



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202012025

中图分类号 X511

文献标识码 A

孙树睿, 关卫省, 贾静, 等. 脱硫设施对 2 种燃煤锅炉排放 VOCs 的影响[J]. 环境工程学报, 2021, 15(5): 1625-1633.

SUN Shurui, GUAN Weisheng, JIA Jing, et al. Effect of desulfurization on VOCs emission from two kinds of coal-fired boilers[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(5): 1625-1633.

脱硫设施对 2 种燃煤锅炉排放 VOCs 的影响

孙树睿^{1,2}, 关卫省¹, 贾静³, 武小琳², 雷荣荣², 贾天琪², 刘文彬^{2,4,5,*}

1. 长安大学水利与环境学院, 西安 710054

2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085

3. 国家地质实验测试中心, 北京 100037

4. 国科大杭州高等研究院, 杭州 310024

5. 中国科学院大学, 北京 100049

第一作者: 孙树睿(1996—), 女, 硕士研究生。研究方向: VOCs 控制技术。E-mail: shrsun@yeah.net

*通信作者: 刘文彬(1973—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 有机物的环境分析与控制对策。E-mail: liuwb@rcees.ac.cn

摘要 利用 GC-MS, 对我国 7 家典型燃煤电厂和 2 家焦化厂燃煤锅炉在脱硫工艺设施前后排放烟气中的 VOCs 进行了分析, 并计算了燃煤电厂锅炉的排放因子和 VOCs 的排放量。2 种锅炉在脱硫后 VOCs 的浓度分别为 85~1 374 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 27~45 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。脱硫设施对 VOCs 的排放影响受多种因素影响, 包括脱硫设施的种类、VOCs 的性质、脱硫浆液等。通过计算得到各企业的臭氧生成潜势值 (OFP), 为 17~2 640 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中苯系物对臭氧生成的贡献最大。计算得到燃煤电厂的排放因子为 2.37 $\text{g}\cdot\text{GJ}^{-1}$, 每年因火力发电排放的 VOCs 为 4.2×10^4 t。以上结果可为燃煤电厂的 VOCs 控制设备和工艺选择提供参考。

关键词 燃煤电厂; 湿法脱硫; 挥发性有机物; 排放因子; 臭氧生成潜势

2015 年 10 月 1 日起, 我国对挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 的排放征收排污费。VOCs 的排放控制已成为热点问题。VOCs 是指在特定条件下具有挥发性的一类有机化合物, 包括烷烃、烯烃、芳香烃、含氧有机化合物、卤代烃等, 种类繁多^[1]。部分 VOCs 具有毒性和致癌性, 例如苯、二甲苯等对血液、肝脏等有毒害作用^[2], 二氯甲烷、三氯甲烷等会损伤人体神经中枢和内脏器官^[3]。此外, 在阳光下, VOCs 还会与 NO_x 、 O_3 、 $\cdot\text{OH}$ 等强氧化物质发生光化学反应, 形成光化学烟雾, 造成大气环境二次污染^[4-5]。近年来, O_3 已经成为我国某些特大城市的重要污染物^[6], 而 VOCs 还是 O_3 的重要前体物, 故减少 VOCs 的排放对遏制 O_3 的增长有关键作用。

在我国, 煤的燃烧是一个重要的 VOCs 人为排放源^[7-8]。据统计, 2017 年我国燃煤发电行业的消耗煤炭量已达 1.9×10^9 t, 燃煤电厂耗煤量占煤炭总消耗量的 49%; 另外, 我国现存燃煤工业锅炉约 4.7×10^5 余台, 每年消耗标准煤 7×10^8 t, 约占全国煤炭消耗总量的 20%^[9]。燃煤过程排放的大量烟气中不仅含有 SO_2 、 NO_x 、 $\text{PM}_{2.5}$ 等污染物, 也含有 VOCs 类有机物。VOCs 主要包括苯、甲苯等苯系物, 二氯甲烷、氯仿等卤代烃, 以及醇、酮等含氧有机物^[10-12]。因此, 我国已出台相对严

收稿日期: 2020-12-06; 录用日期: 2021-01-11

基金项目: 国家重点研发计划课题 (2018YFB0605200)

格的排放标准,督促燃煤企业完善污控设施,以控制污染物的排放。这些污控设施在减少SO₂、NO_x、尘等污染物排放的同时,对减少减少VOCs的排放也产生了积极影响^[13-14]。

已有学者对脱硫前后VOCs的排放特征进行了研究^[10,15],但脱硫设施对VOCs和常规污染物的协同控制仍有未解决的问题。本研究中,通过对国内典型燃煤电厂锅炉和焦化厂燃煤锅炉的脱硫设施进出口的烟气中VOCs进行采样,考察脱硫设施控制不同种类VOCs的效果,为研究脱硫设施对2种燃煤锅炉排放VOCs的影响因素和协同控制机制提供参考。

