

[1]陈超,刘卫平,汤国锋,等.400 MW 对冲燃烧亚临界和 1000 MW 切圆燃烧超超临界燃煤机组烟气挥发性有机物排放特征研究[J/OL].洁净煤技术,1-12[2024-11-19].https://doi.org/10.13226/j.issn.1006-6772.23100201.

400 MW 对冲燃烧亚临界和 1000 MW 切圆燃烧超超临界燃煤机组烟气挥发性有机物排放特征研究

陈超¹, 刘卫平¹, 汤国锋¹, 丁一², 张建伟¹, 朱希峰³, 王家伟³, 汪涛³, 张永生^{3,*}

(1.国投云顶湄洲湾电力有限公司, 福建省莆田市, 351153; 2.国投电力控股股份有限公司, 北京市, 100034; 3.华北电力大学 能源动力与机械工程学院, 北京市, 102206)

摘要: 为了了解不同容量燃煤机组烟气中挥发性有机物 (VOCs) 的排放特性以及不同尾部的空气污染物控制设备 (APCDs) 对 VOCs 的控制作用, 在福建省国投云顶湄洲湾电力公司的 400 MW 亚临界对冲燃烧机组和 1000 MW 超超临界切圆燃烧机组进行了在线法和离线法采样测试, 以获取烟气中的甲烷, 非甲烷总烃以及其他 VOCs 的全流程浓度。结果表明, 1000 MW 机组 SCR 前的非甲烷总烃浓度 (24.66 mg/m^3) 低于 400 MW 机组 (33.36 mg/m^3)。这是因为 1000 MW 机组负荷以及炉膛温度更高, 且煤在切圆燃烧炉内比对冲燃烧停留时间长, 所以煤燃烧更为彻底。两个机组的 SCR 系统均能脱除超过 70% 的非甲烷总烃, 400 MW 机组和 1000 MW 机组的 SCR 脱除效果分别为 88.43% 和 74.32%。而在静电除尘过程 (ESP) 中, 高压静电场可能会导致飞灰释放部分 VOCs, 从而增加烟气中 VOCs 的浓度。经过所有 APCDs 后, 400 MW 机组和 1000 MW 机组的 VOCs 排放浓度分别为 8.40 mg/m^3 和 8.47 mg/m^3 , 整体脱除率为 73.98% 和 63.02%, 且甲烷几乎未检出。离线测试结果表明, 印尼煤燃烧后 VOCs 主要成分为正己烷、苯系物和苯甲醛。各类固体样品 (如煤、灰、石膏) 的有机物含量分析显示, VOCs 种类与机组大小无明显关联。这些发现填补了国外煤种燃烧的空白, 有助于深入理解燃煤电厂对空气质量的影响及优化污染控制设备设计。燃煤电厂在实际运营中需要根据具体情况对污染控制设备进行优化, 以达到最大的脱除效果。同时, 也需要考虑机组大小和运行效率, 以有效控制 VOCs 排放。

关键词: 挥发性有机物; 排放特性; 印尼煤; 机组容量; 燃煤烟气; 非甲烷总烃

中图分类号: TQ53; X773 **文献标志码:** A

Study on VOCs emission characteristics of 400 MW opposed firing subcritical and 1000 MW tangential firing ultra-supercritical coal-fired units

CHEN Chao¹, LIU Weiping¹, TANG Guofeng¹, DING Yi², ZHANG Jianwei¹, ZHU Xifeng³, WANG Jiawei³, WANG Tao³, ZHANG Yongsheng³

(1. SDIC Genting Meizhou Wan Electric Power CoKAI., Ltd., Fujian 351153, China;

2. SDIC Power Holding Co., Ltd. Beijing, 100034, China;

作者简介: 陈超(1987-), 男, 山西运城人, 工程师, 主要从事煤燃烧及污染物控制。Email: chencao007@sdic.com.cn

通讯作者: 张永生 (1975-), 男, 山西大同人, 教授, 主要从事煤燃烧及污染物控制。Email: yszhang@ncepu.edu.cn

3. School of Energy, Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: In order to understand the emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) in the flue gas of coal-fired units with different capacity and the control effect of air pollutant control equipment (APCDs) in different tails on VOCs, Online and offline sampling tests were carried out at 400 MW subcritical offset combustion unit and 1000 MW ultra-supercritical tangential combustion unit of Yunding Meizhou Bay Electric Power Company in Fujian Province to obtain the whole-process concentrations of methane, non-methane total hydrocarbons and other VOCs in flue gas. The results show that the total non-methane hydrocarbon concentration before SCR of 1000 MW unit (24.66 mg/m³) is lower than that of 400 MW unit (33.36 mg/m³). This is because the load of the 1000 MW unit and the furnace temperature are higher, and the coal stays longer in the tangential combustion furnace than the hedge combustion, so the coal burns more thoroughly. The SCR system of the two units can remove more than 70% of the total non-methane hydrocarbon, and the SCR removal effect of the 400 MW unit and 1000 MW unit is 88.43% and 74.32%, respectively. In the electrostatic dust removal (ESP) process, the high voltage electrostatic field may cause the fly ash to release some VOCs, thus increasing the VOCs concentration in the flue gas. After all APCDs, the VOCs emission concentration of 400 MW unit and 1000 MW unit was 8.40 mg/m³ and 8.47 mg/m³, respectively, and the overall removal rate was 73.98% and 63.02%, and almost no methane was detected. The off-line test results show that the main components of VOCs after coal combustion in Indonesia are n-hexane, benzene series and benzaldehyde. The organic content analysis of various solid samples (such as coal, ash, gypsum) showed that there was no obvious correlation between VOCs type and unit size. These findings fill the gaps in coal combustion abroad and have important significance for further understanding the impact of coal-fired power plants on air quality and optimizing the design of pollution control equipment. In actual operation of coal-fired power plants, pollution control equipment should be optimized according to specific conditions to achieve the maximum removal effect. At the same time, it is also necessary to consider the unit size and operating efficiency to effectively control VOCs emissions.

