

# 中国垃圾焚烧烟气多污染物协同脱除技术研究进展

阙正斌<sup>1</sup>,李德波<sup>2</sup>,肖显斌<sup>1</sup>,刘鹏宇<sup>3</sup>,陈兆立<sup>2</sup>,陈智豪<sup>2</sup>,冯永新<sup>2</sup>

(1.华北电力大学 生物质发电成套设备国家工程实验室,北京 102206;2.南方电网电力科技股份有限公司,广东 广州 510080;3.华北电力大学 动力工程系,河北 保定 071003)

**摘要:**我国垃圾焚烧烟气污染物脱除技术及工艺发展日趋成熟,但存在系统复杂、成本较高等问题。若采用烟气多污染物协同脱除技术替代现有工艺中 2 种或 2 种以上的脱除技术,可有效简化工艺系统和减少占地面积,降低污染物脱除成本。总结国内垃圾焚烧烟气多污染物协同脱除技术,从脱除原理、研究进展、工艺流程、工业应用及应用效果等角度展开论述,主要特点为:低温等离子体协同脱除技术对烟气适应性强,能脱除  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{Hg}^0$ 、二噁英等多种烟气污染物且效率较高,但设备成本高,运行耗电量大;碳基材料协同脱除技术能脱除多种烟气污染物,且能通过解吸再生回收资源,但脱除效率较低且存在二次污染风险;氧化法协同脱除技术主要针对  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{HCl}$  污染物,要求工艺设置在除尘后,主要存在脱硝效率较低和废水产物难处理等问题;SCR 脱硝协同脱除技术对 SCR 催化剂进行改进,所需催化剂成本较高,但对  $\text{Hg}^0$  和二噁英的脱除效率不高,且影响脱硝过程和报废催化剂的处理;复合催化滤料协同脱除技术,对粉尘和二噁英的脱除效果均较好,但滤袋成本较高;其他技术如金属化合物吸附/氧化协同脱除技术目前研究应用较少。综合目前的协同脱除技术发展情况分析,可知成本和脱除效率仍是限制技术应用的主要因素,仍需推动技术降本增效。此外由于不同污染物物化性质的差别,在协同脱除过程中相互影响,但目前研究较少涉及,还需深入研究,避免出现竞争和抑制现象,尽可能相互促进、协同脱除。

**关键词:**城市生活垃圾;焚烧;烟气污染物;协同脱除;工业应用

中图分类号:TQ110.9;X701 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2023)06-0115-13

## Research progress on synergistic removal of multi-pollutants from municipal solid waste incineration flue gas in China

QUE Zhengbin<sup>1</sup>, LI Debo<sup>2</sup>, XIAO Xianbin<sup>1</sup>, LIU Pengyu<sup>3</sup>, CHEN Zhaoli<sup>2</sup>,  
CHEN Zhihao<sup>2</sup>, FENG Yongxin<sup>2</sup>

(1. National Engineering Laboratory of Biomass Power Generation Equipment, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 2. China Southern Grid Power Technology Co., Ltd., Guangzhou 510080, China; 3. College of Power Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

**Abstract:** The technology of pollutant removal from municipal solid waste incineration flue gas in China are becoming more and more mature, but there are some problems with complex system and high cost. If the collaborative removal technology of multi-pollutants in flue gas can be adopted to replace two or more removal technologies in the existing process, the process system can be effectively simplified, the occupation area can be reduced, and even the cost of pollutant removal can be reduced. The cooperative removal technology of multi-pollutants from municipal solid waste incineration flue gas in China was summarized and discussed from the perspectives of removal principle, research progress, technological process, industrial application and application effect. The main advantages and disadvantages are as follows: the low temperature plasma cooperative removal technology has strong adaptability to flue gas, which can remove many kinds of flue gas pollutants such as  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Hg}^0$ , dioxin and so on, with high efficiency, but the equipment cost and

收稿日期:2022-01-10;责任编辑:张鑫 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.22011002

基金项目:中国南方电网公司重点资助项目(NYJS2020KJ005)

作者简介:阙正斌(1998—),男,广东云浮人,博士研究生。E-mail:120202211085@ncepu.edu.cn

通讯作者:李德波(1983—),男,湖北宜昌人,教授级高级工程师,博士。E-mail:ldbyx@126.com

引用格式:阙正斌,李德波,肖显斌,等.中国垃圾焚烧烟气多污染物协同脱除技术研究进展[J].洁净煤技术,2023,29(6):115-127.

QUE Zhengbin, LI Debo, XIAO Xianbin, et al. Research progress on synergistic removal of multi-pollutants from municipal solid waste incineration flue gas in China[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(6): 115-127.