1 材料和方法

1.1 采样企业的信息

随着经济发展和环保政策的有效实施,我国燃煤电厂600 MW及以上的装机容量正逐渐成为主流,约占国内燃煤电厂的39%^[16]。燃煤电厂的污控设施不尽相同,其中90%以上的燃煤电厂采用湿法石灰石脱硫工艺^[17]。近年来,越来越多的燃煤电厂开始进行超低排放改造,以进一步提升污控设施的污染物去除效率。本研究中,采集了国内7家典型燃煤电厂和2家焦化厂的相关数据(见表1)。相关企业分为3大类:A~D这4家燃煤电厂为普通燃煤电厂,采用选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)技术去除NO_x、静电除尘器(electrostatic precipitator, ESP)除尘、湿法石灰石脱硫去除SO₂;E~G 3家企业为超低排放电厂,采用SCR去除NO_x,除尘设备为低低温静电除尘器(low-low temperature electrostatic precipitator, LLT-ESP)除尘,附加1套湿式静电除尘器(wet electrostatic precipitator, WESP),脱硫技术为脱硫效率更高的高效湿法石灰石脱硫法;H和I为焦化厂,均采用选择性非催化还原(selective non-catalytic reduction, SNCR)技术脱硝、电袋除尘复合技术(Electrostatic-bag precipitator, EBP)除尘、氨法脱硫技术脱硫。

表1 9家燃煤工厂的基本信息
Table 1 Basic information of the investigated nine coal fired plants

工厂编号	负荷	实际负荷	发电量/ (10 ⁶ kW·h·d ⁻¹)	耗煤量/ (t·h ⁻¹)	烟气量/ (10 ⁵ m ³ ·h ⁻¹)	脱硝除尘	脱硫方式
A	350 MW	230 MW	10	128	10	SCR+ESP	湿法石灰石脱硫
B	300 MW	190 MW	6	90	8		
C	300 MW	210 MW	6	97	9		
D	600 MW	450 MW	20	349	22		
E	300 MW	120 MW	3	49	9	SCR+LLT- ESP+WESP	高效湿法石灰石 脱硫
F	600 MW	280 MW	9	118	13		
G	1 000 MW	420 MW	12	210	23		
H	75 t·h ⁻¹	62 t·h ⁻¹	—	13	2	SNCR+EBP	氨法脱硫
I	75 t·h ⁻¹	52 t·h ⁻¹	—	10	2		

为研究脱硫设施对烟气中VOCs排放特征的影响,针对3种典型的脱硫工艺,即湿法石灰石脱硫、高效湿法石灰石脱硫、氨法脱硫,采集了9家工厂脱硫设施的进出口烟气数据及脱硫浆液和石膏的样品。烟气处理流程图及采样点如图1所示。

1.2 样品的采集和分析

烟气样品采集依据《固定污染源废气 挥发性有机物采样 气袋法》(HJ 732-2014)进行。利用QC-1S大气采样仪(0.1~1.5 L·min⁻¹,北京市科安劳保新技术公司)对烟气样品进行采集,样品用Teflon FEP气体取样袋(10 L,大连德霖气体包装有限公司)收集。采样流量为1 L·min⁻¹,采气量10 L。采样结束后,气袋避光运输保存,并在5 d内完成实验室分析。

样品分析参考 EPA TO-15 的方法和文献 [18-19], 采用热脱附-气相色谱质谱法。分析仪器为 QP2010GC-MS 气相色谱-质谱仪 (日本岛津公司), 色谱柱为 DB-5MS 弹性石英毛细管柱 (60 m×0.32 mm×1 μm), 载气为高纯氮气, 载气流量为 1 mL·min⁻¹。进样口温度为 190 °C。升温程序: 40 °C 下保持 2 min, 然后以 10 °C·min⁻¹ 升至 180 °C, 再以 40 °C·min⁻¹ 升至 220 °C, 并保持 4 min。采用电子轰击电离源, 电离电压 70 eV。定性定量采用选择离子模式, 保留时间定性, 内标法 (4-溴氟苯、溴氯甲烷、氯苯-d5、1,4-二氟苯) 定量。

实验拟检测的 VOCs 共 64 种, 包括 2 种脂肪烃 (异丁烯、正己烷)、14 种苯系物 (苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、异丙苯、丙苯、叔丁苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、丁苯、对异丙甲苯、仲丁苯)、24 种卤代脂肪烃 (氯乙烯、1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、三氯甲烷、1,1-二氯丙烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、1,2-二氯丙烷、溴二氯甲烷、顺-1,3-二氯丙烯、反-1,3-二氯丙烯、1,1,2-三氯乙烷、1,3-二氯丙烷、四氯乙烯、二溴氯甲烷、1,2-二溴乙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷、1,2-二溴-3-氯丙烷、六氯丁二烯、氯甲烷、溴甲烷)、9 种卤代苯系物 (氯苯、2-氯甲苯、4-氯甲苯、1,4-二氯苯、1,3-二氯苯、1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯、溴苯), 萘, 以及 14 种含氧 VOCs (乙醇、丙酮、2-甲基丙烯醛、乙酸、甲酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙醚、乙腈、乙酸甲酯、丙醛、苯甲醛、1,4-二恶烷、二甲基-1,4-二恶烷)。