Key words: volatile organic compounds; emission characteristics; indonesian coal; unit capacity; coal burning flue gas; total non-methane hydrocarbons

0 引 言

中国是全球最大的煤炭消费和生产国, 煤炭已经成为中国能源消费的主要组成部分。中国大约有半数以上的煤炭被用于发电, 它们为全球能源需求提供了大量的供应。然而, 煤是一种复杂的有机混合物, 含有大量的有机物, 包括烷烃, 环烷烃, 多环芳烃以及酯醚类物质, 这也导致煤的不完全燃烧过程中会释放大量的挥发性有机物 (VOCs)。VOCs 能与大气中的氮氧化物反应生成光化学烟雾, 这是形成城市雾霾和地区性臭氧污染的主要原因, 并且会破坏人体的呼吸系统, 带来慢性毒性效应^[1,2], 所以燃煤电厂成为重要的空气污染源^[3]。

对于燃煤中有机污染物的研究主要集中在生成机理研究, 包括煤中有机物赋存形态研究、煤热解过程和燃烧过程有机污染物释放特性研究^[4,5]。目前国外有很多学者研究了燃煤电厂中挥发性有机物的排放特性。根据 Fernández-Martínez 等人^[6]的调查研究, 仅燃煤电厂所排放的就占总人为排放量的 37%, Garcia 等人^[7]提出了一种方法来评估燃烧效率, 并显示排放的化合物, 燃烧过程中形成的化合物和燃料中已经存在的化合物之间的关系, 发现烟气中主要是醛和芳香烃。而我国对燃煤电厂的 VOCs 排放特性的认识并不全面, 大部分的研究都是以工业来源为基础进行的。Barro 等人^[8]综述了室内环境中的有关 VOCs 的发展和运用, 总结并讨论了样品收集和预处理、分析物提

取、净化程序、测定技术、性能结果以及室内样品中的化合物浓度。我国对 VOCs 排放特性的研究发展较晚, Shi 等人^[9]针对辽宁省燃煤电厂、钢铁冶炼厂和焦炭生产厂 VOCs 排放进行了研究,发现燃煤电厂烟气中芳香烃含量最多,达到了 69.1%。所以,开展燃煤电厂挥发性有机物的排放特性检测有助于了解 VOCs 的排放情况以及现有污染治理设备协同脱除情况,为降低 VOCs 的排放起到指导作用。然而不同机组由于煤质不同,燃烧特性不同以及烟气流速不同等特性,导致不同机组进入尾部烟道以及烟气排放时的非甲烷总烃浓度不同。例如 Liu 等人^[10]分别对廊坊某电厂 300 MW 机组和机组旁路中试平台的 VOCs 排放进行研究,中试平台的烟气来自于锅炉。研究表明中试平台的烟气中非甲烷总烃含量低于 300 MW 机组 20%左右,原因可能是中试平台 SCR 入口处的烟气温度(323 °C)低于 300 MW 机组 SCR 入口温度(348 °C),由于中试平台温度低于机组温度 25 °C 左右,更低的温度导致的沉积和冷凝效应,使得一部分多环芳烃(PAHs)冷凝并沉积在烟气输送管道中^[11]。Sun 等人^[12]研究了 9 个不同厂的烟气样本,发现大机组 600 MW 机组 VOCs 排放浓度为 224.7 μg/m³,小机组要低于 300 MW 的 871.2 μg/m³。Yan 等人^[13]对总共三座火力发电电厂(包括燃煤电厂,煤矸石电厂以及生物质电厂)的 VOCs 排放进行研究,排放最多的三种有机物为 1-丁烯、苯乙烯和正己烷。Xu 等人^[14]对某燃煤电厂湿法脱硫出口处的 VOCs 进行检测,总烃含量为 13456 ± 47 μg/m³,其中含有脂肪烃(57.9%)、芳香烃(26.8%)、卤素类(14.5%)和少量含氧、含氮类。并且将目前已有的有关燃煤电厂各点位的 VOCs 总量排放汇总在表 1。

目前针对我国燃煤电厂烟气 VOCs 污染物排放的实测数据已经有部分文献阐明,而且所有研究都局限于单一机组,并没有研究针对同一所电厂不同大小机组的 VOCs 排放特性。其次我国煤质多变、燃烧炉型多样、不同机组所采用的污染物控制设施和技术有较大差别,目前大部分研究都是针对切圆燃烧方式,没有对不同燃烧方式(如切圆燃烧、对冲燃烧)锅炉 VOCs 排放特性进行研究,以此同时,亚临界和超临界锅炉的排放特征对比研究也尚未报道。因此需要对不同的

燃煤机组、燃烧方式进行研究,探究 VOCs 的排放特性。

本研究在国投云顶湄洲湾电力有限公司一期机组的 1#锅炉(400 MW)和二期机组的 3#锅炉(1000 MW)开展 VOCs 的排放特性研究,其主要特点是煤种选用印尼煤,对脱硝系统(SCR),电除尘系统(ESP)和湿法电除尘系统(WESP)进出口烟气进行在线和离线采样分析,通过在线采样获得不同大小机组的 VOCs 甲烷(CH₄)和总烃(THC)含量,研究发现 1000MW 的机组的煤燃烧更为彻底,SCR 前非甲烷总烃浓度相比于 400 MW 机组低 30%左右。通过离线采样获得各点位固定污染源废气挥发性有机物标准中包含的 23 种挥发性有机物浓度,发现使用印尼煤的中国机组排放的主要 VOCs 为正己烷以及苯系物。并且分析了五种固体样品中的固定源废气污染物含量,进而掌握燃煤烟气 VOCs 在污染控制流程的迁移变化规律和排放特征。

1 实验装置和方法

1.1 电厂概况

本实验测试平台为国投云顶湄洲湾电力有限公司 400 MW 机组和 1000 MW 机组配备超低排放系统的燃煤机组。国投云顶湄洲湾电力有限公司 400 MW 机组是由美国福斯特威勒公司联合设计的 400 MW 亚临界燃煤发电机组,锅炉为单炉膛π型布置,采用前后墙对冲的煤粉燃烧方式。1000 MW 机组为上海锅炉厂自主生产的 1000 MW 高效超超临界燃煤发电机组,锅炉为单炉膛π型布置,燃烧方式为双切圆燃烧。两台机组全部配备先进的三层钒钨钛催化剂的脱硝系统(SCR),空气预热器(APH),低温省煤器(LTE),静电除尘器(ESP),脱硫塔(FGD)以及湿法静电除尘器(WESP),满足超低排放要求(PM<5 mg/m³, SO₂<35 mg/m³, NO_x<50 mg/m³)试验煤种为印尼褐煤和国产神华混煤,其工业分析以及元素分析结果见表 2。分别在两天之内对每个机组完成采样过程,由于不同时段煤种配比产生轻微波动,将对应点位采集时间时的煤种配比情况汇总在表 3,400 MW 机组所用煤种国产煤比例更高,挥发分含量更高,灰分含量也高。