移动阅读

the operation power consumption are high. The synergistic removal technology of carbon-based materials can also remove a variety of flue gas pollutants, and can recover resources by desorption and regeneration, but the removal efficiency is low and there is a risk of secondary pollution. The synergistic oxidation removal technology is mainly aimed at  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  and HCl pollutants, which requires the process to be set up after dust removal, and mainly has the problems of low denitrification efficiency and difficulty in treating wastewater products. The synergistic removal technology of SCR denitrification is an improvement of SCR catalyst, which requires a high cost of catalyst, but the removal efficiency of  $\text{Hg}^0$  and dioxin is not high, and affects the denitrification process and the treatment of scrapped catalyst. The synergistic denitrification technology with composite catalytic media has better removal effect on dust and dioxin, but the cost of filter bag is relatively high. Other technologies, such as the synergistic removal of metal compounds by adsorption/oxidation, currently have relatively few research applications. Based on the current development of collaborative removal technology, it can be concluded that cost and removal efficiency are still the main factors limiting the application of technology, and it is still necessary to promote technology to reduce cost and increase efficiency, and further develop and mature. In addition, due to the differences in physical and chemical properties of different pollutants, there is a phenomenon of mutual influence in the process of collaborative removal, but the current research is less involved, and further research is needed to avoid the phenomenon of competition and suppression, as far as possible to achieve mutual promotion and collaborative removal.

**Key words:** urban household waste; burn; smoke pollutants; collaborative removal; industrial applications

## 0 引言

2020年,我国城市生活垃圾清运量高达23 511.7万t,其中无害化处理率为99.7%,垃圾处理规模庞大。焚烧是目前处理生活垃圾的主要手段,2020年焚烧处理量占城市生活垃圾总量比例已达60%以上<sup>[1]</sup>。相比填埋处理,垃圾焚烧可回收垃圾中的能源,且减量减容效果显著、无害化处理彻底。但垃圾焚烧过程中会产生含多种污染物的烟气,对人体健康和环境造成严重危害。

垃圾焚烧烟气中污染物种类较多,主要有颗粒物、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、氯化氢、二噁英和重金属及其化合物等。国内垃圾焚烧发电厂应用的主流烟气净化工艺为:选择性非催化还原(SNCR)脱硝+半干法脱酸+干法脱酸+活性炭喷射+布袋除尘<sup>[2-4]</sup>,考虑到垃圾焚烧烟气超低排放的发展趋势,部分电厂还会在布袋除尘后再增设NaOH湿法脱酸与选择性催化还原(SCR)脱硝净化设施<sup>[4-6]</sup>。上述脱除技术工艺成熟,但大都以一种/一类污染物为目标,烟气净化系统整体庞大复杂,所需占地面积较大,且建设成本和运行成本较高。需探究协同脱除技术替代烟气净化工艺中的多个单一脱除技术,实现多种污染物的协同脱除,简化工艺系统,减少系统占地面积,降低经济成本。

烟气多污染物协同脱除技术种类较多,涉及多种类型的废气,但目前与垃圾焚烧烟气相关的研究应用较少。针对垃圾焚烧烟气,笔者总结现有研究,将协同脱除技术按脱除原理分为5类,分别介绍其研究现状和工艺应用,对未在垃圾焚烧烟气中应用的其他技术进行说明。最后,对比主要协同脱除技术,并对未来研究方向进行展望,为垃圾焚烧烟气多

污染物协同脱除技术研究应用提供参考。

## 1 低温等离子体协同脱除技术

低温等离子体(又名非热等离子体)协同脱除技术能有效脱除烟气中的 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、HCl、 $\text{Hg}^0$ 、二噁英等污染物,具有结构简单、效率较高等优点<sup>[7-11]</sup>。该技术基于高能电子可激活、裂解、电离物质分子后产生多种活性粒子和自由基这一特性,利用放电产生的强氧化性活性粒子和自由基,在一定条件下与 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、HCl、 $\text{Hg}^0$ 、二噁英等污染物分别发生反应,生成无害或易脱除物质,结合后续处理工艺,实现多种污染物协同脱除。

按高能电子产生方式不同,低温等离子体协同脱除技术主要分为电子束技术、电晕放电技术和介质阻挡放电技术<sup>[7-8,12-13]</sup>。电子束技术使用电子束发生装置、辐射反应器等,从外部向烟气内直接发射高能电子。电晕放电技术在烟气中制造强电场,使部分粒子发生电离并向电极两端高速移动。介质阻挡放电技术在两电极间放置绝缘介质层,给电极足够高的交流电压,击破间隙气体,形成放电。对比上述3种技术,电晕放电技术具有成本较低、技术工艺成熟、无辐射危害等优点,是目前国内垃圾焚烧烟气污染物脱除过程中主要研究应用的脱除技术。

对于电晕放电技术,目前主要研究影响脱除效率的因素。张丽军等<sup>[14]</sup>采取脉冲电晕技术开展协同脱汞和二噁英试验,研究了电压、频率等工作参数以及 $\text{O}_2$ 和水蒸气含量、进气浓度和停留时间等因素对污染物脱除效率的影响。其中值得注意的是,随着工作电压和频率的升高,污染物脱除效率逐渐增大,可达90%以上,但所需电能增加,因此需设置合

