煤(CZ) (低挥发分, $R_0 = 1.90\%$) 最低, 为 $1.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 即当煤的挥发分约为 25% 或 R_0 接近 1.5% 时 EF_{PAHs} 最高. 随着挥发分的增大和减小(或者成熟度的减少和增大均有降低, 即呈“钟型”分布^[18,21]); 蜂窝煤燃烧方式下, YL 最高, 为 $21.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 比 AY 无烟煤 ($0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 高出 40 倍. 4 种烟煤中, CX 次之, 为 $5.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 比 ZY ($4.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 略高, CZ 最低, 为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 这里成熟度较低, 挥发分较高的煤的 EF_{PAHs} 最高. 随着成熟度的增大和挥发分的减小, 有所降低. 可能是成熟度较低的煤种本身所含的多环芳烃较高. 燃烧温度较低的情况下, 民用燃煤释放的 PAHs 较高. 这些 PAHs 是在煤化过程中残留下来而镶嵌在煤大分子结构之间, 在煤受热时直接挥发出来, 进入到烟气之中^[18]. 对于块煤与蜂窝煤燃烧方式下不同煤种的 EF_{PAHs} 分布特点的不同, 表明燃烧形态对于 EF_{PAHs} 存在一定的影响.

表 2 列出了国内相关研究报道的 EF_{PAHs} 数据.

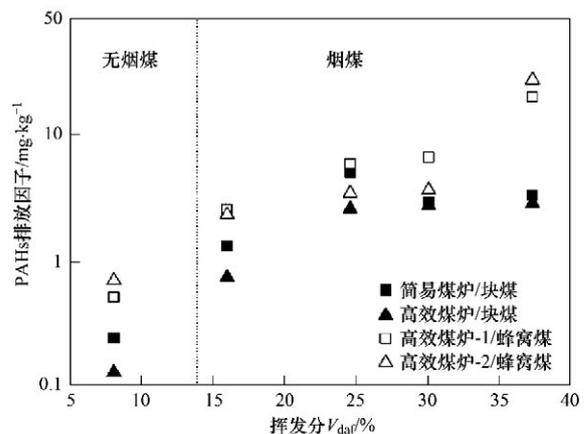


图 1 在各种燃烧条件下, 5 种不同挥发分的民用煤 EF_{PAHs} 变化趋势

Fig. 1 Variation trends of EF_{PAHs} with V_{daf} of coals under household burning conditions

从中可看出,各研究所报道的数据千差万别,主要源自于煤种、燃烧条件和炉灶等的差异. 本研究中烟煤与无烟煤在块煤燃烧方式下的 EF_{PAHs} 分别为 $(2.5 \pm 1.2) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在蜂窝煤燃烧方式下的 EF_{PAHs} 分别为 $(6.1 \pm 8.6) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Shen 等^[13] 报道的大部分数据落在本实验报道的 EF_{PAHs} 范围内. 笔者先前研究^[18] 中报道的蜂窝煤多为南方煤,与本研究的北方煤种形态大小存在一定的差异,导致了其与本研究数据相比略高. Liu 等^[14] 报道的数据与表 2 中各研究报道的数据之

间的差异高达 1~2 个数量级. 除了来自于煤种的差异^[26], 还有燃烧条件及炉灶的差异. 民用燃煤有闷烧与火焰燃烧两个阶段,不同研究者在测定民用燃煤的 PAHs 排放时对于这 2 个阶段没有明确的界定,在不同的炉灶类型及燃烧温度下,闷烧与火焰燃烧阶段的持续时间相应有所变化. 研究表明,闷烧时颗粒物的排放比正常燃烧会产生更多的烟尘^[27]. 这一原因可能会造成不同研究报道的结果存在较大不确定性. 有必要对这一原因造成 EF_{PAHs} 的差别进行进一步的探究.

