

文章编号: 0253-9993(2007)10-1070-05

煤炭燃烧对上海市大气质量影响的分析

杨书申^{1,2}, 邵龙义², 李卫军², 张桂林³, 谈明光³

(1. 中原工学院 环境工程系, 河南 郑州 450007; 2. 中国矿业大学(北京) 煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083 3. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘要: 分析了 2005 年上海市大气主要污染物的污染水平及变化情况, 并利用单颗粒法对由煤炭燃烧引起的主要可吸入颗粒物类型的微观特征进行分析。结果表明: 上海市超大量的煤炭燃烧, 造成上海市大气中 SO₂ 浓度年平均均值已经超过国家空气质量二级标准, 并呈逐年上升的趋势; 煤炭燃烧产生的颗粒物的微观形貌具有明显的特征, 可以在一定程度上通过大气 PM₁₀ 中的不同类型的颗粒物的比例情况判定煤炭燃烧对大气污染的贡献; 上海市 2005 年大气 PM₁₀ 中的飞灰、烟尘集合体和规则颗粒物的数量占总颗粒数的比例分别是 10.42%, 31.98% 和 2.19%, 反映了煤炭燃烧对上海市大气质量的严重影响。

关键词: 煤炭燃烧; 可吸入颗粒物; 二氧化硫; 质量浓度; 微观形貌

中图分类号: X51 **文献标识码:** A

Influence of coal combustion on atmospheric quality in Shanghai

YANG Shu-shen^{1,2}, SHAO Long-yi², LI Wei-jun², ZHANG Gu-lian³, TAN Ming-guang³

(1. Department of Environment Engineering, Zhongyuan Institute of Technology, Zhengzhou 450007, China; 2. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 3. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract The pollution status and variations of principal air pollutants of Shanghai in 2005 were analyzed and the morphologies of major inhalable particulate types caused by coal combustion were investigated by individual particle analysis method. The results show that the yearly average of sulfur dioxide in Shanghai exceeds the second standard limit of "national standard for ambient air quality" and has a trend to rise yearly due to intensive coal consumption. The morphology of the particulate matter caused by coal combustion is unique. The contribution of coal combustion to air pollution in Shanghai can be determined to certain extent by counting the proportion of different particle types in PM₁₀. The proportions of fly-ash, soot aggregates and regular mineral particles in total particles of PM₁₀ in Shanghai in 2005, by number, were 10.42%, 31.98% and 2.19%, respectively. These illustrate that the influence of coal combustion to air quality of Shanghai is serious.

Key words coal combustion; inhalable particulate (PM₁₀); sulfur dioxide; mass concentration; morphology

我国的能源结构一直以煤炭为主, 大量的煤炭消耗带来了严重的空气污染, 给人们的生产、生活及身体健康带来危害, 因此研究煤炭燃烧对城市环境的影响, 控制和减少其危害, 具有重要意义。笔者以我国的经济中心上海市为例, 研究煤炭燃烧对环境空气质量的影响, 探讨煤炭消耗与环境空气质量的关系。

收稿日期: 2006-12-10 责任编辑: 柳玉柏

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40575065); 国家 973 基金资助项目 (2006CB403701)

作者简介: 杨书申 (1966-), 河南唐河人, 副教授, 博士。E-mail: yangss@zzti.edu.cn 联系人: 邵龙义 (1964-), 男, 河南灵宝人, 教授, 博士生导师。Tel: 010-62331248-8523, E-mail: ShadL@cumt.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1 上海市的能源结构及煤炭消耗

20 世纪 90 年代以来, 上海的经济持续快速地发展, 2004 年, 上海市全年实现生产总值 (GDP) 7 450. 27 亿元. 伴随而来的是能源消费量陡增, 1997 年全市能源消费总量为 4 800 万 t 标准煤, 2004 年达到 7 240. 46 万 t 标准煤 (上海市统计局, 2004 年上海市国民经济和社会发展统计公报), 10 a 中能源消费增速达到 5. 44%. 上海的一次能源结构历来以煤炭为主, 1997 年煤炭实用量占能源总消费量 70%, 2004 年按煤炭消耗量占能源总消费量 70% 计算, 全年消耗煤炭 5 100 万 t. 超大量用煤给上海市交通运输带来巨大压力, 也是产生上海城市大气污染的主要原因之一, 预计 2010 年煤炭消耗量将达到 9 000 万 t. 届时 SO_2 排放量将超过 150 万 t. 大大超过国家限定上海市 SO_2 排放总量指标. 同时, 煤炭燃烧产生大量的悬浮颗粒物, 使上海市的可吸入颗粒物污染也十分严重.