适的工作参数。竹涛等<sup>[9]</sup>重点研究垃圾焚烧烟气的气体氛围对汞和二噁英脱除效率的影响,采取脉冲电晕放电技术开展试验研究,结果表明 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 和 $\text{HCl}$ 的存在会降低脱除效果,其中 $\text{NO}_x$ 影响最大,主要是因为 $\text{NO}$ 会消耗强氧化性活性粒子和自由基,与汞和二噁英存在明显竞争关系。针对影响因素的研究较为全面,但还需深入分析研究脱除机理与相互影响作用。

国内垃圾焚烧电厂鲜有应用低温等离子体协同脱除技术,目前仅有少量中试和工业应用案例<sup>[15-17]</sup>。陈正达等<sup>[16]</sup>采取脉冲电晕放电技术,以脱除垃圾焚烧烟气中的二噁英为主要目标,开展中试试验研究,工艺流程如图1所示。中试试验气体为浙江某垃圾焚烧电厂布袋除尘后端部分的烟气,温度 $120\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{O}_2$ 体积分数为 $8\%\sim 11\%$ 、含水率 $19\%\sim 30\%$ ,结果表明在上述条件下,二噁英毒性当量分解率可达 $89\%$ 以上。赵珍瑶<sup>[17]</sup>介绍了低温等离子体技术在某 $300\text{ t/d}$ 垃圾焚烧锅炉中的应用情况。该案例以二噁英和重金属污染物协同脱除为目标,低温等离子体脱除过程设置在 $\text{SNCR}$ 脱硝和半干法脱酸过程之间,工作温度为 $160\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ ,在不启动备用的活性炭喷射技术,仅将等离子电源全部投入运行时,即可使布袋除尘装置出口二噁英质量浓度 $\leq 0.1\text{ ng/m}^3$ (以TEQ计),烟气中重金属也得到有效控制。总体来说,在垃圾焚烧电厂中低温等离子体主要用于脱除二噁英和重金属类污染物,而对于其他污染物的脱除作用则被忽视。

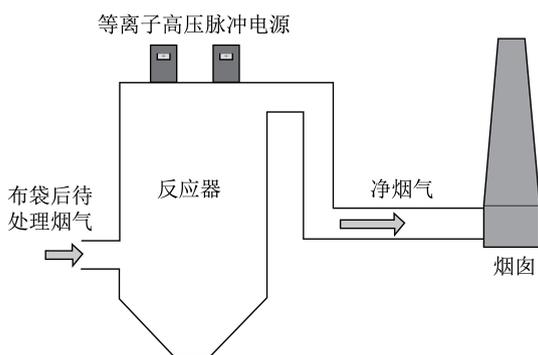


图1 低温等离子体法脱除二噁英工艺流程<sup>[16]</sup>

Fig.1 Process flow chart of dioxin removal by low temperature plasma method<sup>[16]</sup>

在实际研究应用中,一般会针对其中几种污染物同时处理。协同脱除二噁英和重金属是目前低温等离子体脱除技术的主要发展方向,实践证明该技术脱除效率较高,可有效减少飞灰处理量,降低二次污染的风险,可替代活性炭喷射技术。由于低温等离子体技术需消耗大量电能,且装置设备价格昂贵,

限制了该技术的进一步推广应用。此外,关于协同脱硫脱硝的研究主要是针对燃煤烟气中的污染物控制<sup>[18-21]</sup>,缺少脱除 $\text{HCl}$ 的研究。但考虑到在脱除过程中常加入 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 作为添加剂,认为可协同脱除烟气中的 $\text{HCl}$ 。低温等离子体协同脱酸脱硝还可替换超低排放工艺中 $\text{NaOH}$ 湿法脱酸与 $\text{SCR}$ 脱硝过程,能有效降低占地面积,但对经济成本研究较少,是未来研究方向之一。

综上所述,低温等离子体协同脱除技术具有结构简单、无二次污染物生成、对烟气适应性强、脱除效率较高等优点,发展前景较好。同时,低温等离子体协同脱除技术对烟气污染物 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{Hg}^0$ 、二噁英等均表现出较强脱除效率,但目前研究仅针对其中一部分污染物,缺乏与协同脱除全部污染物相关的研究内容。因此,低温等离子体协同脱除技术具有较大发展潜力,需考虑多种污染物协同竞争作用,实现协同高效脱除,将极大简化烟气净化系统,在研究及应用上均具有重要意义。

## 2 炭基材料协同脱除技术

炭基材料普遍具有良好的吸附性能、较大的比表面积和大量官能团,且性能稳定、来源广泛,因此被广泛应用于污染物治理领域。对烟气污染物的相关研究表明,炭基材料对 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{Hg}^0$ 、二噁英等均有吸附脱除作用,目前主要集中于对 $\text{Hg}^0$ 和二噁英的协同脱除,较少涉及 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{HCl}$ 等污染物。另外可采用的炭基材料种类较多,除常见的活性炭外,还有活性焦、活性炭纤维、活性半焦等。

