

*Particulate matter PM_{2.5} in atmospheric air.
Part 1. Coal-fired boilers as source of PM_{2.5}*

Cząstki PM_{2.5} zawieszone w powietrzu atmosferycznym. Cz. I. Kotły opalane węglem jako źródło cząstek PM_{2.5}



DOI: 10.15199/62.2025.10.3

Próbki cząstek stałych PM_{2.5} pobrane z 3 chińskich kotłów opalanych węglem zostały oddzielone od spalin za pomocą filtrowania membranowego, a następnie poddane analizie w celu określenia ich składu. Próbki analizowano za pomocą chromatografii jonowej, spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną oraz analizy węglowej. Stwierdzono, że zawierały one głównie SO₄²⁻, NH₄⁺, Cl⁻, węgiel organiczny i pierwiastkowy oraz glin i krzem.

Słowa kluczowe: kocioł opalany węglem, zanieczyszczenie powietrza, cząstki stałe, PM_{2.5}, analiza, skład, Chiny

Particulate matter PM_{2.5} samples taken from 3 Chinese coal-fired boilers were sep. from flue gas by filter membrane process and analyzed to det. their compn. by ion chromatog., inductively coupled plasma mass spectrometry and C analysis. The sep. samples contained mainly SO₄²⁻, NH₄⁺, Cl⁻, org. C, elemental C, Al, and Si.

Keywords: coal-fired boiler, air pollution, particulate matter, PM_{2.5}, analysis, composition, China

Chiny są obecnie największym producentem i konsumentem węgla na świecie. Węgiel jest głównym źródłem energii wykorzystywanym przez różne gałęzie przemysłu, takie jak chiński sektor energetyczny i gospodarstwa domowe ogrzewane zimą w regionach północnych. Ta struktura energetyczna nie ulegnie zmianie przez długi czas^{1,2}). Kotły opalane węglem nie tylko dostarczają energię i ciepło, ale także emitują do atmosfery duże ilości cząstek stałych. Zanieczyszczenia utrzymują się w atmosferze przez długi czas, nie tylko obniżając jakość powietrza w środowisku, ale także poważnie zagrażając zdrowiu ludzi³⁻⁶). Wiele badań wykazało, że głównym powodem, dla którego dym i pył z kotłów węglowych nie spełniają norm emisji jest mała skuteczność usuwania pyłu przez istniejące w Chinach urządzenia filtrujące, zwłaszcza w przypadku drobnego pyłu zawieszonego PM_{2.5}. Stwierdzono, że do atmosfery nadal emitowana jest duża ilość drobnego pyłu zawieszonego⁷). Obecnie zarówno w kraju, jak i za granicą przeprowadzono wiele badań dotyczących wzorców emisji pyłu węglowego. Porównując wyniki spalania miazgi węglowej w różnych warunkach, określono wpływ rozmaitych czynników na emisję PM₁₀ i PM_{2.5}⁸). Zbadano skuteczność odpylaczy w usuwaniu cząstek PM_{2.5} z dymów z elektrowni⁹⁻¹¹).

W ostatnich latach badania i analizy cząstek PM_{2.5} pochodzących z dymu kotłowego i pyłu w Chinach dotyczą głównie rozkładu przestrzennego i czasowego stężenia masowego PM_{2.5}, wykazu emisji, ich charakterystyki, rozkładu źródeł emisji, a także wpływu na widoczność atmosferyczną i zdrowie

China is currently the world's largest producer and consumer of coal. Coal is the main energy source used by various industries such as China's power sector and winter heating in the north regions. This energy structure will not change for a long period of time^{1,2}). Coal-fired boilers not only provide power and heat, but also emit a large amount of particulate pollutants into the atmosphere. The pollutants persist in the atmospheric environment for a long time, not only reducing environmental air quality, but also seriously endangering human health³⁻⁶). A large number of studies have shown that the main reason why coal-fired boiler smoke and dust cannot meet emission standards is that the current dust collectors in China have low dust removal efficiency for inhalable particulate matter, especially for fine particulate matter PM_{2.5}. After dust removal, a large amount of fine particulate matter is still emitted into the atmosphere⁷). At present, a large amount of research has been conducted both domestically and internationally on the emission patterns of coal dust. By comparing the combustion experiments of coal powder under different conditions, the impact on PM₁₀ and PM_{2.5} emissions has been determined⁸). The effectiveness of dust collectors in removing PM_{2.5} emissions from power plants was studied⁹⁻¹¹).