表 1 燃煤机组 VOCs 排放综述汇总

Table 1 Summary of VOCs emissions from coal-fired units

机组容量	煤种	负荷率	各点位烟气 VOCs 浓度 (mg/m ³)	参考文献
------	----	-----	------------------------------------	------

(MW)		(%)	SCR 前	SCR 后	ESP 前	ESP 后	WESP 前	WESP 后	
350	混煤	-	-	-	-	-	-	2.20	
300	混煤	-	-	-	-	-	-	0.28	
600	混煤	-	-	-	-	-	-	0.26	
1000	混煤	-	-	-	-	-	-	0.23	[12]
300	软煤	-	-	-	-	-	-	1.38	
300	软煤	-	-	-	-	-	-	0.84	
600	软煤	-	-	-	-	-	-	0.87	
300	烟煤	100%	4.62	1.22	2.40	2.31	1.71	1.47	[15]
300	烟煤	50%	2.21	1.45	1.03	1.93	1.82	1.38	
220	烟煤	-	12.40	11.88		15.42	13.46	-	[16]
300	-	-	0.25	0.10	0.10	0.08	0.12	0.03	[3]
300		100%	10.82		1.40	0.81	1.15	-	[10]
300-中试		50%	8.23	0.93	1.07	0.88	0.34	-	

表 2 燃煤机组燃用煤种分析结果

Table 2 Industrial and elemental analyses of coal

样品	元素分析 (%)					工业分析 (%)				收到基低位 发热量 (Cal/g)
	C	H	O	N	S	M	V	FC	A	
国产煤	59.88	4.56	34.06	1.21	0.26	6.58	28.06	46.29	19.07	4693
印尼煤	63.96	5.74	28.10	1.04	1.16	14.50	38.6	39.5	7.4	3691

表 3 燃煤机组耗煤情况

Table 3 Coal consumption of coal-fired units

机组	对应点位	煤种配比情况	
		国产煤(%)	印尼煤(%)
400 MW 机组	SCR 前后	33.55	64.45
	ESP 前后	33.39	66.61
	WESP 前后	33.55	64.45
1000 MW 机组	SCR 前后	12.98	87.02
	ESP 前后	12.98	87.02
	WESP 前后	13.69	86.31

1.2 采样过程

分别通过在线法和离线法两种方法采集了烟气中 VOCs。烟气中的挥发性有机物分别在 SCR

前后、ESP 前后、WESP 前后共 6 个位置进行了采样测试，从而获得其污染物排放特征及各污染物控制单元对有机污染物减排的影响，采样位点如图 1 所示。烟气污染物浓度均折算至 6% 含氧量、标况干态。试验负荷约为 60%。两种采样方法在同一采样点位的不同监测孔同时进行，以确保样本具有代表性。

1.2.1 在线法

在线法通过基于气相色谱-火焰离子检测器 (GC-FID) 原理的便携式 VOCs 分析仪 (GCD-9200, 南京期宾科技) 对烟气中的甲烷和非甲烷总烃 (NMHC) 的含量进行实时测量。取样系统和分析系统均加热至高温状态, 通过色谱柱分离及反吹技术, 可分别测量出 CH₄ 和 NMHC 的含量。

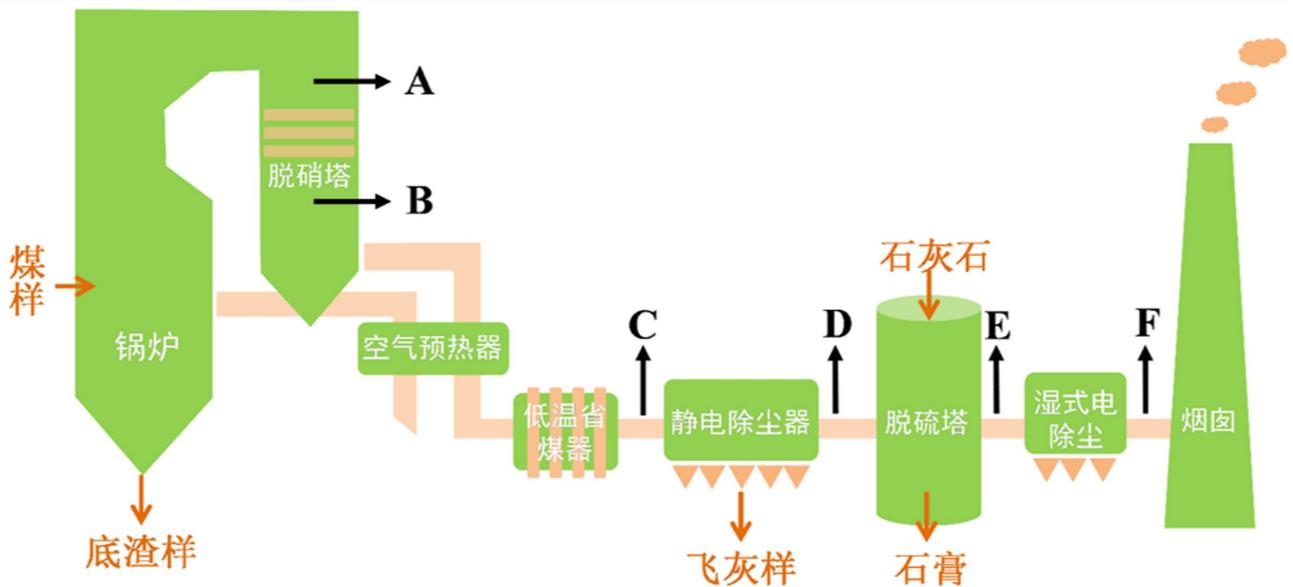


图 1 燃煤机组和中试平台系统图及采样位置示意

Fig.1 system diagram and sampling position of coal-fired unit and pilot plant

1.2.2 离线法

离线法是参照《固定污染源废气挥发性有机物的测定固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 734-2014) [17] 进行采集, 采用自制加热烟枪, 恒温 120℃ 全程保温, 使用填充了三段活性炭的 Tenax 吸附管采集烟气, 每个工况采集 3 次, 每根吸附管采集 20 L 烟气, 吸附管采样前放置了滤筒去除烟气中的飞灰以及 Nafion 管 (Perma Pure LLC, USA) 去除烟气中的水蒸气。吸附采样管采集完烟气之后, 立即用橡胶密封帽密封两端, 低温避光保存, 5 日内完成分析。吸附管取样结束后在实验室中进行 TD-GC-MS 分析,