1.3 质量保证与质量控制

每个采样气袋在采样前均用高纯氮气清洗 5 次以上, 抽真空保存。采样时, 每个采样点取 2 个重复样品。在对样品进行检测时, 每 7 个样品做一个全程序空白样品和空白加标样品。样品加标回收率为 96%~110%, 加标回收的相对偏差 ≤20%。各项指标均满足标准方法的要求。

2 结果与讨论

2.1 脱硫工艺前后 VOCs 质量浓度的变化

图 2 反映了 9 家工厂脱硫前后的 VOCs 总质量浓度变化。由图 2 可知, 各工厂尾气污染控制设施对 VOCs 的排放影响差别较大。根据表 1 的工厂尾气污染控制信息, 可以分成 3 类, 分别为: A~D, 4 家普通燃煤电厂 (I 类); E~G, 3 家超低排放电厂 (II 类); H~I, 2 个焦化厂 (III 类)。这些工厂脱硫前排放的 VOCs 质量浓度分别为 (687±94)、(176±52)、(23.3±1.6) μg·m⁻³, 脱硫后排放的 VOCs 质量浓度分别为 (1 102±246)、(111±34)、(35.9±8.7) μg·m⁻³。I 类厂脱硫设施进出口 VOCs 的质量浓度都远高于其他厂, 而且脱硫设施出口 VOCs 质量浓度高于脱硫入口。上述数据说明, 脱硫设施不仅没有实现 VOCs 减排, 其质量浓度还增加了 (62±39)%。II 类厂脱硫进出口 VOCs 的质量浓度均较低, 脱硫设施对 VOCs 的去除率达到 (34±16)%。III 类厂脱硫进出口 VOCs 的质量浓度均最低, 脱硫设施

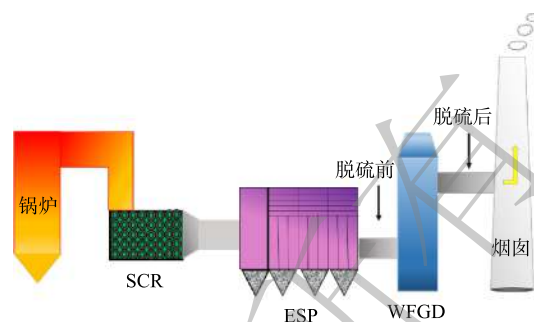
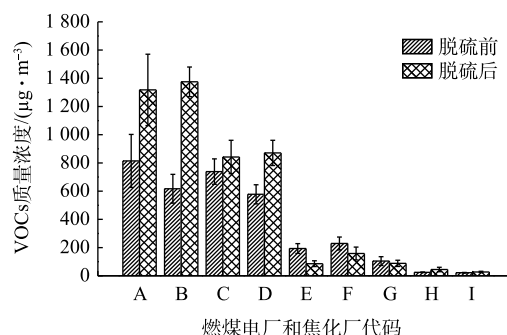


图 1 企业的烟气处理流程图及采样位置
Fig. 1 Flow chart and sampling locations of the plants



注: A~D, 4 家普通燃煤电厂; E~G, 3 家超低排放电厂; H~I, 2 个焦化厂。

图 2 9 家工厂脱硫前后的 VOCs 的质量浓度
Fig. 2 Mass concentrations of VOCs at the inlet and outlet of the WFGD

没有显示出对 VOCs 的去除效果, VOCs 的质量浓度增加了 (52±27)%。

Ⅱ类厂排放 VOCs 的质量浓度低于Ⅰ类厂, 原因是Ⅱ类厂采用了超低排放技术。尾气在低低温静电除尘和湿电除尘综合作用下, VOCs 等污染物均得到了控制。同时, 采用了高效湿法石灰石脱硫技术, 并通过增加均流提效板、将脱硫设施中的喷淋方式改为交互式喷淋等措施提升了对 SO₂ 的脱除效率。另外, 随着系统液气比的增加, 增进了脱硫浆液与烟气的接触, 有助于 SO₂ 和 VOCs 的协同减排^[20]。Ⅲ类厂为焦化厂锅炉, 该锅炉的吨位、温度和压力等都小于燃煤电厂锅炉, 尾气设施采用了去除污染物效率更高的电袋复合除尘器, 排放的 VOCs 等污染物质量浓度很低^[21]。