In recent years, the exploration and research on PM_{2.5} emissions from boiler smoke and dust in China mainly involve the spatiotemporal distribution of PM_{2.5} mass concentration, emission inventory, emission characteristic spectrum, source apportionment, as well as the impact on atmospheric visibility and human health. The works provide a way to understand the characteristics of PM_{2.5}

* Address for correspondence/Adres do korespondencji:

The University of Manchester, Manchester M13 9PL, e-mail: wupezhi2002@hotmail.com

ludzi. Prace te pozwalają scharakteryzować PM_{2,5} w dymie z kotłów i cząstkach pyłu¹²⁾. W przypadku cząstek stałych emitowanych z kotłów węglowych powszechnie stosowane procesy odpylania obejmują: elektrofiltry, filtry workowe, ceramiczne odpylacze wielorurkowe, elektryczne odpylanie z wykorzystaniem worków kompozytowych oraz odpylanie granitowe z wykorzystaniem warstwy wodnej. Powszechnie stosowane procesy odsiarczania obejmują metodę wapienno-gipsową, metodę podwójnej alkalizacji, wykorzystanie tlenku magnezu oraz dozowanie związków wapnia do pieca. Powszechnie stosowane procesy denitryfikacji obejmują selektywną redukcję katalityczną (SCR), selektywną redukcję niekatalityczną (SNCR), SCR/SNCR, spalanie węgla z niską zawartością azotu oraz metody utleniania. Istnieje wiele metod badawczych dotyczących składu cząstek stałych emitowanych przez kotły węglowe. Chińscy naukowcy często badają skład zanieczyszczeń zawartych w cząstkach stałych emitowanych przez kotły węglowe, zbierając popiół lotny z odpylaczy lub pobierając próbki bezpośrednio z komina. Jednak ze względu na wysoką temperaturę spalin niektóre substancje gazowe emitowane do atmosfery po rozrzedzeniu i schłodzeniu ulegają kondensacji, tworząc wtórne cząstki stałe. W związku z tym wyniki pomiarów przeprowadzonych w kominie nie odzwierciedlają w pełni emisji cząstek stałych z kotłów opalanych węglem.

W badaniach wykorzystano metodę pobierania próbek z komory rozcieńczającej w celu zebrania próbek cząstek stałych z gazów spalinowych, a następnie przeanalizowano składniki tych próbek, tworząc podstawę do ustalenia składu spalin z kotłów opalanych węglem.

Część doświadczalna

Kotły opalane węglem

Skład cząstek stałych emitowanych z kotłów opalanych węglem jest ściśle powiązany z wydajnością kotła, obszarem wydobywania węgla oraz późniejszymi procesami odpylania, odsiarczania i odazotowania. Do analizy porównawczej wybrano 3 piece z rusztem kratowym, a procesy usuwania pyłu, odsiarczania, odazotowania oraz jakość węgla przedstawiono w tabeli.

Metoda pobierania próbek

Obecne normy dotyczące pobierania próbek cząstek stałych z gazów spalinowych kotłów opalanych węglem w Chinach, oprócz GB/T16157-1996, obejmują również „Metodę badania dymu i pyłu z kotłów” (GB5468-1991), ale normy te nie mają

emissions in boiler smoke and dust particles¹²⁾. For particulate matter emitted from coal-fired boilers, commonly used dust removal processes include electrostatic precipitator, bag filter, electric bag composite dust removal, multi tube ceramic dust removal, and granite water film dust removal. The commonly used desulfurization processes include limestone/gypsum method, double alkali method, magnesium oxide method, and furnace calcium injection method, etc. The commonly used denitrification processes include selective catalytic reduction (SCR), selective non catalytic reduction (SNCR), SCR/SNCR, low nitrogen combustion, and oxidation methods. There are many research methods for the composition of particulate matter emitted from coal-fired boilers. Some domestic researchers often explore the composition of pollutants in particulate matter emitted from coal-fired boilers by collecting fly ash from dust collectors or directly sampling in the flue. However, due to the high temperature environment of the flue gas, some gaseous substances emitted into the atmosphere will condense into secondary particulate matter after dilution and cooling. Therefore, the sampling results in the flue cannot fully reflect the particulate matter emissions from coal-fired boilers.