活性炭喷射技术经多年实践应用,工艺已发展成熟,典型工艺流程如图2所示。活性炭喷射协同脱除 $\text{Hg}^0$ 和二噁英已广泛应用于垃圾焚烧电厂<sup>[22]</sup>,其脱除机理包括物理和化学吸附。该过程将污染物从烟气转移到活性炭中,总量上并未减少,还需对脱除产物进一步处理,避免造成二次污染。

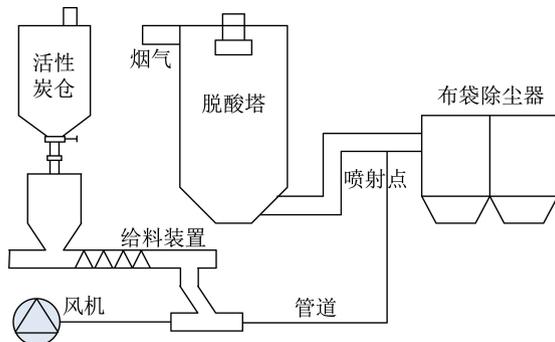
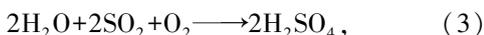
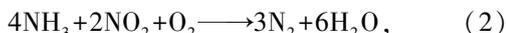


图2 活性炭管道喷射工艺流程

Fig.2 Process flow of activated carbon pipeline injection

为有效捕获活性炭颗粒,进一步提高脱除效率,活性炭颗粒喷射点一般设置在布袋除尘设备前。该工艺是脱除垃圾焚烧烟气中  $\text{Hg}^0$  和二噁英的主要手段,对活性炭颗粒品质要求较高,同时还会以  $\text{Hg}^0$  和二噁英达标排放为标准来确定所需喷入活性炭的数量,实际喷入总量较多,导致运行成本较高。

炭基材料除吸附脱除  $\text{Hg}^0$  和二噁英,还能有效脱除  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{HCl}$  等烟气污染物。活性焦因具有价格较低、机械强度较高等优点,目前应用较多<sup>[23-24]</sup>。活性焦协同脱除多种污染物的反应过程如式(1)~(5)所示。活性焦脱硝原理与 SCR 脱硝原理类似,均需加入  $\text{NH}_3$ ,在催化剂作用下反应,区别在于前者以活性焦材料为催化剂,后者以金属材料为催化剂。由于脱除  $\text{NO}_x$  需喷入  $\text{NH}_3$ ,会影响其他污染物的脱除过程。 $\text{SO}_2$  可被活性焦吸附,发生式(3)反应,在  $\text{NH}_3$  存在的环境下还会进一步发生式(4)反应。 $\text{HCl}$  一般被活性焦吸附脱除,但在  $\text{NH}_3$  存在的情况下会发生式(5)反应。



活性焦协同脱除技术发展较成熟,在烧结烟气等领域已实现工业化应用,因此目前针对垃圾焚烧烟气研究以工艺应用为主。孟春强等<sup>[25]</sup>介绍了活性焦移动层技术脱除多种污染物的脱除原理和工艺流程,并阐述该技术在垃圾焚烧发电烟气净化的特点和优势,具体工艺流程如图3所示。

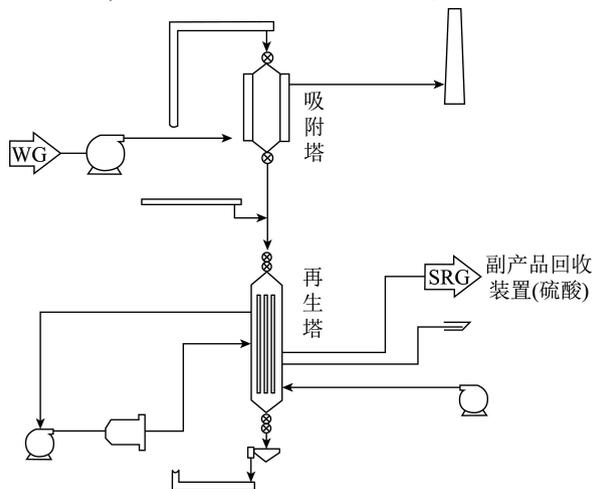


图3 活性焦移动床协同脱除技术工艺流程<sup>[25]</sup>

Fig.3 Process flow chart of activated coke moving bed collaborative removal technology<sup>[25]</sup>

上述工艺将活性焦移动层协同脱除技术作为唯一污染物控制技术,即烟气从锅炉出来,通往活性焦吸附塔后直接排放。虽然整体净化系统较简单,但可能无法满足排放要求。类似的,程文煜等<sup>[26]</sup>提出炭基催化法烟气净化系统也存在此问题。因此,在实际应用中不应将活性焦协同脱除技术作为控制垃圾焚烧烟气污染物唯一措施。