2 上海市 2005 年空气污染水平

2.1 数据来源及处理

根据上海市 2005 年大气空气质量监测结果 (上海环境热线: [www. envir. online. sh. cn](http://www.envir.online.sh.cn)), 将用污染指数表示的当天的可吸入颗粒物 (PM_{10}), SO_2 , NO_2 的污染情况转换为质量浓度值, 以便对上海市大气空气质量进行分析.

2.2 上海市 2005 年环境空气总体质量分析

2005 年, 上海市环境空气质量为优的天数为 76 d, 为良的天数为 246 d. 在空气质量为良以下的 289 d 中, 首要污染物为 PM_{10} , SO_2 和 NO_2 的天数分别为 247, 39 和 3 d. 分别占总数的 85. 5%, 13. 5% 和 1. 0%. 2005 年上海城区 PM_{10} , SO_2 和 NO_2 年日均值分别为 0. 088, 0. 061 和 0. 062 mg/m^3 , 除 SO_2 外, 均达到《环境空气质量标准》(GB3095-1996) 二级标准. 2002—2005 年的监测数据表明 (图 1), PM_{10} 总体呈下降趋势, SO_2 污染总体呈平缓上升趋势, NO_2 污染变化较小*. 这些情况说明上海市的大气质量正在逐步好转, PM_{10} 污染得到一定的控制, 但 SO_2 污染变得严重, NO_2 污染则居高不下.

2.3 上海市大气污染物浓度变化情况

2005 年上海市的 PM_{10} 最小、最大、年平均值分别为 0. 021, 0. 308, 0. 088 mg/m^3 , 最大值是最小值的 14. 7 倍; SO_2 最小、最大、年平均值分别为 0. 015, 0. 157, 0. 061 mg/m^3 , 最大值是最小值的 10. 4 倍. SO_2 的最大最小值之间相差较小, 说明造成上海市的 SO_2 污染的因素变化较小, 因为上海燃煤作为能源的主要是电厂等工业用户^[1], 消耗量变化较小, 不像北京等北方城市受冬季采暖燃煤影响严重^[2].

图 2 (a) 是上海市 2005 年污染物浓度月度变化曲线, 2005 年上海市 PM_{10} 浓度月平均为 11 月最高 (0. 138 mg/m^3), 2 月最低 (0. 057 mg/m^3); SO_2 浓度月平均为 12 月最高 (0. 085 mg/m^3), 5 月最低 (0. 040 mg/m^3); NO_2 浓度月平均为 3 月最高 (0. 080 mg/m^3), 9 月最低 (0. 039 mg/m^3); 说明上海市 2005 年 PM_{10} 污染随季节变化较大, 而 SO_2 和 NO_2 污染随季节变化较小. 分别以 3—5 月为春季, 6—8 月为夏季, 9—11 月为秋季, 12 月到次年 2 月为冬季, 可以得出 2005 年 PM_{10} 季度平均值的变化为: 春 > 秋 > 冬 > 夏 (图 2 (b)). 这些变化说明影响可吸入颗粒物浓度的因素较多, 这些因素主要包括植被、降水、