This study used dilution channel sampling to collect particulate matter samples from flue gas, and analyzed the components of the particulate matter samples, laying the foundation for the establishment of the composition spectrum of coal-fired boiler sources.

Experimental

Coal-fired boilers

The composition of particulate matter emitted from coal-fired boilers is closely related to the boiler tonnage, coal production area, and subsequent dust removal, desulfurization, and denitrification processes. For comparative analysis, 3 chain grate stoker furnaces were selected, and their dust removal, desulfurization, denitrification processes, and coal quality are shown in Table.

Sampling method

The existing sampling standards for particulate matter in coal-fired boiler flue gas in China, in addition to GB/T16157-1996, also include the “Boiler Smoke and Dust Testing Method” (GB5468-1991), but these standards are not applicable to PM_{2.5} sampling. For PM_{2.5}, Nankai University

Table. Specific situation of coal-fired boilers with desulfurization limestone/gypsum process

Tabela. Kotły węglowe z procesem odsiarczania metodą wapienno-gipsową

Coal-fired boiler/ Kocioł opalany węglem	Mass/ Masa, t	Load/ Obciążenie, %	Dust removal process/ Sposób usuwania pyłu	Ash content/ Zawartość popiołu, %	Total sulfur/ Całkowita zawartość siarki, %
1#	80	75	bag dust removal/ odpylacze workowe	7.9	0.52
2#	80	75	multitube ceramic dust removal/ wielorurkowe odpylacze ceramiczne	7.9	0.52
3#	100	75	multitube ceramic dust removal/ wielorurkowe odpylacze ceramiczne	8.1	0.51

zastosowania do pobierania próbek PM_{2,5}. W przypadku PM_{2,5} Uniwersytet Nankai łączy kanały rozcieńczające i komory próbkujące do pobierania próbek, a Uniwersytet Pekijski i Uniwersytet Tsinghua wykorzystują do tego celu kanały rozcieńczające. Ze względu na wysoką temperaturę spalin, ich składniki obejmują głównie filtrowalne cząstki stałe (FPM) i składniki ulegające kondensacji (CPM). Wśród nich CPM w temperaturze spalin występują w stanie gazowym, lecz po opuszczeniu komina stają się cieczą lub ciałem stałym po kilku sekundach schładzania. Zatem bezpośrednie pobieranie próbek z membran w kominie pozwala na zebranie wyłącznie cząstek FPM (ale nie cząstek CPM), co nie pozwala na odzwierciedlenie faktycznego składu cząstek stałych w spalinach. Pobieranie próbek z kanału rozcieńczającego pozwala na lepszą ocenę emisji cząstek stałych z gazów spalinowych do otaczającego powietrza.

W związku z tym w niniejszym badaniu próbki PM_{2,5} pobrano przy użyciu kanału rozcieńczającego (rys. 1). Do pobierania próbek z kotłów węglowych należy używać wielofunkcyjnego przenośnego próbnika z kanałem rozcieńczającym (MFD25), wykorzystującego jednocześnie membrany teflonowe i kwarcowe. Zebrano 24 zestawy PM_{2,5} (łącznie 96 próbek).