2.2 影响 VOCs 排放的因素

燃煤电厂的机组容量、污控设施的种类、焚烧效率、脱硫浆液等因素均会影响烟气中污染物的质量浓度。在Ⅰ类厂中, A、B、C 均为 300 MW 左右的锅炉, D 厂为 600 MW 的锅炉。A~D 厂脱硫后(即总排口)VOCs 的质量浓度分别为 1 317.8、1 374.9、842.3、871.2 μg·m⁻³, 表明 D 厂浓度明显小于 A、B 两厂, 这是由于 D 厂机组容量大, 锅炉燃烧工况稳定, 燃烧充分; 而 C 厂 VOCs 的质量浓度也远低于 A、B 两厂, 这可能与机组负荷率有关, A、B、C 3 个厂的机组负荷率分别为 66%、63%、70%; 其中 C 厂实际负荷高, 但排放 VOCs 的质量浓度低, 说明锅炉高负荷可保证燃烧充分, 故排放 VOCs 的质量浓度也较低, 这与 LIU 等^[22]的研究结论一致。

此外, 脱硫石膏和脱硫浆液会改变 VOCs 的气固相分配, 从而影响 VOCs 的排放。VOCs 普遍挥发性较高, 许多组分不溶或难溶于水, 不容易被脱硫浆液溶解或被脱硫石膏吸附。脱硫循环水的使用也可能是影响 VOCs 去除的关键因素。VOCs 经过脱硫设施后质量浓度增加, 可能是因为燃煤电厂脱硫水的多次循环使用造成了污染物在循环水中的积累和二次释放^[23]。MEIJ 等^[24]测定了新西兰某燃煤电厂排放烟气中的元素组成, 结果表明烟气中 50% 的污染物来自于石灰石-石膏脱硫浆液。本研究中测定了 A 厂脱硫浆液和石膏样品中 VOCs 的质量浓度, 脱硫浆液中 VOCs 的质量浓度为 (4.4±1.7) μg·L⁻¹, 石膏中 VOCs 的质量分数为 (73.2±27) ng·g⁻¹。这说明 VOCs 在脱硫处实现了从气相到固液相的转移, 但也说明脱硫浆液的循环使用可能会影响 VOCs 的去除。因此, 为提高脱硫的协同减排效率, 脱硫循环水应针对 VOCs 等有机物增加必要的净化去除措施, 如喷雾蒸发处理技术、化学沉淀法等, 均可用来去除脱硫浆液中的污染物^[25]。

2.3 燃煤电厂脱硫前后 VOCs 的排放特征

脱硫设施中的副产物脱硫废水和石膏会对 VOCs 的质量浓度产生较大影响。而且对大部分燃煤电厂来说, 脱硫是整个烟气处理流程的最后一步, 即经过脱硫处理后的烟气直接排放到大气中, 因此, 研究脱硫设施对 VOCs 的影响具有重要意义。将燃煤电厂和焦化厂排放的 64 种 VOCs 分成 6 大类, 分别为脂肪烃、卤代脂肪烃、苯系物、卤代苯系物、含氧 VOCs、萘。图 3 展示了 VOCs 脱硫后比脱硫前的比值, 若比值大于 1, 说明脱硫后 VOCs 的质量浓度增加, 反之说明脱硫后 VOCs 的质量浓度有所降低。

由图 3 可知, 脱硫设施对不同种类 VOCs 的排放影响区别较大。部分工厂脱硫设施出口处脂肪烃、卤代脂肪烃、苯系物和萘的浓度升高。这可能是由于脂肪烃、苯系物等属于易挥发的小分子化合物, 而苯系物和卤代烃的 $-\lg S_w$ (S_w 为溶解度) 范围是 1.64~6.98^[26], 属于疏水化合物, 在脱硫设施中以气相形式存在。相比之下, 脱硫设施对卤代苯系物、含氧 VOCs 有相对较好的去除效果, 去除率分别为 21.5%、29.8%。其原因是卤代苯系物属于大分子化合物, 在脱硫过程中会随着脱硫石膏或脱硫循环水被带走。含氧 VOCs 质量浓度降低是由于含氧 VOCs 中的羟基、羧基、羰基等均属于亲水基团, 在脱硫过程中会从烟气转移到脱硫循环水中。CHENG 等^[10]在研究超低排放燃煤电厂污控设施对 VOCs 影响的研究中也指出, 脱硫主要通过“水洗”作用来降低 VOCs 的质量浓度, 这也验证了本研究的结果。

2.4 本研究中苯系物的排放情况与文献报道的对比分析

苯系物是燃煤锅炉最常见的 VOCs。将本研究中苯系物(苯、甲苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯)的排放情况与文献报道的结果对比(见表 2)发现,同一物种在不同燃煤锅炉排放的质量浓度存在差异,导致差异的原因可能是燃煤种类、锅炉类型、污控设施等的不同。此外,表 2 中数据再次证明了焦化厂(Ⅲ类厂)排放 VOCs 的质量浓度低于其他厂。3 类厂中间/对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯的质量浓度均低于已有的文献报道^[27-29],属于低水平排放。而且,3 类厂中 I 类厂苯和甲苯的质量浓度最高,苯的质量浓度与文献^[28]相似,甲苯的质量浓度与文献^[27]相似且略高。其中,A 厂贡献较大,这可能与 A 厂的燃煤温度、污控技术的选择等有关。