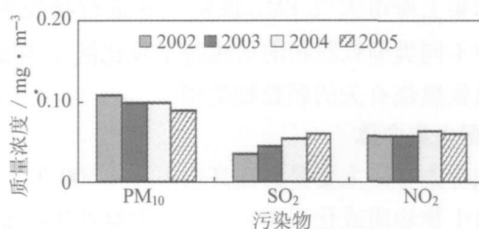


图 1 上海市 2002—2005 年大气污染物平均浓度变化

Fig. 1 Average concentration of air pollutants in Shanghai during 2002—2005

* 上海市环境保护局. 上海市环境状况公报, 2002—2005

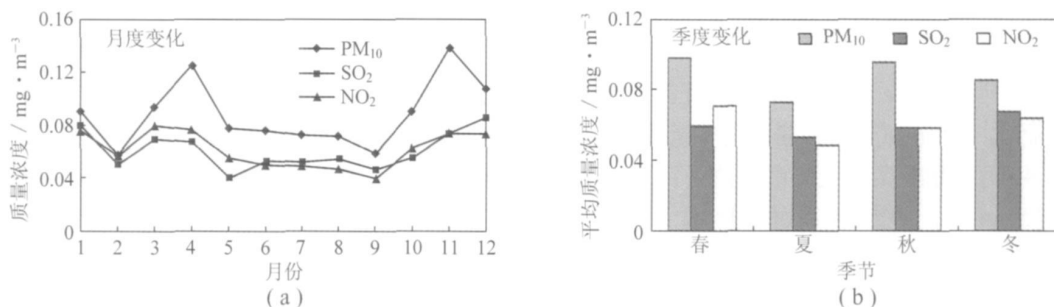


图 2 上海市 2005 年大气污染物变化

Fig. 2 Concentration variation of air pollutants in Shanghai in 2005

逆温、风等因素^[3]。2005年上海市 SO_2 浓度的季节性变化较小，浓度季度平均值比较：为冬 > 春 > 秋 > 夏，只有细微差别。2005年上海市 NO_2 月平均浓度变化幅度不大，这是因为产生 NO_2 的原因除了煤炭的燃烧外^[4]，主要是机动车的尾气排放^[5]，季节变化不是特别明显， NO_2 浓度的变化主要受气象因素（如风、逆温等）影响^[6]，大气稳定度高时，污染物容易积累，浓度增加；而大气稳定度低时，污染物容易扩散，浓度较低。

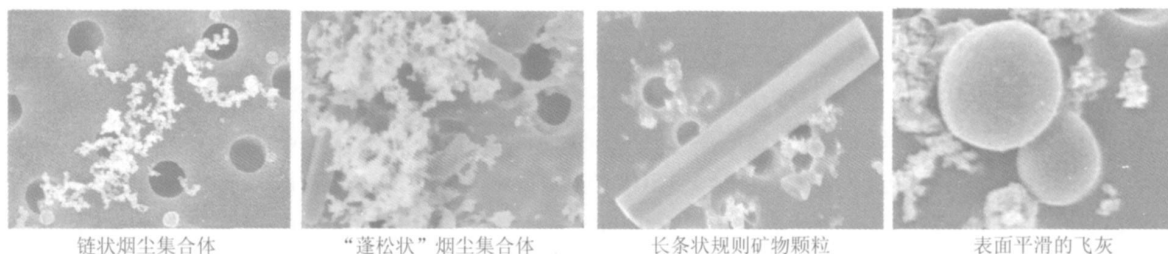
3 上海市与燃煤有关的大气颗粒物的微观形貌分析

采集上海市大气 PM_{10} 颗粒物并进行场发射扫描电镜（FESEM）分析，通过 FESEM 图像可以得到 PM_{10} 中不同类型颗粒物的形貌特征及比例，样品采集及分析过程等可参考文献 [7, 8]。可以发现以下几类和煤炭燃烧有关的颗粒物类型。

3.1 烟尘集合体

烟尘集合体主要是指在高温下（ $> 600\text{ }^\circ\text{C}$ ）燃烧生成的由很小的球体组成的串珠状聚合物，一般认为它是由生物物质或化石燃料不完全燃烧产生的非纯净碳元素，碳元素含量达 60% 以上，其它主要元素有氢、氧、氮和硫^[9]。烟尘集合体一直是可吸入颗粒物研究的重点之一，对于国内城市大气，燃煤和机动车尾气是烟尘集合体的 2 个最主要来源。

和其它城市一样，烟尘颗粒在上海市可吸入颗粒物中占有较大比例，烟尘集合体的形貌特征也比较明显（图 3）。烟尘集合体呈明显的分形特征，形态上有链状、“蓬松状”集合体，也有老化或吸湿后形成的较粗的密实颗粒。不同污染源排放的烟尘集合体特征并不是完全相同的，烟尘集合体颗粒在常温下是惰性的，并且不溶于任何溶剂中，如果烟尘集合体含有硫元素或其它成分，会具有一定的吸湿性，在大气中的形态会发生变化^[10]，而烟尘集合体吸附其它类型的污染物，如硫酸盐和硝酸盐以后，不但形态会发生改变^[11]，其吸湿性也更强。

图 3 上海市 PM_{10} 的 FESEM 典型图像Fig. 3 Typical FESEM images of PM_{10} in Shanghai

3.2 规则矿物颗粒

大气中来自二次化学反应的矿物颗粒呈现较规则的形态，它们形状各异，主要有长条状（针状）颗

粒等 (图 3)。能谱分析表明这些规则颗粒的主要成分为 Ca 和 S, 其中常还含有较多的 K 和 Mg 或 Al 等元素, 它们可能主要是石膏。这些研究的结果和邵龙义等^[12]对北京市大气的 PM₁₀ 及 Katrinak 等^[13]对美国凤凰城大气的研究结果近似。Mori 等^[14]在实验室模拟了实验室条件下, 硫酸氨和方解石发生化学反应生成针状石膏, 说明了方解石和硫酸盐可能发生反应生成石膏。但值得注意的是, 在上海市 PM₁₀ 中见到的这些长条状石膏有时长度达 10 μm。在上海市的 PM₁₀ 样品中还可以经常见到这类颗粒, 它们的出现一定程度上表示了硫的污染, 即来自煤炭的燃烧过程中生成的 SO₂。