Analiza próbek PM_{2,5}

Po wyrównaniu stanu membran w stałej temperaturze i wilgotności (25±2°C, 50±5%) przez 24 h, zostały one zważone za pomocą wagi elektronicznej. Różnicę między dwoma pomiarami stanowiła masa cząstek na membranie filtra. Zawartość NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻ i SO₄²⁻ w cząstkach stałych określono za pomocą chromatografu jonowego (ICS5000). Zawartość Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb i As w cząstkach stałych określono za pomocą spektrometru mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (IRIS II). Zawartość węgla organicznego i elementarnego (OC i EC) w cząstkach stałych określono za pomocą analizatora węgla (model 4LNDIR). Doświadczenia przeprowadzono ściśle wg norm kontroli jakości.

Wyniki

Na rys. 2 przedstawiono spektrum składu cząstek stałych emitowanych z kotła opalanego węglem.

Tonaż i miejsce wydobywania węgla dla kotłów węglowych nr 1 i nr 2 były takie same, ale procesy odpylania i denitryfikacji

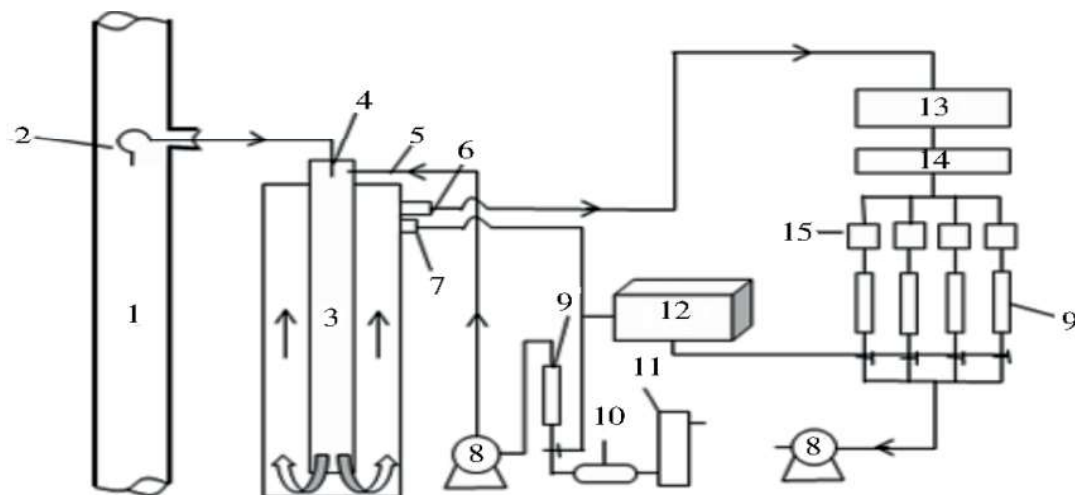


Fig. 1. Dilution tunnel sampling flowchart; 1 – smoke duct; 2 – sampling nozzle; 3 – dilution chamber; 4 – smoke inlet; 5 – zero air inlet; 6 – mixed gas outlet; 7 – interface for pressure and temperature sensors; 8 – air pump; 9 – electronic control valve; 10 – high efficiency filter; 11 – silicone can; 12 – control system; 13 – cutting head; 14 – diverter; 15 – membrane holder

Rys. 1. Schemat blokowy tunelu rozcieńczającego; 1 – kanał dymowy, 2 – dysza próbkująca, 3 – komora rozcieńczająca, 4 – wlot dymu, 5 – wlot powietrza, 6 – wylot mieszanki gazowej, 7 – interfejs dla czujników ciśnienia i temperatury, 8 – pompa powietrza, 9 – elektroniczny zawór regulacyjny, 10 – filtr o wysokiej sprawności, 11 – pojemnik silikonowy, 12 – układ sterowania, 13 – głowica tnąca, 14 – rozdzielacz, 15 – uchwyt membrany

combines dilution channels and sampling chambers for sampling, while Peking University and Tsinghua University use dilution channels for sampling. Due to the high temperature environment in the flue gas, its components mainly include filterable particulate matter (FPM) and condensable particulate matter (CPM). Among them, CPM is in the gaseous state at the flue temperature, and becomes liquid or solid after cooling down for a few seconds after leaving the flue. Therefore, direct membrane sampling in the flue can only collect FPM and lacks CPM, which cannot truly reflect the actual situation of particulate matter in the flue gas. The dilution channel sampling is closer to the real situation of particulate matter emissions from flue gas into the ambient air.