1.3 分析方法

1.3.1 在线法

在测试前, 通过 CH_4 和 C_3H_8 标准气体 (100 ppm, 平衡气为 N_2) 对 VOCs 分析仪进行标定并采用零点空气进行清洁, 保证 VOCs 分析仪测试结果的准确性。

1.3.2 离线法

测试采样完成后的 Tenax 吸附管进行热脱附 (TD), 然后采用气相色谱-质谱联用 (GC-MS, PerkinElmer, Clarus SQ 8T, USA) 测定各种 VOCs 的浓度。吸附管在 300℃ 下以 30 mL/min 的速度解吸 3 min, 然后在 30℃ 的温度下被石墨化炭黑填充的冷阱捕获。然后, 在 300℃ 下快速加热炭黑冷阱, 并由超纯氮 (99.999%) 携带进入 GC-MS 系统。采用 DB-5 硅胶二甲基聚硅氧烷毛细管柱 (60m × 0.25mm × 0.25 mm), 载气为氦气 (1.0 mL/min)。GC 初

始温度为 38℃ 保持 5 min, 然后以 10℃/min 升温至 280℃, 保持 5 min。质谱源温度为 220℃, 质量碎片扫描范围为 35-500 m/z。通过固定污染源废气挥发性有机物标准液体样品 (HJ734-2014) 进行外标法定量, 从而获取烟气中共 23 种不同种类的 VOCs 浓度。本文对 23 种标准样品中含有的 VOCs 成分进行分析, 获得 7-10 种 VOCs 的浓度分布。

1.4 固体样品采样及分析方法

1.4.1 采样方法

固体样品 (煤、灰、渣、石灰石和石膏) 的取样遵循 ASTM D-2234 (1989)。固体样品取的是 1000 MW 机组 (2023 年 3 月 24 日) 和 400 MW 机组 (2023 年 3 月 27 日) 两天的样品, 煤样为入炉煤, 飞灰样为 400 MW 机组和 1000 MW 机组 ESP 系统 B 侧飞灰, 渣从炉膛底部获取, 石膏和石灰石分别从 FGD 处获取, 具体取样点位如图 1 所示。

1.4.2 分析方法

利用索式提取法对固体样品连续提取 24 h, 样品量为 3 g, 溶剂为二氯甲烷。提取液浓缩至 5 ml 后使用 GCMS 进行检测, 按照中国 HJ 950-2018 标准进行分析, GCMS 的升温程序和 1.3.2 相同。使用三种不同梯度浓度的固定污染源废气挥发性有机物标准溶液进行外标法测试, 利用特征离子峰面积计算固体样品中共 60 种不同种类的 VOCs 浓度。

1.5 质量控制

使用在线法进行测试前，必须进行五次的空气样本取样，并保证浓度变化低于 5%后才可进行在线法取样测试，每次点位进行 10 次连续测试保证测试的准确性。

在进行离线法采样时，现场采用的 Tenax 吸附管在实验室提前活化处理，并且选取回收率 90% 以上的 Tenax 吸附管进行测试。每个点位采样 3 次保证实验数据的准确性。在 GC-MS 分析中，每根吸附管分析结束后进行一次空白测试清洁色谱柱。若全过程空白（未进行取样）中目标化合物的含量超过 7 ng，则需要对这一批次的数据进行检查和确认。烟气流量的变化在采样前后应维持在 5%至 10%的范围内，并根据流量变化进行数据校正。如果流量的变化超过 10%，则需要重新进行取样。

2 实验结果与讨论

2.1 烟气中在线采样数据分析

400 MW 燃煤机组各点位 CH₄ 和非甲烷总烃浓度分别如图 2 和表 4 所示，机组 SCR 前 NMHC 浓度为 33.36 mg/m³，经过 SCR 后浓度迅速降低至 3.86 mg/m³，机组 SCR 对 NMHC 脱除效果达到 88.43%，这说明 SCR 设备对 VOCs 有着非常好的协同脱除效果。烟气流经约 320 °C 的脱硝催化剂后，其中的 VOCs 被催化氧化，转化为更小的有机分子或者 CO₂ 和 H₂O^[1]，从而达到了协同脱除的效果。然而，当烟气流经省煤器和空气预热器时，由于可能冲刷掉管壁上的有机物，使得 NMHC 浓度重新上升至 19.60 mg/m³。除了主要的污染控制设备，其他辅助设备对烟气中的有机物排放也有重要影响。经过 ESP 后，NMHC 浓度进一步提升至 26.98 mg/m³，这是因为烟气在 ESP 的静电场作用下，飞灰受到静电排斥作用脱附一部分 VOCs 导致浓度增加。经过脱硫系统（FGD）进入 WESP 之前，NMHC 浓度降低至 10.26 mg/m³，这有可能是尾部污染物控制设备与 ESP 之间的较大的温差引起的，温度的迅速降低使得部分 VOCs 冷凝，导致烟气中的 NMHC 浓度降低。经过 WESP 后，NMHC 浓度出现不明显的降低，在 WESP 出口的烟气中 NMHC 浓度为 8.40 mg/m³。在线数据表明，六个位置的甲烷浓度分别为 0, 0.21, 0.58, 0.26, 0, 0.37 mg/m³，浓度整体稳定。