蔡晶晶等<sup>[27]</sup>、缪小林等<sup>[28]</sup>介绍了杭州萧山锦江生活垃圾焚烧厂尾气净化处理工艺案例。该案例在原有脱除工艺 SNCR 脱硝+半干法脱酸+袋式除尘基础上,于除尘后补充活性焦协同脱除设备,可满足更严格的排放标准。活性焦协同脱除技术不仅很好地替换了活性炭喷射技术,还对  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{HCl}$  等烟气污染物进一步深度脱除。性能测试运行效果表明,在每小时消耗 600 kg 质量分数 20% 的氨水和 35 kg 活性焦时, $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{HCl}$  排放质量浓度分别不超过 35、50、50  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,二噁英排放量小于 0.1  $\text{ng}/\text{m}^3$ (以 TEQ 计),满足当地超低排放要求。

活性半焦是煤粉炉热解多联产系统中的主要产物之一,但尚未找到一条高效利用的途径,因此研究活性半焦应用于烟气污染物控制领域具有积极意义。活性半焦表面官能团较多,物质结合位点较多。桑蓉桢等<sup>[29]</sup>研究表明活性半焦脱硝的机理实际上是碱性官能团和羰基官能团共同吸附和氧化作用。 $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}$  转化为  $\text{SO}_3$  和  $\text{NO}_2$  后,主要与活性半焦的官能团结合固定,被活性半焦一同带出烟气,实现协同脱硫脱硝<sup>[29-30]</sup>。因此活性半焦的硝容和硫容是评价其性能的主要指标。但目前主要关注半焦的活化方法及其性能提高,对于活性半焦的再生重复利用和资源回收研究较少,尚未构建完整合理的工艺流程。

活性炭纤维较其他碳材料而言,具有结构简单、吸附能力强、易解吸附、微孔小且分布均匀等特点。负载催化剂的活性炭纤维材料具有较强的脱硝脱硫能力,且性能稳定,易再生,是品质良好的炭基活性催化剂<sup>[31]</sup>。然而活性炭纤维价格昂贵,限制了其在协同脱除烟气污染物领域的进一步应用。

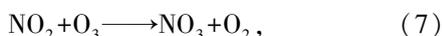
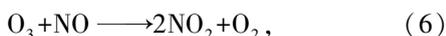
综上,炭基材料可分为多种类别,各自特性存在差别,但大都具有较强吸附性能,因此可应用于烟气多污染物脱除,且对烟气的适应性较强。与低温等离子体协同脱除技术相似,炭基材料对烟气污染物  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{Hg}^0$ 、二噁英等均表现出较强的脱除效果。但考虑到材料吸附二噁英和重金属后会影响到再生工艺,因此区分协同脱除二噁英和  $\text{Hg}^0$ ,以及协同脱酸脱硝的工艺设置较为合理。

### 3 氧化法协同脱除技术

氧化法协同脱除技术是在湿法脱酸技术的基础上,增加氧化 NO 为 NO<sub>2</sub>的过程。NO<sub>2</sub>可溶于水,可与其他酸性气体一起被碱液脱除。其难点在于如何提高 NO 转化率,提高 NO<sub>x</sub>脱除效率,因此要求选用强氧化性的材料。目前,氧化剂为臭氧(O<sub>3</sub>)、含氧酸盐类氧化物及过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)研究应用较多。

#### 3.1 O<sub>3</sub>预氧化结合湿法协同脱除技术

O<sub>3</sub>可高效氧化 NO 为溶于水的高阶 NO<sub>x</sub>,如 NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等,反应过程如式(6)~(8)所示:



O<sub>3</sub>预氧化结合湿法脱酸可协同高效脱除烟气中 SO<sub>2</sub>、HCl、NO<sub>x</sub>等污染物。该技术较简单,可分为 O<sub>3</sub>与烟气预混合过程和烟气进入喷淋塔或鼓泡床中的反应过程,其工艺流程如图 4 所示。