Therefore, PM_{2.5} was sampled using the dilution channel in this study. The process is shown in Fig 1. Use a multi-functional portable dilution channel sampler (MFD25) to sample coal-fired boilers, with both Teflon and quartz membranes used simultaneously. 24 sets of PM_{2.5} were collected (96 samples in total).

Analysis of PM_{2.5} samples

After the membranes were equilibrated at constant temperature and humidity (25±2°C, 50±5%) for 24 h, they were weighed by using an electronic balance. The difference between the 2 weighings was the mass of particles on the filter membrane. The contents of NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻, and SO₄²⁻ in particulate matter were determined by using an ion chromatograph (ICS5000). The contents of Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, and As in particulate matter were determined by using an inductively coupled plasma mass spectrometer (IRIS II). Contents of OC and EC in particulate matter were determined by using a carbon analyzer (Model 4LNDIR). The experimental process strictly followed the quality control standards.

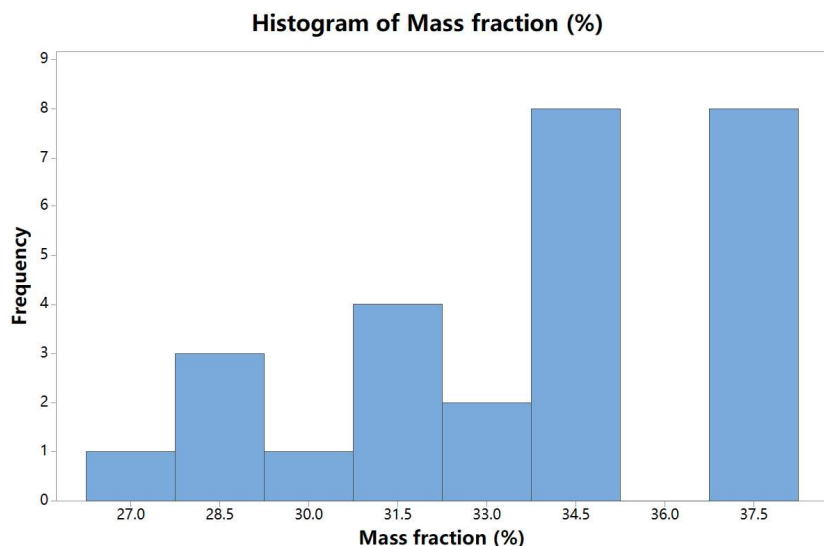


Fig. 2. Component spectrum of PM2.5 generated by coal-fired boilers

Rys. 2. Spektrum składu PM2,5 wytwarzanych przez kotły opalane węglem

były różne. Proces usuwania pyłu z kotłów węglowych nr 2 i nr 3 był taki sam, ale miejsca wydobywania węgla były różne. Głównymi składnikami PM2,5 emitowanymi z kotłów opalanych węglem były SO_4^{2-} , Si, Fe, Na i NO_3^- (rys. 2). Udział masowy SO_4^{2-} w PM2,5 z trzech kotłów opalanych węglem wynosił powyżej 28%. Udział Si w PM2,5 z kotłów węglowych nr 2 i nr 3 był znacznie wyższy niż w PM2,5 z kotła węglowego nr 1, stanowiąc ok. 18% masy PM2,5. Udział masowy żelaza w PM2,5 z kotłów węglowych nr 1 i nr 2 wynosił ok. 5%, czyli ok. 1,5 razy więcej niż w PM2,5 z kotła nr 3. W porównaniu z kotłami węglowymi nr 2 i nr 3, udział masowy NO_3^- w PM2,5 z kotła węglowego nr 1 był najniższy. Na podstawie spektrum składników PM2,5 można stwierdzić, że w porównaniu z odpylaniem w wielorurkowym odpylaczu ceramicznym, po odpylaniu workowym zawartość Si, K, Zn, Pb, Cu i innych składników w PM2,5 była mniejsza, a zawartość Al, Cr, Ni, Ca, OC i innych składników była większa. Zawartości NH_4^+ i Cl⁻ w cząstkach stałych z kotła węglowego nr 1 były znacznie wyższe niż w tych z kotłów węglowych nr 2 i nr 3, głównie ze względu na różnice w procesach denitryfikacji. Metoda utleniania zastosowana w kotle węglowym nr 1 była wysoce skutecznym procesem denitryfikacji, który zmniejszał emisję NO_x i SO_2 , jednocześnie zwiększając emisję produktów ubocznych. Dlatego konieczny jest staranny wybór.