3.3 飞灰颗粒

飞灰颗粒主要来源是燃煤和工厂排放, 是上海市大气 PM₁₀ 中另一种类型的颗粒物。其形成主要是在燃烧环境下或各种工业过程的高温下煤中独立矿物或细分散状矿物在高温热动力条件下经分解、熔融和相变, 随烟气散出, 在温度下降后冷却凝结形成不同成分的飞灰颗粒。其中石英和黏土矿物转化为硅铝质飞灰颗粒, 黄铁矿和方解石分别转化为铁质和钙质飞灰颗粒, 有机组分形成碳质飞灰颗粒; 根据形态和内部结构可分为空心飞灰颗粒、多孔飞灰颗粒、实心飞灰颗粒^[15]; 与铝硅质玻璃微珠相比较, 铁质微珠表面更粗糙, 在铁质飞灰颗粒表面, 可区分出微粒状和八面体两种类型的赤铁矿和磁铁矿, 空心微珠粒径通常大于密实微珠^[16]。由于国家标准规定电厂飞灰必须经过除尘后才能排向大气, 研究结果表明: 通过电除尘装置排入大气的颗粒物平均粒径为 2.5 μm; 除尘后飞灰形貌类型简单, 主要是圆球或圆形的颗粒^[17]。

在上海市大气中采集的 PM₁₀ 中的飞灰颗粒大多呈圆球形, 表面光滑, 有时呈椭圆形 (图 3 (a)), 有时表面吸附有许多超细颗粒。时宗波^[18]在北京采集的样品中发现过飞灰颗粒表面被许多细小的棒状石膏颗粒包裹的情况。

3.4 讨 论

大气可吸入颗粒物的形貌与其来源有很大关系。如烟尘集合体主要来自燃烧过程, 包括煤炭燃烧和机动车尾气, 一定程度上表示了煤炭燃烧和机动车污染情况; 飞灰则主要来自煤炭燃烧和冶炼过程, 它的出现表示了煤炭的燃烧和冶炼过程的强度; 规则矿物颗粒一般是大气二次反应的产物, 主要来自人为源, 特别是燃烧源。根据颗粒物的形貌特征, 可以在一定程度上估计其来源。

研究表明^[8], 上海市和北京市大气 PM₁₀ 的颗粒物类型组成比较复杂, 除了大量不规则状矿物颗粒以外, 还见到烟尘集合体、燃煤飞灰, 还可以经常遇见规则的长条状矿物等。图 4 为 2005 年两市可吸入颗粒物类型组成的平均数量百分比, 从不同颗粒物类型的比例上看, 两市有明显不同: 上海市的不规则矿物 (23.32%) 和飞灰 (10.42%) 的数量相对北京 (分别为 34.29%, 18.85%) 来说较少, 而上海市的烟尘集合体 (31.98%)、规则颗粒物的数量 (2.19%) 及未知细颗粒物的数量 (32.08%) 比北京 (分别为 20.52%, 0.36%, 25.98%) 要高。

需要指出的是, 2004 年北京市煤炭消耗量为 2 800 万 t, 其中工业耗煤 2 271 万 t, 相比而言, 北京市耗煤比上海市少的多, 且北京市民用耗煤有较大的比例。

上海市的不规则矿物数量相对北京较少, 说明上海市受沙尘等的影响较轻; 由于上海市的燃煤主要是电厂等的锅炉, 按要求一般都装有除尘设备, 而北京市分散的燃煤及冬季取暖燃煤较多, 造成飞灰颗粒物数量较上海多; 上海市 PM₁₀ 中烟尘集合体数量较多, 除了和上海、北京两市机动车数量较多 (2004 年末, 上海市和北京市民用机动车保有量分别为 202.85 万辆, 187.1 万辆) 有关外, 和上海市煤炭燃烧有很大的关系; 上海市规则矿物颗粒数量较多的原因可能与上海市煤炭燃烧量巨大, 产生的 SO₂ 较多, SO₂ 浓度

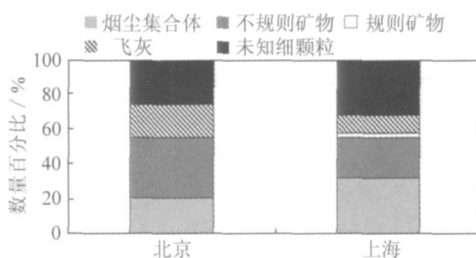


图 4 2005 年上海、北京两市 PM₁₀ 颗粒物组成

Fig. 4 The particles constitutes of PM₁₀ in Shanghai and Beijing in 2005

* 北京市环境保护局. 2004 年北京市环境状况公报.