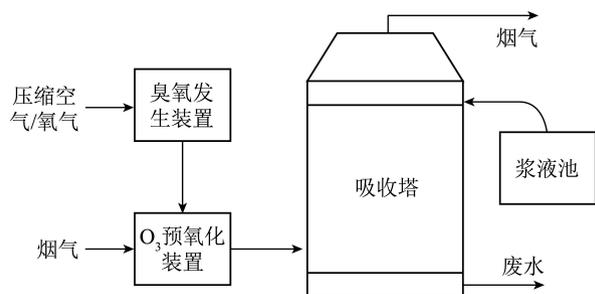


图 4 O<sub>3</sub>预氧化结合湿法工艺流程

Fig.4 O<sub>3</sub> pre-oxidation combined with wet process

O<sub>3</sub>在特定温度下会发生分解反应,氧化性能降低,因此在 O<sub>3</sub>与烟气预混合过程中需注意烟气温度。王智化等<sup>[32]</sup>基于试验研究 O<sub>3</sub>在不同温度下生存周期,发现在 200 °C 以下 O<sub>3</sub>的分解几乎不会影响反应过程,而在 400 °C 时 O<sub>3</sub>还未反应已分解完全,明确了该工艺的工作温度限制;且进行了相关机理研究,构建了包含 40 种物种、121 个基元反应的详细动力学反应机理。理论上,温度除影响 O<sub>3</sub>分解反应外,也会影响 NO 被 O<sub>3</sub>氧化的反应,因此需总体考虑。相关试验表明在 100~200 °C, O<sub>3</sub>可有效氧化 NO 且效果接近,在 O<sub>3</sub>与 NO 的物质的量比为 1 的前提下,该温度范围内氧化效率稳定在 85% 左右<sup>[32-33]</sup>。LIN 等<sup>[34]</sup>为进一步提高 NO 的氧化效果,研究氧化产物分布规律,通过调整反应条件使 NO 更多地转化为水溶性比 NO<sub>2</sub>强的 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,提高后续吸收液脱硝率,研究发现在反应温度适中,停留时间较短,烟气中存在一定水蒸气时,有利于 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>生成。

此外,JI 等<sup>[35]</sup>研究一种负载 MnO<sub>x</sub>的球形氧化铝催化剂用于促进 NO 生成 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,在一定条件下实现了 90%的转化率。对于 O<sub>3</sub>氧化 NO 过程,可通过优化反应条件和添加催化剂等方法,加强氧化效果从而间接提高脱硝效率。

对于湿法脱酸过程而言,提高脱硝率是目前主要的研究方向之一。LI 等<sup>[36]</sup>开发了四丁基硫酸氢铵 (THS) 作为催化剂,在使用喷淋塔、不单独设置臭氧预氧化设备的前提下进行试验研究,发现前后脱硝效率基本不变,脱硝效率则变化明显,分别为 13%和 70%。此外,杨业等<sup>[37]</sup>发现在吸收液中添加还原性物质可有效提升脱硝率,将硫代硫酸钠作为还原剂投入,对比发现脱硝率前后相差 20%。其作用原理是将 NO<sub>2</sub>还原为 NO<sup>2-</sup>,促进 NO<sub>2</sub>的脱除。因此,使用石灰石浆液等(含有 Ca<sup>2+</sup>)作为吸收剂时,会生成难溶 CaSO<sub>3</sub>,吸收液中 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>离子浓度降低,减弱协同作用,降低脱硝率。赵南等<sup>[38]</sup>研究了臭氧氧化结合钙基湿法的脱硝情况,发现可通过添加 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子替换 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>恢复脱硝率。总体而言,目前提高湿法脱酸过程脱硝效率的主要措施为添加催化剂。

O<sub>3</sub>预氧化结合湿法协同脱除技术对烟气的适应性较好,可处理多种锅炉烟气或工业废气<sup>[39-41]</sup>。针对垃圾焚烧烟气,胡宏兴等<sup>[41]</sup>开展了工业应用研究,搭建了详细的脱除工艺,但尚未开展工程实践验证。目前国内垃圾焚烧电厂较少采用该方法,还需进行深入研究。

#### 3.2 含氧酸盐氧化结合湿法协同脱除技术

含氧酸盐中的氧化剂种类有很多,目前研究中应用较多的是次氯酸盐、亚氯酸盐和高锰酸盐,具体主要考虑成本和脱硝效果。目前对于含氧酸盐的研究虽然较多,但大部分为基础研究,主要集中于使用不同的含氧酸盐时,多因素对总脱硝率的影响,具体包括氧化剂初始浓度、反应温度、pH、烟气流量、烟气含氧量、污染物初始浓度、烟气中其他成分浓度等。含氧酸盐与脱酸剂混合送入吸收装置内,其氧化 NO 的过程属于气液反应,因此氧化效率低于 O<sub>3</sub>预氧化结合湿法。

针对次氯酸盐中 NaClO 的研究,肖灵等<sup>[42]</sup>、MONDAL 等<sup>[43-44]</sup>各自建立了 NaClO 氧化结合湿法脱除的试验装置,二者影响规律基本一致,其中值得注意的是,pH 对脱硝率影响较大,随 pH 变化,脱硝率呈先升高后降低趋势,pH 在 5~6 效果最好。NaClO 性质不稳定,不宜长途运输,应用时需通过电解含盐水制取。相比之下 Ca(ClO)<sub>2</sub>性质稳定、价格低廉,储运相对简单,且具有强氧化性,可替代

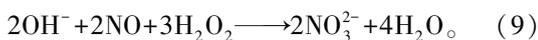
NaClO。马倩等<sup>[45]</sup>、周杨<sup>[46]</sup>分别开展了Ca(ClO)<sub>2</sub>协同脱除多污染物的试验研究,总结了反应条件等因素对脱除效率的影响效果。此外周杨<sup>[46]</sup>与刘海龙等<sup>[47]</sup>还分别对协同脱除反应机理等进行了总结,相关机理研究还应继续深入。综合上述试验<sup>[42-47]</sup>,发现该法脱硝率较低,在50%~70%。