2.5 VOCs 的化学反应活性评估

化学反应活性是指某一有机物通过化学反应生成产物的能力。VOCs 的化学反应活性可通过其对臭氧生成的贡献来评价,即臭氧生成潜势(ozone formation potential, OFP)^[30-31],计算方法见式(1)。

$$OFP_i = C_i \times MIR_i \quad (1)$$

式中: OFP_i 为某种 VOCs 的臭氧生成潜势, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; C_i 为 VOCs 物种的质量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;

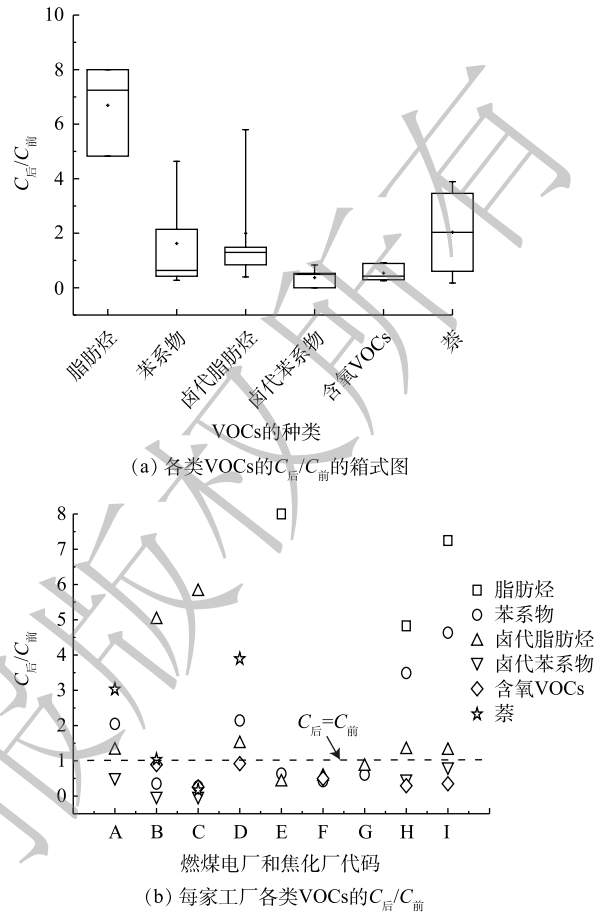


图 3 脱硫设施对不同类 VOCs 的影响
Fig. 3 Effect of WFGD on the removal of different types of VOCs

表 2 不同燃煤锅炉排放苯系物的质量浓度对比分析

Table 2 Comparison of concentrations for selected VOCs of the different coal-fired boilers

苯	甲苯	间/对二甲苯	邻二甲苯	苯乙烯	数据来源
17~169	5~537	0.2~13	0.1~12	0.1~0.2	I 类厂
10~31	0.6~7	—	0.1	—	II 类厂
2~10	2~4	—	—	0.1~0.2	III 类厂
3~20	4~400	16~122	2~51	—	文献 ^[27]
10~109	12~198	5~63	3~39	2~9	文献 ^[28]
6~19	10~46	18~44	4~25	4~350	文献 ^[29]

MIR_i 为 VOCs 物种的 MIR 系数,取自文献^[32]。

各企业脱硫后不同种类 VOCs 的 OFP 占比如图 4 所示。3 类企业的 OFP 平均值分别为 (715.6±1 111.9)、(225.9±31.6)、(31.2±14.4) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,即苯系物对臭氧生成的贡献最大。在部分样品中,脂肪烃和卤代脂肪烃也具有较高的贡献。这是由于尽管苯系物的质量浓度偏低,但是 MIR 系数高,对

臭氧的生成贡献大。甲苯为3类企业中 OFP 值最高的物种，其 OFP 值分别为 (547.7 ± 923.5) 、 (102.9 ± 70.1) 、 $(12.4 \pm 4.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ，占总 OFP 值的 40%~77%。此外，苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、乙腈等的 OFP 值也较高。GENG 等^[33]的研究结果表明，某生物质锅炉排放 VOCs 的 OFP 优势物种为苯系物和脂肪烃，与本研究结果基本一致。还有研究结果表明，珠江三角洲的 VOCs 人为排放源排放的 VOCs 中芳香烃和烯烃在 OFP 中贡献较大，高于其排放质量浓度的贡献^[34]。因此，在关注高质量浓度 VOCs 的同时，也不能忽略对臭氧生成贡献较大的 VOCs 物种。

2.6 VOCs 的排放量估算及与各行业排放量对比

排放因子法是估算燃煤锅炉排放量的常见方法，排放因子的计算方法见式(2)。

$$EF_{\text{coal}} = C_{\text{VOCs}} \times V_{\text{flue gas}} / (M \times H) \quad (2)$$