Wniosek

Głównymi składnikami pyłów PM2,5 emitowanych przez kotły węglowe są SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cl⁻, węgiel organiczny i pierwiastkowy, glin oraz krzem.

Results

After subtracting the blank value from the measurement results, the composition spectrum of the coal-fired boiler particulate matter was obtained (Fig. 2).

The tonnage and coal production area of coal-fired boilers 1# and 2# were the same, but the dust removal and denitrification processes were different. The dust removal process of 2# and 3# coal-fired boilers was the same, but the coal production areas were different. The main components of PM2.5 in coal-fired boilers included SO_4^{2-} , Si, Fe, Na, NO_3^- , and other (Fig. 2). The SO_4^{2-} mass fraction of 3 coal-fired boilers was above 28%. The Si mass fractions of 2# and 3# coal-fired boilers were much higher than that of 1# coal-fired boiler, accounting for about 18% of PM2.5. The Fe mass fraction of coal-fired boilers 1# and 2# was about 5%, which was approximately 1.5 times that of coal-fired boiler 3#. Compared to the 2# and 3# coal-fired boilers, the NO_3^- mass fraction of the 1# coal-fired boiler was the lowest. From the PM2.5 component spectrum, it could be seen that compared to multi tube ceramic dust removal, after bag dust removal, the content of Si, K, Zn, Pb, Cu and other components in PM2.5 was lower, while the content of Al, Cr, Ni, Ca, OC and other components was higher. The NH_4^+ and Cl⁻ levels in coal-fired boiler 1# were significantly higher than those in coal-fired boilers 2# and 3#, mainly due to differences in denitrification processes. The oxidation method used in the 1# coal-fired boiler was a highly effective denitrification process that reduced NO_x and SO_2 while increasing the emissions of by-products. Therefore, careful selection is necessary.

Conclusion

The main components of PM2.5 emitted from coal-fired boilers are SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cl⁻, organic and elemental carbon, Al, and Si.

Received/Otrzymano:

19-08-2025

Accepted/Zaakceptowano:

22-09-2025

Reviewed/Zrecenzowano:

16-09-2025

Published/Opublikowano:

20-10-2025

REFERENCES/LITERATURA

- [1] C. Bao, M. Xu, J. Clean. Prod. 2019, **231**, 483.
- [2] H. Dong, Y. Geng, F. Xi, T. Fujita, Energy Pol. 2013, **57**, 298.
- [3] L. Wang, S. Wu, Z. Li et al., Energy 2024, **305**, 132399.
- [4] L. Shu, K. Wang, Z. Liu et al., Fuel 2022, **323**, 124305.
- [5] L. Ren, J. Tang, Y. Pan et al., Rock Mech. Rock Eng. 2024, **1**.
- [6] G. Yang, D. Song, M. Wang et al., Energy 2024, **295**, 131063.
- [7] J. Zhang, K.R. Smith, Environ. Health Perspect. 2007, **115**, No. 6, 848.
- [8] Q. Li, X. Li, J. Jiang, L. Duan, S. Ge, Q. Zhang, J. Deng, S. Wang, J. Hao, Sci. Rep. 2016, **6**, 19306.
- [9] C.A. Paterson, R.A. Sharpe, T. Taylor et al., Environ. Res. 2021, **202**, 111631.
- [10] X. Jiang, Y. Luo, B. Zhang, Atmosphere 2021, **12**, No. 9, 1211.
- [11] H. Jin, X. Chen, R. Zhong, M. Liu, Sci. Total Environ. 2022, **849**, 157910.