亚氯酸盐中NaClO<sub>2</sub>在20世纪90年代已被用于协同脱硫脱硝,相关研究较多。然而赵毅等<sup>[48-49]</sup>指出早期研究一般在25℃以下进行,与锅炉烟气温度的不匹配,因此研究多个热力学参数,从理论上证明其可行性。综合文献<sup>[48-52]</sup>的试验研究结果,发现污染物间存在协同作用,且在合适条件下脱除效率均能达90%以上,具有很好的发展前景。但成本较高、吸收液处理困难,因此尚未大规模推广应用。

高锰酸盐中关于KMnO<sub>4</sub>研究最多,其最早被用于单独脱硝过程,后续与碱液混合制成复合吸收液用于协同脱除。KMnO<sub>4</sub>氧化性较强,其较早与NaOH混合制成吸收液,CHU等<sup>[53]</sup>试验发现其可实现协同脱硫脱硝;郭瑞堂等<sup>[54]</sup>通过热力学研究进一步证明协同过程的可行性;张忠梅等<sup>[55]</sup>开展试验研究其影响因素,发现在最优条件下可实现90%以上的脱酸效率和70%左右的脱硝效率。Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>与KMnO<sub>4</sub>的组合也被证明可实现协同脱硫脱硝,但脱除效率较低,即使在最优条件下也并不理想<sup>[56-57]</sup>。

### 3.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化结合湿法协同脱除技术

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作为一种强氧化剂,具有成本低廉、易制取、绿色环保等优点,可用于协同脱酸脱硝。在工艺设计上,根据脱酸脱硝产物可分为2类;第1类是不添加碱性物质,在偏酸的环境中脱除污染物,产物为可附加值较高的强酸混合物;第2类是添加碱性物质,产物为硫酸盐和硝酸盐。目前,第1类工艺设计应用较多,主要用于化工行业,实践证明该工艺能有效脱酸脱硝,实现酸性物质的回收利用<sup>[58]</sup>。第2类工艺的污染物脱除效率更高,更适合处理垃圾焚烧烟气等,但目前仍处于实验室研究阶段。由于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>很早就被应用于单独脱硝,关于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化NO机理已较明确,总反应式如下:



·OH自由基是反应过程中最重要的因子,目前主要研究方向之一。为提高·OH自由基的产生量,提高脱硝率,应在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度不变、反应条件(温度、pH等)最优情况下,照射紫外线(UV)和投入添加剂,其机理一般与·OH自由基相关。

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系广泛应用于气体净化领域,研究

发现紫外线能使H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解为·OH,且产生量与照射剂量呈正比。马双忱等<sup>[59]</sup>研究了UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系在第1类工艺中的应用,对主要工艺参数进行优化,在低NO浓度时得到了很高脱除率,且发现在酸性条件下脱硝率最大。与之不同的是,LIU等<sup>[60]</sup>发现在接近锅炉烟气条件的情况下,采取UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系进行研究,结果显示脱硝率会随pH增大而提高,OH<sup>-</sup>消耗硫酸和硝酸,促进脱除反应进行。研究人员进一步对UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系结合CaO、Ca(OH)<sub>2</sub>、NaOH等协同脱除工艺开展研究,试验发现碱性物质对脱硝率的促进作用明显<sup>[61-63]</sup>。周思涵<sup>[64]</sup>基于UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系,提出类似O<sub>3</sub>氧化法的预氧化工艺流程。该过程先将H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>汽化(时间极短,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>不分解或少量分解),然后在紫外线照射条件下与烟气混合反应,最后用吸收液洗涤,提升脱硝率。

刘杨先等<sup>[65]</sup>在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中投入各种添加剂,试验发现随Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>浓度提高,脱硝率呈先升高后降低的趋势;TiO<sub>2</sub>、CuO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>等对脱除NO有轻微抑制作用;醇类添加剂起促进作用。前2类添加剂通过影响H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的反应分解过程间接影响脱硝效率,而醇类添加剂的促进作用则是因其能强化气液传质过程。对于金属离子添加剂的效果,相关试验结果表明投加Fe<sup>3+</sup>的脱硝效果优于投加Fe<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>时,但脱硝率随反应条件波动较大<sup>[65-66]</sup>。且对于反应条件优化研究中,发现随pH的提高,脱酸脱硝率进一步降低,这显然是由于金属离子与OH<sup>-</sup>的沉淀反应相关,因此投加金属离子无法使用第2类工艺,除非分为前后2个过程。LIU等<sup>[67]</sup>研究了添加固体催化剂的影响,试验对比不添加催化剂、添加Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>和Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>催化剂,发现催化剂可提升反应活性,减少氧化剂使用量,而其中以Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>催化剂效果最佳。针对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化NO过程,目前已开发出多种具有促进作用的添加剂,但多是基于试验研究结果,尚未有研究者对其结合机理进行深入研究和探讨。

### 3.4 小结

综上所述,氧化法协同脱除技术能高效脱除NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、HCl等污染物,但该技术在国内垃圾焚烧电厂中的相关研究应用很少。这与我国垃圾焚烧电厂中主要采取半干法脱酸技术,较少使用湿法脱酸技术的现状有关。但随垃圾焚烧超低排放成为发展趋势,NaOH湿法脱酸与SCR脱硝作为深度脱除措施被广泛应用。若能以氧化湿法协同脱除技术替代此深度处理措施,可在确保高效脱除污染物的前提下进一步降低成本,因此其具有较好发展前景。