式中： EF_{coal} 为以单位煤消耗量计算的 VOCs 排放因子， $\text{g} \cdot \text{GJ}^{-1}$ ； C_{VOCs} 为燃煤锅炉排放的 VOCs 的质量浓度， $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ； $V_{\text{flue gas}}$ 为燃煤锅炉排放的烟气体积， $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ； M 为耗煤量， $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ ； H 为煤的热值， $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

7家燃煤电厂 VOCs 平均质量浓度为 $(677 \pm 524) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。已有研究结果表明，燃煤电厂排放 VOCs 的质量浓度为 $250 \sim 1400 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[15, 35-36]，各研究中 VOCs 的质量浓度处于近似范围，据此计算的排放因子具有一定代表性。燃煤电厂 VOCs 排放因子为 $0.23 \sim 4.51 \text{ g} \cdot \text{GJ}^{-1}$ ，平均值为 $2.37 \text{ g} \cdot \text{GJ}^{-1}$ 。2018年，我国火力发电量为 $49794.7 \times 10^8 \text{ kW} \cdot \text{h}$ ，计算出燃煤电厂 VOCs 的年排放量为 $4.2 \times 10^4 \text{ t}$ 。KLIMONT 等^[37]计算了燃煤电厂排放的非甲烷总烃的排放因子，为 $1.5 \text{ g} \cdot \text{GJ}^{-1}$ ，略低于本研究计算的 64 种 VOCs 的排放因子。此外，YAN 等^[38]研究得到燃煤电厂 VOCs 的排放因子为 $0.88 \text{ g} \cdot \text{GJ}^{-1}$ ，也低于本研究的结果，这可能是由于其锅炉燃烧效率高且煤质较好。然而，文献^[37-38]报道的排放因子均在 7 家电厂的排放因子范围内。此外，将燃煤电厂的 VOCs 年排放量与其他几种典型的工业排放源作比较^[39-40]，结果如图 5 所示。其中，溶剂使用、工业涂装、焦炭生产等企业 VOCs 的年排放量较高，可达 $1 \times 10^6 \text{ t}$ 以上。燃煤电厂 VOCs 的年排放量虽然在工业源中贡献较低，但高于制鞋业、纺织印染、橡胶制品等行业。

3 结论

1) 燃煤电厂的脱硫设施对 VOCs 的减排作用并不明显。在进行脱硫之后，燃煤电厂和焦化厂

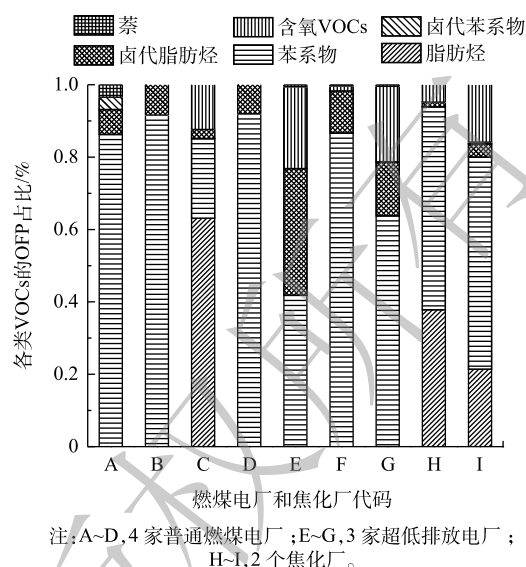


图 4 不同种类 VOCs 的 OFP 在总 OFP 中的占比
Fig. 4 Percentage of OFPs of different types VOCs in total OFPs

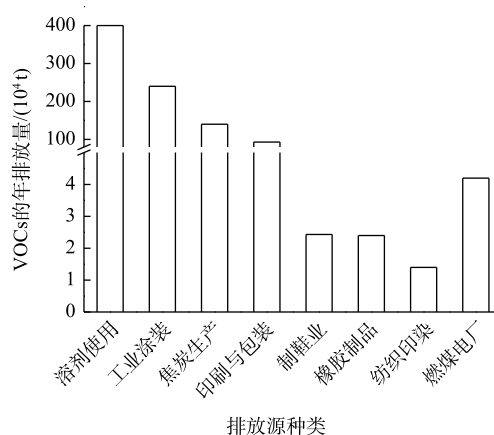


图 5 典型工业排放源的 VOCs 排放量
Fig. 5 VOCs emissions from typical industrial emission sources

的锅炉烟气中 VOCs 的质量浓度反而增加。一是由于脱硫废水和脱硫石膏影响了体系的气固相分配，从而影响了 VOCs 的吸收；二是 VOCs 本身不溶或难溶于水，不易被脱硫浆液溶解或被脱硫石膏吸附，故燃煤电厂脱硫水的多次循环使用也造成了 VOCs 在循环水中的积累和二次释放。