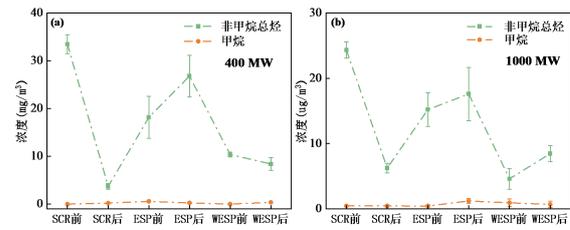


图 2 (a) 1#机组 (400 MW) 和 (b) 3#机组 (1000 MW) 的甲烷和非甲烷总烃浓度分布

Fig.2 Distribution of total methane and non-methane hydrocarbon concentrations for units (a) 1# (400 MW) and (B) 3# (1000 MW)

1000 MW 燃煤机组 SCR 前的 NMHC 含量为 24.66 mg/m³，相比 400 MW 机组的 NMHC 含量要低，这可能是 400 MW 机组为旧机组，老化严重，造成燃烧效率低，导致煤燃烧不彻底，从而释放更多的 VOCs，大机组的燃烧效率更高，燃烧更为彻底，引起了更少的 VOCs 的释放。经过 SCR 后非甲烷总烃含量降低至 6.247 mg/m³，这和 400 MW 机组的趋势相同，表明无论机组的大小，SCR 都可以对 VOCs 起到催化氧化的作用，降低大部分 VOCs 的含量。烟气到达 ESP 前 NMHC 含量上升，ESP 系统对 NMHC 含量的影响展现出和 400 MW 机组相同的趋势，最终经过 WESP 后，排放的烟气中 NMHC 含量为 8.47 mg/m³。从上述结果可以发现从 400 MW 机组 SCR 入口烟气中非甲烷总烃含量要比 1000 MW 机组高 30%左右，400 MW 机组 APCDs 对 NMHC 的总净化效率为 73.98%，高于 1000 MW 机组的 63.02%。

表 4 各点位甲烷和非甲烷总烃浓度

Table 4 Methane and non-methane hydrocarbon concentrations at each point

系统	序号	采样位置	甲烷 (mg/m ³)	非甲烷总烃 (mg/m ³)
400 MW 机组	1	SCR 入口	0±0	33.36±1.87
	2	SCR 出口	0.21±0.03	3.86±0.58
	3	ESP 入口	0.58±0.26	19.60±1.27
	4	ESP 出口	0.26±0.14	26.98±3.14
	5	WESP 入口	0±0.01	10.26±0.48
	6	WESP 出口	0.37±0.17	8.68±1.37
1000 MW 机组	1	SCR 入口	0.45±0.27	24.66±1.27
	2	SCR 出口	0.45±0.13	6.25±0.34
	3	ESP 入口	0.44±0.18	15.55±1.57
	4	ESP 出口	1.22±0.35	17.39±1.13
	5	WESP 入口	0.93±0.56	5.30±1.58
	6	WESP 出口	0.68±0.48	9.12±1.22

锅炉燃烧效率受到锅炉运行负荷以及燃烧方法的影响。锅炉运行负荷对 VOCs 的排放是有一定影响的。图 3 为两个机组采样时刻的负荷变化图，可以看到在采样时间内 400 MW 机组的负荷普遍比 1000 MW 机组低，这是导致 SCR 入口 NMHC 含量高于 1000 MW 机组的最主要原因。负荷和炉膛温度往往是正相关的，负荷增大炉膛温度增高，较高的锅炉运行负荷可以保证燃烧更充分^[18-20]。所以 1000 MW 机组燃烧更为充分，炉膛排放到尾部烟道的挥发性有机物更少。两个机组尾部烟气温度汇总在图 4 中，可以看出 1000 MW 机组 SCR 前的温度为 334 °C，略高于 400 MW 机组的 SCR 前温度。在测试期间，锅炉性能试验表明，在 50%-100% 负荷下，400 MW 机组和 1000 MW 机组的锅炉效率分别从 91.15%-92.42% 和 93.93%-94.49% 变化，1000 MW 机组的锅炉效率更高，有利于 VOCs 的燃烧分解。从表 3 可以看出，国产煤和印尼褐煤的挥发分含量分别为 28.1% 和 38.6%，采样期间 1000 MW 机组有着更高的印尼煤掺混比例。然而 1000 MW 机组 SCR 入口处 VOCs 含量却低于 400 MW 机组，这表明影响 1000 MW 超超临界四角切圆燃烧锅炉炉内 VOCs 燃烧更加充分，可能是由于四角切圆燃烧方法燃料在炉内停留时间更长，比对冲燃烧更充分。影响燃煤电厂 NMHC 排放量的因素是复杂的，主要因素有煤种，锅炉运行负荷，机组装机容量，炉膛温度，烟气流速，含氧量等。

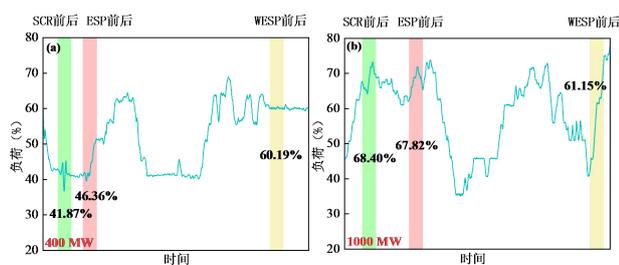


图 3 (a) 1# 机组 (400 MW) 和 (b) 3# 机组 (1000 MW) 的锅炉运行负荷曲线

Fig.3 Boiler operating load curve for units (a) 1# (400 MW) and (b) 3# (1000 MW)

SCR 催化剂氧化能力与尾部烟道含氧量息息相关，研究表明，氧含量增加到合适的浓度有助于 SCR 更好地催化氧化 NO_x 等污染物^[21]。图 2 可以看出，经过 SCR 后，400MW 和 1000MW 机组烟气中的 NMHC 浓度分别为 3.86 mg/m³ 和 6.25 mg/m³。400 MW 机组 SCR 对 NMHC 的净化效果为 88.4%，高于 1000 MW 机组 74.6% 的 SCR 对