表 2 本研究及其他研究得到的母体 PAHs 排放因子

Table 2 Emission factors of parent-PAHs in this article and other research

煤种	燃烧方式	$EF_{PAHs} / \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	文献	
烟煤 无烟煤	蜂窝煤	6.10 ± 8.57 0.62	本研究 (\sum PAHs16 颗粒相)	
烟煤 无烟煤	块煤	2.51 ± 1.23 0.19		
烟煤	蜂窝煤	59.8 ± 26.7		[18] (\sum PAHs13, 颗粒相 除去 Nap, Acy, Ace)
烟煤 无烟煤	块煤	356.250 13.500		[14] (\sum PAHs15, 颗粒相 除去 Nap)
烟煤(北京) 无烟煤(山西)	蜂窝煤	309 19.9	(取 Beijing 和 Shanxi 两种煤种的平均值)	
烟煤 无烟煤	蜂窝煤	1.2 ± 0.5 1.7 ± 0.8	[13] (\sum PAHs16 颗粒相)	
烟煤(太原)		85 ± 36		
烟煤(榆林-1)	块煤	140 ± 110		
烟煤(榆林-2)		6.5 ± 4.8		

对比 5 种煤的 EF_{PAHs} 差异的同时,本研究对 6 种被 USEPA 研究认为很可能具有人体致癌性的 PAHs(苯并[a]蒽、蒽、苯并[b+k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[ah]蒽)进行了毒性参数计算,计算了 5 种煤相应的 BaP 当量 (BaP_{eq})^[28,29] 如图 2 所示. 不同成熟度的煤在块煤与蜂窝煤燃烧方式下随着煤的地质成熟度的增加毒性参数降低. 其中块煤燃烧方式下, CX 的 BaP_{eq} 最大, ZY 与 YL 次之, AY 无烟煤 BaP_{eq} 最小. 蜂窝煤燃烧方式下, YL 的 BaP_{eq} 最大, ZY 次之, BaP_{eq} 最小的同样是 AY 无烟煤. 这一变化趋势与 5 种煤的 EF_{PAHs} 变化规律类似.

2.2 影响因素

煤种成熟度的影响最为关键. 当煤的挥发分范围在 25%~40% 或者 R_0 为 0.5%~1.5% 时, EF_{PAHs} 普遍较高,之后随着挥发分减小, R_0 增加, EF_{PAHs} 明显降低. 无论在蜂窝煤或块煤燃烧方式下,均呈现这一变化趋势,且烟煤与无烟煤之间的差异较大,烟

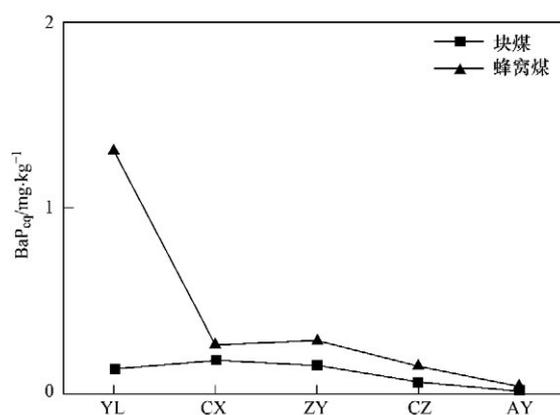


图 2 不同燃烧方式下 5 种煤燃烧的 PAHs 毒性参数比较
Fig. 2 Comparison of toxic parameters of PAHs of five coals burning with different combustion forms

煤的 EF_{PAHs} 比无烟煤高出 1~2 个数量级. 此外,不同成熟度的烟煤之间的差异也较大. 比如蜂窝煤燃烧方式下, YL 的 EF_{PAHs} 比 CZ 高 8 倍. 块煤燃烧方式下, ZY 的 EF_{PAHs} 比 CZ 高 4 倍. 主要是由于处于较低成熟度且挥发分在 25%~40% 的煤(主要是气

煤、肥煤与焦煤) 热解时会产生较为丰富的煤焦油, 煤焦油的燃烧易产生 PAHs. 因此, 若考虑将这些煤种加以控制, 并提倡广泛使用成熟度接近 2.0% 或者挥发分在 14% 左右的烟煤, 那么蜂窝煤 EF_{PAHs} 均值将由原来的 $6.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 降低 60%. 块煤的 EF_{PAHs} 均值将由原来的 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低为 $1.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 降低 50%. 因此, 从 PAHs 排放的角度来看, 在我国民用煤的消费结构中应尽量提高无烟煤的使用比例, 在以烟煤作为主要能源的地区, 应最大程度地减少气煤、肥煤与焦煤的使用, 提倡使用贫瘦煤.