2) 超低排放燃煤电厂使用高效湿法石灰石脱硫技术。该类电厂排放烟气中 VOCs 的质量浓度低于普通燃煤电厂，脱硫设施也呈现了较好协同减排效果。说明该技术不仅能有效去除常规污染物，也可去除一定量的 VOCs，可在燃煤电厂行业推广。

3) 各企业的 OFP 为 $17\sim 2\ 640\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。无论在普通燃煤电厂、超低排放电厂，还是焦化厂中，苯系物的质量浓度均不是最高的，但对臭氧的生成贡献却最大。

4) 燃煤电厂的排放因子为 $2.37\ \text{g}\cdot\text{GJ}^{-1}$ 。燃煤电厂 VOCs 排放因子受到多种因素影响，还需结合采样结果不断完善其计算方法。VOCs 的年排放量为 $4.2\times 10^4\ \text{t}$ ，对于工业源的贡献虽然低于溶剂使用等 VOCs 高排放企业，但高于纺织印染、橡胶制品等行业，因此，燃煤电厂对 VOCs 排放的贡献不容忽视。

参 考 文 献

- [1] 梁文俊, 李坚, 李依丽, 等. 挥发性有机物低温等离子体降解的影响参数研究[J]. 环境工程学报, 2009, 6(3): 1079-1083.
- [2] KHANCHI A, HEBBERN C A, ZHU J, et al. Exposure to volatile organic compounds and associated health risks in windsor, Canada[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 120: 152-159.
- [3] 张玉欣, 安俊琳, 林旭, 等. 南京北郊冬季挥发性有机物来源解析及苯系物健康评估[J]. 环境科学, 2017, 38(1): 1-12.
- [4] 徐静颖, 卓建坤, 姚强. 燃煤有机污染物生成排放特性与采样方法研究进展[J]. 化工学报, 2019, 70(8): 2823-2834.
- [5] WANG G, CHENG S, WEI W, et al. Characteristics and source apportionment of VOCs in the suburban area of Beijing, China[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2016, 7(4): 711-724.
- [6] YIN S, ZHENG J, LU Q, et al. A refined 2010-based VOC emission inventory and its improvement on modeling regional ozone in the Pearl River Delta Region, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 514: 426-438.
- [7] 梁小明, 孙西勃, 徐建铁, 等. 中国工业源挥发性有机物排放清单[J]. 环境科学, 2020, 41(11): 4767-4775.
- [8] 梁小明, 张嘉妮, 陈小方, 等. 我国人为源挥发性有机物反应性排放清单[J]. 环境科学, 2017, 38(3): 845-854.
- [9] YAN Y, PENG L, LI R, et al. Concentration, ozone formation potential and source analysis of volatile organic compounds (VOCs) in a thermal power station centralized area: A study in Shuozhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 295-304.
- [10] CHENG J, LIU J, WANG T, et al. Reductions in volatile organic compound emissions from coal-fired power plants by combining air pollution control devices and modified fly ash[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(4): 2926-2933.
- [11] PUDASAINEE D, KIM J H, LEE S H, et al. Hazardous air pollutants emission from coal and oil-fired power plants[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2010, 5(2): 299-303.
- [12] KÜÇÜKAÇIL ARTUN G, POLAT N, YAY O D, et al. An integrative approach for determination of air pollution and its health effects in a coal fired power plant area by passive sampling[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 150: 331-345.
- [13] 吕太, 贺培叶. 防止中小型锅炉脱硫除尘一体化系统中引风机积灰振动的研究[J]. 环境工程学报, 2016, 10(1): 272-276.
- [14] 刘含笑, 陈招妹, 王少权, 等. 燃煤电厂SO₃排放特征及其脱除技术[J]. 环境工程学报, 2019, 13(5): 1128-1138.
- [15] LIU J, WANG T, CHENG J, et al. Distribution of organic compounds in coal-fired power plant emissions[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(6): 5430-5437.
- [16] LI Z, CHEN L, LIU S, et al. Characterization of PAHs and PCBs in fly ashes of eighteen coal-fired power plants[J]. *Aerosol*