NMHC 的净化效率。有研究表明，氧含量会对锰基铈基热催化 VOCs 的性能产生影响，随着氧气含量增加催化性能提升，当氧气含量进一步提升时可能会使催化剂中毒，最佳氧含量为 6%-10%^[22]。图 4 为两个机组尾部烟道氧含量变化曲线，在 SCR 入口处，400 MW 机组含氧量为 4.76%，略高于 1000 MW 机组此处的含氧量 3.08%，SCR 出口处 400 MW 机组的含氧量也比 1000 MW 机组要高。这可能是 400 MW 机组 SCR 挥发性有机物净化效果更好的原因之一。尾部烟道流速也影响 VOCs 的净化效果，电厂数据表明，400 MW 机组尾部烟气流速为 7-9 m/s，1000 MW 机组烟气流速为 14-20 m/s，机组容量越大烟气流速也会变快。烟气流速过快会导致烟气在锅炉尾部烟道的停留时间缩短，而相对更慢的烟气停留时间更长，则会被更充分地氧化^[23]，这是 400 MW 机组 APCD 对 VOCs 净化效果更好地原因之一。煤种是燃烧过程中影响多环芳烃以及其他 VOCs 形成的重要因素，研究表明，煤的挥发物含量越高，产生的多环芳烃越多，而烟煤相比其他煤种燃烧释放产生的 VOCs 更多。

综上所述，影响燃煤电厂 VOCs 排放的因素众多，不同因素之间相互影响，使得不同燃煤机组 VOCs 排放特性产生很大不同。

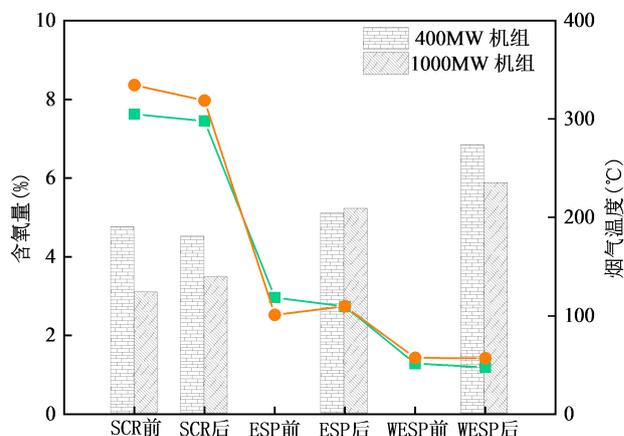


图 4 不同采样点位的氧含量和烟气温度变化曲线

Fig.4. The curve of oxygen content and temperature of flue gas at different sampling points

2.2 烟气中离线采样数据分析

400 MW 燃煤机组各点位不同 VOCs 浓度如图 5 所示，并且详细浓度汇总见表 5，结果显示，SCR 入口处展现出最高的 VOCs 含量，SCR 出口其次。这个结果与在线数据是一致的。在 23 种可

以被定量的 VOCs 中，SCR 入口前燃煤烟气中 VOCs 含量较高的是正己烷、苯、苯甲醛，浓度分别为 1552.7、485.58、248.56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，经过 SCR 后，这些有机物的浓度急剧降低，正己烷、苯、苯甲醛浓度降至 57.20、27.43、89.54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，相应的脱除效率分别为 96.32%、94.35%和 63.98%，这一数据证明了 SCR 设备对这三种有机污染物具有显著的脱除效果。此外，烟气中还检测出了其他有机污染物如甲苯、乙苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯等，这些物质经过 SCR 后也有不同程度的脱除效果。在烟气通过 ESP 时，部分 VOCs 的含量出现了上升。例如，正己烷的浓度从 120.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 上升至 993.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；苯的浓度从 17.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 上升至 473.74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；甲苯的浓度从 7.83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 上升至 17.49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。这可能是由于在静电除尘过程中，高压静电场使得飞灰释放了部分 VOCs。在烟气通过 FGD 并抵达 WESP 前，各种有机物的浓度

都有显著的下降，降低到了非常低的水平。这一结果与在线监测数据相吻合。通过比较不同种类有机物的排放规律后，发现烟气中的 VOCs 浓度和在线数据大体上呈现出相同的趋势，即，在经过 SCR 后，所有类型的 VOCs 浓度都明显下降；在经过 ESP 时，部分 VOCs 的含量有所增加。

1000 MW 机组各点位不同 VOCs 浓度如图 5 所示，可以发现 1000 MW 机组的 VOCs 种类和 400 MW 机组类似，主要成分都是正己烷，苯系物以及苯甲醛。1000 MW 机组 SCR 前前四种含量最高的 VOCs 为苯、苯甲醛、正己烷和 2-癸烯，浓度分别为 1025.02、592.86、287.56 和 272.40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，经过 SCR 后苯的浓度明显降低至 33.65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，但是正己烷甲苯和苯甲醛浓度变化不明显，这表明 SCR 系统对 VOCs 具有选择性催化能力。

表 5 离线法得到的各机组各点位 VOCs 浓度

Table 5 VOCs concentration at each point of each unit obtained by off-line method

平台	点位	正己烷 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	苯 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	甲苯 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	乙苯 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	对二甲苯 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	间二甲苯 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	邻二甲苯 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	苯乙烯 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2-癸烯 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	苯甲醛 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
400 MW 机组	SCR 入口	1552.72	485.58	18.67	3.90	13.44	3.70	8.63	ND	ND	248.56
	SCR 出口	57.20	27.43	2.02	4.96	1.16	0.54	1.29	ND	8.94	89.54
	ESP 入口	120.30	17.00	7.83	4.07	5.53	1.62	3.08	ND	ND	330.56
	ESP 出口	993.40	473.74	17.49	4.06	5.35	2.82	2.59	ND	2.99	116.46
	WESP 入口	ND	34.76	23.11	3.32	5.23	3.33	2.75	ND	ND	440.43
	WESP 出口	ND	49.38	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	210.88
1000 MW 机组	SCR 入口	287.56	1025.02	22.36	19.06	33.63	14.41	24.69	26.86	272.40	592.86
	SCR 出口	193.39	33.65	33.33	25.82	59.82	23.83	31.11	40.94	191.10	590.92
	ESP 入口	352.83	3.82	2.59	2.56	3.21	1.82	2.14	ND	19.74	19.31
	ESP 出口	838.11	87.54	4.50	5.87	10.33	4.63	6.41	ND	86.04	91.67
	WESP 入口	236.56	6.94	0.59	0.90	1.12	0.48	0.68	ND	17.79	87.09
	WESP 出口	ND	273.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	15.2