煤的燃烧方式与炉灶类型是相配合的, 因此本研究分别对比块煤燃烧形态下, 秆柴炉(简易煤炉) 和盛昌炉(高效煤炉) 在 PAHs 排放方面的差异; 蜂窝煤燃烧形态下, 旋风炉(高效蜂窝炉-1) 和盛昌炉(高效蜂窝炉-2) 在 PAHs 排放方面的差异(如图 1). 仅从煤的燃烧方式来看, 其对 EF_{PAHs} 有较大的影响. 对比蜂窝煤与块煤燃烧方式, 蜂窝煤的 EF_{PAHs} 普遍高于块煤, 烟煤与无烟煤平均值均高出 3 倍. 这里值得关注的是, 本研究中测得的蜂窝煤燃烧方式下的 EF_{PAHs} 普遍比块煤的高, 可能来自于两方面原因: 一方面, 本研究的煤种(多为北方大型蜂窝煤) 与前面研究采用的煤(南方煤) 不同; 另一方面, 对于不同燃烧方式的对比是建立在同一种成熟度的煤种的基础上. 说明同一种地质成熟度的煤在效能高的燃烧方式下不一定排放的 PAHs 少.

而单独就炉灶效率的提高而言, 炉灶类型对民用燃煤的 EF_{PAHs} 影响较小. 不同炉灶之间 EF_{PAHs} 存在差异, 但是差异并不显著. 块煤燃烧方式下, ZY 的 EF_{PAHs} 最高, 燃烧效率较低的秆柴炉劣于燃烧效率高盛的盛昌炉. 蜂窝煤燃烧方式下, 榆林气煤和安阳无烟煤在高效旋风炉中燃烧产生的 PAHs 低于高效盛昌炉, 而 CX、ZY 以及 CZ 煤在高效旋风炉中燃烧产生的 PAHs 高于高效盛昌炉. 可能是不同燃烧方式下, 不同煤种在不同类型炉灶中相应的燃烧条件不一致, 进而改变了 PAHs 的排放量. 因此, 从 PAHs 减排角度出发, 人们应选择合理的燃烧方式, 并且在此基础上尽可能使用高效煤炉, 同时根据煤种的不同, 选择合适的高效煤炉. 如榆林气煤, 选择使用高效旋风炉; 而中阳肥煤, 选择使用高效盛昌炉.

3 结论与建议

(1) 通过全流稀释烟气采样装置对 5 种不同成

熟度的煤种进行了研究, 对它们分别以散块煤和蜂窝煤形式在不同炉灶类型中燃烧产生的烟气进行了采样和分析, 获得一套系统的关于民用燃煤的 PAHs 排放因子(EF_{PAHs}). 其中, 烟煤的 EF_{PAHs} 在块煤燃烧方式下的变化范围为 $1.1 \sim 3.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在蜂窝煤燃烧方式下的变化范围为 $2.5 \sim 21.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 无烟煤的 EF_{PAHs} 在块煤与蜂窝煤燃烧方式下分别为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 与 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

(2) 在影响民用燃煤的 EF_{PAHs} 的各种因素中, 煤的地质成熟度起主导作用. 不同成熟度煤种的 EF_{PAHs} 差异幅度高达 1~2 个数量级. 随着变质程度的增加及挥发分的减少, 燃煤所排放的 PAHs 相应变小, 其中高挥发分气煤、中挥发分焦煤与肥煤的 PAHs 排放因子较大. 其次是燃烧形态(块煤/蜂窝煤), 主要表现为同一种地质成熟度的煤在蜂窝煤燃烧方式下排放的 PAHs 比块煤高 2~6 倍. 炉灶类型也有一定的影响, 但是不同炉灶间的差异并不显著, 应根据不同煤种, 尽可能地选择合适的高效煤炉.

参考文献:

- [1] Nisbet I C T, Lagoy P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1992, **16**(3): 290-300.
- [2] Zhang Y X, Shen H Z, Tao S, *et al.* Modeling the atmospheric transport and outflow of polycyclic aromatic hydrocarbons emitted from China [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(17): 2820-2827.
- [3] Wang W T, Massey S S L, Giri B, *et al.* Spatial distribution and seasonal variation of atmospheric bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in Beijing-Tianjin region, North China [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(1): 287-293.
- [4] Xia Z H, Duan X L, Qiu W X, *et al.* Health risk assessment on dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Taiyuan, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(22): 5331-5337.
- [5] Zhang Y X, Tao S, Shen H Z, *et al.* Inhalation exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk of Chinese population [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, **106**(50): 21063-21067.
- [6] Zhi G R, Chen Y J, Feng Y L, *et al.* Emission characteristics of carbonaceous particles from various residential coal-stoves in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(9): 3310-3315.
- [7] Liu S, Tao S, Liu W, *et al.* Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in North China: a winter-time study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(24): 8256-8261.
- [8] Tao S, Li X R, Yang Y, *et al.* Dispersion modeling of polycyclic aromatic hydrocarbons from combustion of biomass and fossil fuels and production of coke in Tianjin, China [J]. *Environmental*