- and Air Quality Research, 2017, 16(12): 3175-3186.
- [17] 马宪梅, 黄晓飞. 燃煤电厂超低排放脱硫除尘技术路线探讨[J]. 环境与发展, 2020, 32(9): 73-74.
- [18] 崔进, 刘成鑫, 陈姗, 等. 气袋采样/热脱附-气相色谱-质谱法检测儿童地垫中35种挥发性有机物[J]. 分析实验室, 2020, 39(6): 700-705.
- [19] 李孜军, 孙瑞雪. 室内空气总挥发性有机物检测的热解吸参数优化[J]. 环境工程学报, 2012, 10(6): 3689-3692.
- [20] 金侃, 张军, 郑成航, 等. 百万燃煤机组烟气污染物超低排放改造费效评估[J]. 环境工程学报, 2017, 11(2): 1061-1068.
- [21] 尹连庆, 殷春肖, 赵浩宁. 燃煤工业锅炉PM_{2.5}排放规律[J]. 环境工程学报, 2014, 8(5): 2020-2024.
- [22] LIU J, WANG J, CHENG J, 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): 1-9.
- [23] CORDOBA P. Status of flue gas desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physico-chemical control processes of wet limestone FGDs[J]. Fuel, 2015, 144: 274-2786.
- [24] MEIJ R, TE WINKEL H. The emissions of heavy metals and persistent organic pollutants from modern coal-fired power stations[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(40): 9262-9272.
- [25] MA S, LIU C, SUN Y, et al. Advanced treatment technology for FGD wastewater in coal-fired power plants: Current situation and future prospects[J]. Desalination and Water Treatment, 2019, 167: 122-1232.
- [26] 徐煜, 吴家全, 衣守志. 芳烃化合物水溶解度及分配系数的估算[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(7): 111-114.
- [27] GARCIA J P, BEYNE-MASCLET S, MOUVIER G, et al. Emissions of volatile organic compounds by coal-fired power stations[J]. Atmospheric Environment, 1992, 26(9): 1589-1597.
- [28] FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ G, LÓPEZ-MAHÍA P, MUNIATEGUI-LORENZO S, et al. Distribution of volatile organic compounds during the combustion process in coal-fired power stations[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(33): 5823-5831.
- [29] 余化龙. 燃煤过程中挥发性有机物排放特征研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2018.
- [30] HUI L, LIU X, TAN Q, et al. Characteristics, source apportionment and contribution of VOCs to ozone formation in Wuhan, Central China[J]. Atmospheric Environment, 2018, 192: 55-71.
- [31] 李国昊, 魏巍, 魏峰, 等. 夏秋季节焦化厂附近大气中臭氧及其前体物变化特征和臭氧生成潜势分析[J]. 环境工程学报, 2014, 8(3): 1130-1138.
- [32] CARTER W L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. Technical Paper, 1994, 44: 881-899.
- [33] GENG C, YANG W, SUN X, et al. Emission factors, ozone and secondary organic aerosol formation potential of volatile organic compounds emitted from industrial biomass boilers[J]. Journal of Environmental Sciences(China), 2019, 83: 64-72.
- [34] OU J, ZHENG J, LI R, et al. Speciated OVOC and VOC emission inventories and their implications for reactivity-based ozone control strategy in the Pearl River Delta region, China[J]. Science of the Total Environment, 2015, 530/531: 393-402.
- [35] BARABAD M L M, JUNG W, VERSOZA M E, et al. Emission characteristics of particulate matter, volatile organic compounds, and trace elements from the combustion of coals in Mongolia[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018, 15(8): 1-11.
- [36] SANTOS C Y M, AZEVEDO D D, AQUINO NETO F R. Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near a coal-fired power station[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(9): 1247-1257.
- [37] KLIMONT Z, STREETS DAVID G, GUPTA S, et al. Anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds in China[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36: 1309-1322.

- [38] YAN Y, YANG C, PENG L, 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.
- [39] WU R, BO Y, LI J, et al. Method to establish the emission inventory of anthropogenic volatile organic compounds in China and its application in the period 2008–2012[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 127: 244-254.
- [40] QIU K, YANG L, LIN J, et al. Historical industrial emissions of non-methane volatile organic compounds in China for the period of 1980–2010[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 86: 102-112.

(责任编辑：靳炜)

Effect of desulfurization on VOCs emission from two kinds of coal-fired boilers

SUN Shurui^{1,2}, GUAN Weisheng¹, JIA Jing³, WU Xiaolin², LEI Rongrong², JIA Tianqi², LIU Wenbin^{2,4,5,*}

1. College of Water Resources and Environment, Chang'an University, Xi'an 710054, China

2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

3. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China

4. Hangzhou Institute For Advanced Study, UCAS, Hangzhou 310024, China

5. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author, E-mail: liuwb@rcees.ac.cn

Abstract The VOCs in the flue gas before and after wet flue gas desulfurization (WFGD) in 7 typical coal-fired power plants and 2 coking plants in China were investigated by GC-MS, and the emission factors and the VOCs emissions of thermal power plants were calculated. The concentrations of VOCs after WFGD in coal-fired power plants and coking plants were 85~1 374 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and 27~45 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. The impact of WFGD on VOCs emissions is affected by many factors, including kinds of desulfurization, the nature of VOCs, and desulfurization water. The ozone formation potential (OFP) of each plant was calculated, which was in the range of 17~2 640 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Aromatic hydrocarbons contributed the most to ozone generation. The calculated emission factor of coal-fired power plants was 2.37 $\text{g}\cdot\text{GJ}^{-1}$, and the annual amount of VOCs emitted by thermal power generation is 42 000 t. Results from this research can provide reference for pollution control of VOCs in coal-fired power plants.

Keywords coal-fired power plant; wet flue gas desulfurization; VOCs; emission factors; ozone formation potential