以上结果表明，燃煤电厂的空气污染物控制设备（APCD）系统对 VOCs 的脱除效果良好。氧化、沉积、冷凝和水吸附是 VOCs 脱除的主要机制。在实际运营中，这些控制设备需要根据具体情况优化，以实现最大化的脱除效果。

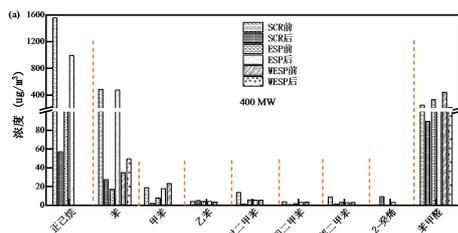
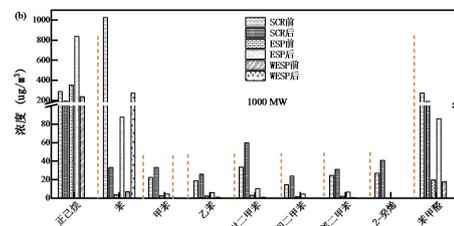


图 5 (a) 400 MW 和 (b) 1000 MW 燃煤机组和中试平台典型 VOCs 浓度分布

Fig. 5 Typical VOCs concentration distributions for (a) 400 MW and (b) 1000 MW coal-fired units and pilot platforms

2.3 固体样品中甲烷和非甲烷总烃浓度

使用索式提取对 400 MW 机组和 1000 MW 机组的煤, 灰, 渣, 石灰石, 石膏进行有机物的提取, 400 MW 机组的固体样品为 2023 年 3 月 27 日采集的固体样品, 1000 MW 机组的固体样品为 2023 年 3 月 24 日采集的固体样品, 分别对应各自吸附管采集的日期, 实验结果分别为图 6 (a) 和图 6 (b) 所示。从测试结果来看, 固体样品中含有的小分子有机物含量普遍不高, 为 $\mu\text{g/g}$ 级别, 主要包括乙酸乙酯, 甲苯, 乙苯, 对二甲苯, 间二甲苯, 邻二甲苯和乙酸丁酯。在五种固体样品中, 无论是 400 MW 机组还是 1000 MW 机组, 乙酸乙酯的含量都是最多的, 这可能是因为乙酸乙酯在自然环境中的来源广泛, 或者在燃煤电厂的生产过程中生成并积累。400 MW 机组中的煤中含量最多的三种有机物为乙酸乙酯, 甲苯以及对/间二甲苯, 含量分别为 123.12, 21.41 和 4.66 $\mu\text{g/g}$ 。1000 MW 机组中的煤中含量最多的三种有机物也是乙酸乙酯, 甲苯以及对/间二甲苯, 含量分别为 37.34, 8.57 和 2.05 $\mu\text{g/g}$ 。总体看来两个机组的固体样品中有机物含量差别不大, 400 MW 机组的固体样品中的有机物含量要比 1000 MW 机组有机物含量稍高。实验结果显示, 大小机组固体样品中的 VOCs 种类完全一样, 灰和渣中 VOCs 含量浮动不大, 这表明机组容量对于渣和灰中 VOCs 的富集没有明显影响。

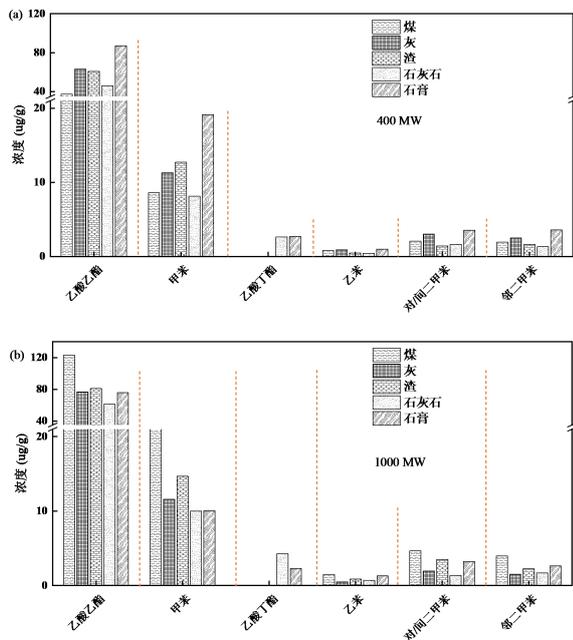


图 6 (a) 400 MW 机组和 (b) 1000 MW 机组固体样中有机物分析结果

Fig. 6 Analysis results of organic matter in solid samples of

coal-fired units (a) 400 MW and (b) 1000 MW

3 结论

根据对燃煤电厂烟气和固体样品中有机物的分析, 我们得出以下结论:

1) 不同机组的 VOCs 排放特性不同, 这是由锅炉复杂的运行特性决定的, 包括运行负荷, 锅炉效率, 炉膛温度, 含氧量等。400 MW 和 1000 MW 燃煤电厂的 VOCs 排放特性具有显著差异。两个机组的 VOCs 主要由正己烷、苯系物和苯甲醛组成。VOCs 排放浓度分别为 8.68 和 9.12 mg/m^3 , 整体脱除效率分别为 73.98% 和 63.02%。SCR 设备对烟气中的 VOCs 有着极高的脱除效果, 且对于不同的 VOCs, 脱除效率各异, 这与 SCR 系统的运行条件紧密相关。400 MW 机组的 SCR 系统对 NMHC 的脱除效果为 88.43%, 这说明了 SCR 设备在燃煤电厂中的重要作用, 对于烟气的净化起到了关键的作用, 400 MW 机组 APCDs 对 VOCs 的净化能力要高于 1000 MW 机组, 这是由于 400 MW 机组烟气流速慢, 且尾部烟道含氧量高导致的。