- Science & Technology ,2006 ,**40**(15) : 4586-4591.
- [9] Xu S S , Liu W X , Tao S. Estimation of annual emission of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in China [J]. Journal of Agro-Environment Science ,2005 ,**24**(3) : 476-479.
- [10] Xu S S , Liu W X , Tao S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China [J]. Environmental Science & Technology ,2005 ,**40**(3) : 702-708.
- [11] Oanh N T K , Reutergårdh L B , Dung N T. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels [J]. Environmental Science & Technology ,1999 ,**33**(16) : 2703-2709.
- [12] Florig H K. Peer reviewed: China's air pollution risks [J]. Environmental Science & Technology , 1997 , **31**(6) : 274A-279A.
- [13] Shen G F , Wang W , Yang Y F , *et al.* Emission factors and particulate matter size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustions in rural Northern China [J]. Atmospheric Environment , 2010 , **44**(39) : 5237-5243.
- [14] Liu W X , Dou H , Wei Z C , *et al.* Emission characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons from combustion of different residential coals in North China [J]. Science of the Total Environment ,2009 ,**407**(4) : 1436-1446.
- [15] Zhang Y X , Schauer J J , Zhang Y H , *et al.* Characteristics of particulate carbon emissions from real-world Chinese coal combustion [J]. Environmental Science & Technology ,2008 ,**42**(14) : 5068-5073.
- [16] Zhang Y , Tao S , Cao J , *et al.* Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China by county [J]. Environmental Science & Technology ,2006 ,**41**(3) : 683-687.
- [17] Lee R G M , Coleman P , Jones J L , *et al.* Emission factors and importance of PCDD/Fs , PCBs , PCNs , PAHs and PM₁₀ from the domestic burning of coal and wood in the U. K [J]. Environmental Science & Technology , 2005 , **39**(6) : 1436-1447.
- [18] Chen Y J , Sheng G Y , Bi X H , *et al.* Emission factors for carbonaceous particles and polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion in China [J]. Environmental Science & Technology ,2005 ,**39**(6) : 1861-1867.
- [19] Liu G J , Niu Z Y , Van Niekerk D , *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from coal combustion: emissions , analysis , and toxicology [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology ,2008 ,**192**: 1-28.
- [20] Chen Y J , Zhi G R , Feng Y L , *et al.* Measurements of black and organic carbon emission factors for household coal combustion in China: implication for emission reduction [J]. Environmental Science & Technology ,2009 ,**43**(24) : 9495-9500.
- [21] 陈颖军,姜晓华,支国瑞,等. 我国民用燃煤的黑碳排放及控制减排 [J]. 中国科学 D 辑: 地球科学,2009 ,**39**(11) : 1554-1559.
- [22] Chen Y J , Zhi G R , Feng Y L , *et al.* Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion in China [J]. Geophysical Research Letters , 2006 ,**33**(20) : L20815.
- [23] Chen Y J , Bi X H , Mai B X , *et al.* Emission characterization of particulate/gaseous phases and size association for polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion [J]. Fuel ,2004 ,**83**(7-8) : 781-790.
- [24] GB 5751-86. 中国煤炭分类国家标准 [S].
- [25] 陈颖军,冯艳丽,支国瑞,等. 民用煤室内燃烧条件下多环芳烃的排放特征 [J]. 地球化学,2007 ,**36**(1) : 49-54.
- [26] 窦晗,常彪,魏志成,等. 国内民用燃煤烟气中多环芳烃排放因子研究 [J]. 环境科学学报,2007 ,**27**(11) : 1783-1788.
- [27] 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 , 2002 , **107**(D21) : ICC 9-1-ICC 9-14.
- [28] Yassaa N , Meklati B Y , Cecinato A , *et al.* Organic aerosols in urban and waste landfill of Algiers metropolitan area: occurrence and sources [J]. Environmental Science & Technology , 2001 , **35**(2) : 306-311.
- [29] Yassaa N , Meklati B Y , Cecinato A , *et al.* Particulate n-alkanes , n-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers City Area [J]. Atmospheric Environment ,2001 ,**35**(10) : 1843-1851.