较高,相对湿度较大,容易发生大气二次反应有关。可见上海市可吸入颗粒物中的颗粒物类型深受煤炭燃烧的影响。

4 结 论

(1) 煤炭燃烧和城市的大气质量有密切的关系,由于上海市超大量的煤炭燃烧,造成上海市大气的严重污染,特别是大气中的 SO_2 浓度,其年平均值已经超过国家空气质量二级标准,并呈逐年上升的趋势,需要采取科学措施加以改善。

(2) 煤炭燃烧产生的颗粒物的微观形貌具有明显的特征,可以在一定程度上通过大气 PM_{10} 中的不同类型的颗粒物的情况判定煤炭燃烧对大气污染的贡献。上海市 2005年大气 PM_{10} 中的飞灰、烟尘集合体和规则颗粒物的数量占总颗粒数的比例分别是 10.42%, 31.98% 和 2.19%,反映了煤炭燃烧对上海市大气质量的严重影响。

参考文献:

- [1] 章树荣. 上海能源消费对环境污染程度的探析 [J]. 能源技术, 1998 (3): 5~ 8
- [2] Mao Xianqiang, Guo Xirui, Chang Yongguan, et al. Improving air quality in large cities by substituting natural gas for coal in China: changing idea and incentive policy implications [J]. Energy Policy, 2005, 33: 307~ 318
- [3] 孟燕军, 程丛兰. 影响北京大气污染物变化的地面天气形势分析 [J]. 气象, 2002, 28 (4): 42~ 47.
- [4] 郝吉明, 马广大, 俞珂, 等. 大气污染控制工程 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1998: 26~ 79.
- [5] 刘昶, 徐渭芳, 王书惠. 上海城市交通与机动车排气污染调查 [J]. 上海环境科学, 1999, 18 (12): 554~ 557.
- [6] Singer B C, Harley R A. A fleet-based inventory of motor vehicle exhaust emissions in the Los Angeles area during summer 1997 [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34: 1783~ 1795.
- [7] 杨书申, 邵龙义, 李卫军, 等. 上海市冬季可吸入颗粒物微观形貌及粒度分布 [J]. 环境科学, 2007, 28 (1): 20~ 25.
- [8] 杨书申. 上海市大气 PM_{10} 微观形貌、粒度分布及分形特征研究 [D]. 北京: 中国矿业大学 (北京), 2006
- [9] Gelinas Y, Prentice K M, Baldock J A. An improved thermal oxidation method for the quantification of soot/graphitic black carbon in sediments and soils [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35: 3519~ 3525.
- [10] Ebert M, Inerle H of M, Weinbruch S. Environmental scanning electron microscopy as a new technique to determine the hygroscopic behaviour of individual aerosol particles [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36: 5909~ 5916
- [11] Buseck P R, Posfai M. Airborne minerals and related aerosol particles: effects on climate and the environment [J]. Proceedings of National Academy of Science USA, 1999, 96: 3372~ 3379
- [12] 邵龙义, 时宗波. 北京西北城区与清洁对照点夏季大气 PM_{10} 的微观特征及粒度分布 [J]. 环境科学, 2003, 24 (5): 11~ 16
- [13] Katrinak K A, Anderson J R, Buseck P R. Individual particle types in the aerosol of phoenix, Arizona [J]. Environmental Science and Technology, 1995, 29: 321~ 329.
- [14] Mori I, Nishikawa M, Iwasaka Y. Chemical reaction during the coagulation of ammonium sulphate and mineral particles in the atmosphere [J]. The Science of the Total Environment, 1998, 224: 87~ 91
- [15] 孙俊民, 韩德馨. 煤粉颗粒中矿物分布特征及其对飞灰特性的影响 [J]. 煤炭学报, 2000, 25 (5): 546~ 550
- [16] 孙俊民, 姚强, 刘惠永, 等. 燃煤飞灰中铁质微珠的显微结构及其组成研究 [J]. 燃料化学学报, 2005, 33 (3): 263~ 265
- [17] 郭欣, 郑楚光, 孙涛. 电厂煤飞灰颗粒物的物理化学特征 [J]. 燃烧科学与技术, 2005, 11 (2): 192~ 195.
- [18] 时宗波. 北京市大气 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的物理化学特征及生物活性研究 [D]. 北京: 中国矿业大学 (北京), 2003