2) 1000 MW 机组 SCR 入口处的非甲烷总烃含量要低于 400 MW 机组, 这是因为 1000 MW 机组负荷更高, 炉膛温度高, 且切圆燃烧炉内停留时间长, 所以煤燃烧更为彻底, 而且 1000 MW 机组的锅炉运行效率更高, 这也降低了 SCR 入口处的 VOCs 含量。研究发现, 不同的 APCDs 对 VOCs 的排放有不同的影响。SCR 系统对于降低 VOCs 的浓度特别有效, 其可以催化氧化 VOCs、将其转化为更小的有机分子或 CO_2 和 H_2O 。在静电除尘过程中, 高压静电场的作用可能导致飞灰脱附部分 NMHC, 这反过来导致烟气中 NMHC 浓度的增加。这表明, 尽管 ESP 系统在颗粒物去除方面有效, 但在控制 VOCs 方面可能产生一些负面效果。经过 APCDs 的处理后, WESP 系统出口处的 NMHC 含量相比 SCR 入口处有明显的降低, 这主要是由于 WESP 烟气温度更低, 导致更多 VOCs 冷凝, 400 MW 机组和 1000 MW 机组的总脱除效率分别为 73.98% 和 63.02%, 两个机组的甲烷含量几乎为零。

3) 通过离线法分析了各点位的 VOCs 种类, 发现主要以正己烷, 苯系物和苯甲醛为主, SCR 系统起到了明显的催化作用, 其中正己烷、苯、苯甲醛经过 SCR 处理后, 脱除效率分别为 96.32%、94.35% 和 63.98%, 离线法得到的趋势和

在线法大致相同, 1000 MW 机组中, 其 VOCs 的种类和 400 MW 机组类似, SCR 系统对 VOCs 的催化是具有选择性的, 苯类物质更容易被氧化。

4) 对于从两个机组采集的固体样品(煤、灰、渣、石灰石和石膏)的分析表明, 这些样品中的有机物含量普遍较低。尽管两个机组的有机物种类相似, 但在某些情况下, 400 MW 机组的有机物含量略高于 1000 MW 机组。这些结果提示, 固体样品中的 VOCs 含量与燃煤电厂的机组大小没有直接关联, 而可能受到煤质和燃烧条件的影响。

因此, 燃煤电厂在实际运营中需要根据具体情况对污染控制设备进行优化, 以达到最大的脱除效果。同时, 也需要考虑机组的大小和运行效率对 VOCs 浓度的影响, 以有效控制有机污染物的排放。

参考文献(Reference)

- [1] 吴晓春. 挥发性有机物的危害和治理策略分析[J]. 化工设计通讯, 2022, 48(09): 80-82.
- [2] 张鸿. 工业挥发性有机物 VOCs 的危害及防治措施的对比较研究[J]. 现代工业经济和信息化, 2021, 11(09): 176-177.
- [3] J. Cheng, Y. Zhang, T. Wang, et al. Emission of volatile organic compounds (VOCs) during coal combustion at different heating rates[J]. Fuel, 2018, 225: 554-562.
- [4] 李杨勇. 煤焦化过程挥发性有机物排放特征[D]. 太原理工大学, 2022.
- [5] J. Cheng, Y. Zhang, T. Wang, et al. Thermogravimetric-Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Gas Chromatography/Mass Spectrometry Study of Volatile Organic Compounds from Coal Pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(7): 7042-7051.
- [6] G. Fernández-Martínez, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, et al. Distribution of volatile organic compounds during the combustion process in coal-fired power stations[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(33): 5823-5831.
- [7] J. P. Garcia, S. Beyne-Masclat, G. Mouvier, et al. Emissions of volatile organic compounds by coal-fired power stations[J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1992, 26(9): 1589-1597.
- [8] R. Barro, J. Regueiro, M. Llompart, et al. Analysis of industrial contaminants in indoor air: part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls[J]. J Chromatogr A, 2009, 1216(3): 540-66.
- [9] S. Kong, X. Ding, Z. Bai, et al. A seasonal study of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM(2.5) and PM(2.5-10) in five typical cities of Liaoning Province, China[J]. J Hazard Mater, 2010, 183(1-3): 70-80.
- [10] J. Liu, J. Wang, J. Cheng, et al. Distribution and emission of speciated volatile organic compounds from a coal-fired power plant with ultra-low emission technologies[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 264, 121686.
- [11] J. Liu, T. Wang, J. Cheng, et al. Distribution of Organic Compounds in Coal-Fired Power Plant Emissions[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(6): 5430-5437.
- [12] S. Sun, W. Liu, W. Guan, et al. Effects of air pollution control devices on volatile organic compounds reduction in coal-fired power plants[J]. Sci Total Environ, 2021, 782: 146828.
- [13] Y. Yan, C. Yang, L. Peng, et al. Emission characteristics of volatile organic compounds from coal-, coal gangue-, and biomass-fired power plants in China[J]. Atmospheric Environment, 2016, 143: 261-269.
- [14] J. Xu, Y. Lyu, J. Zhuo, et al. Formation and emission characteristics of VOCs from a coal-fired power plant[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, 35: 256-264.
- [15] 程杰. 燃煤电厂挥发性有机污染物排放机理及脱除研究[D]. 华北电力大学, 2019.
- [16] 徐静颖. 典型煤种热解与燃烧过程挥发性有机物生成与排放特性[D]. 清华大学, 2019.
- [17] 吴丽. 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法测定废气中挥发性有机物的方法研究[J]. 干旱环境监测, 2019, 33(02): 59-66.
- [18] 吴昌达, 张春林, 白莉, et al. 生物质成型燃料锅炉挥发性有机物排放特征[J]. 环境科学, 2017, 38(06): 2238-2245.
- [19] 孙树睿. 典型燃烧源 VOCs 排放特征及污控设施影响研究[D]. 长安大学, 2021.
- [20] R. Shi, Z. Yuan, L. Yang, et al. Integrated assessment of volatile organic compounds from industrial biomass boilers in China: emission characteristics, influencing factors, and ozone formation potential[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2023, 30(4): 9852-9864.
- [21] Z. Ma, J. Deng, Z. Li, et al. Characteristics of NOx emission from Chinese coal-fired power plants equipped with new technologies[J]. Atmospheric Environment, 2016, 131: 164-170.
- [22] Q. Wang, K. L. Yeung, M. A. Bañares. Ceria and its related materials for VOC catalytic combustion: A review[J]. Catalysis Today, 2020, 356: 141-154.
- [23] 史晓宏, 刘俊, 廖海燕, et al. 燃煤电厂烟气中挥发性有