## 4 SCR 脱硝协同脱除技术

目前 SCR 脱硝技术已发展成熟,在 SCR 催化剂作用下,NO 可与  $\text{NH}_3$  反应生成无害的  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。此外,有学者发现 SCR 催化剂还可催化氧化脱除二噁英和  $\text{Hg}^0$  等污染物,其中二噁英可被降解为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{HCl}$  等, $\text{Hg}^0$  则可转化为易溶于水的  $\text{Hg}^{2+}$ 。因此,SCR 技术结合后续脱除工艺可实现同时脱除  $\text{NO}_x$ 、二噁英和  $\text{Hg}^0$  等污染物<sup>[68-71]</sup>。

SCR 催化剂氧化二噁英的过程与 SCR 脱硝过程存在竞争关系,均需结合催化剂,同时消耗反应物  $\text{O}_2$ <sup>[70-74]</sup>。张建超等<sup>[70]</sup>总结了 SCR 中常用钒钨钛催化剂分别催化  $\text{NO}_x$  与二噁英的主要活性温度,发现脱硝活性温度在  $300\sim 400^\circ\text{C}$ ,而二噁英催化降解活性温度在  $200\sim 300^\circ\text{C}$ ,表明常规 SCR 技术无法同时实现二者的高效脱除。另外考虑到垃圾焚烧烟气温较低,一般设计 SCR 脱硝工作温度为  $180^\circ\text{C}$  左右,与脱硝脱二噁英的最佳温度不匹配,需对催化剂进行改性或更换合适的催化剂材料。锰基催化剂因在低温环境下具有良好的活性,应用前景较好<sup>[75-76]</sup>。

SCR 工艺协同脱除  $\text{Hg}^0$  机理尚不明确,一般认为非均相反应是该过程的主要机理,其中又包含多种机制和假设<sup>[71]</sup>。该过程受多种因素影响,主要为环境气氛和温度。李永生等<sup>[77]</sup>基于  $\text{Hg}^0$  反应机制,研究了烟气中  $\text{HCl}$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{SO}_3$  对  $\text{Hg}^0$  在 SCR 表面反应的影响,发现  $\text{HCl}$  和  $\text{SO}_3$  有利于其反应过程, $\text{NH}_3$  则有抑制作用,其中  $\text{HCl}$  促进效果显著。王靛等<sup>[78]</sup>研究了温度和气氛的影响,试验发现该商业用 SCR 脱硝催化剂在  $170\sim 350^\circ\text{C}$  氧化  $\text{Hg}^0$  能力较强,如图 5 所示; $\text{NO}$  和  $\text{HCl}$  能显著促进氧化  $\text{Hg}^0$  过程, $\text{O}_2$  有一定促进作用; $\text{SO}_2$  则会阻碍氧化  $\text{Hg}^0$  过程。

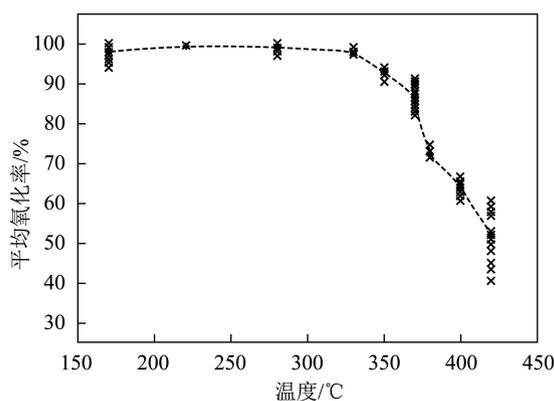


图 5 SCR 工作温度对  $\text{Hg}^0$  氧化的影响<sup>[78]</sup>

Fig.5 Effect of SCR operating temperature on  $\text{Hg}^0$  oxidation<sup>[78]</sup>

目前 SCR 脱硝协同脱除二噁英技术的研究应

用相对较多,实践证明其污染物脱除效果较好。典型协同脱除催化剂为优美科的 DNX © SCR 脱硝催化剂。在浙江义乌市垃圾焚烧发电厂、仙桃绿色东方垃圾焚烧发电厂等应用后实现中低温高效脱硝的同时,均能协同脱除二噁英,使二噁英排放量分别降至  $0.05$  和  $0.01\text{ ng/m}^3$  以下。

SCR 脱除技术耦合后续工艺,可有效脱除  $\text{NO}_x$ 、二噁英和  $\text{Hg}^0$  等烟气污染物,但常规 SCR 技术催化氧化这 3 种污染物的适宜工作温度存在差异,且对二噁英和  $\text{Hg}^0$  的脱除效率不高。若要采取此技术协同脱除垃圾焚烧烟气中的  $\text{NO}_x$ 、二噁英和  $\text{Hg}^0$ ,可考虑对 SCR 催化剂进行更换或改性,以实现多污染物高效脱除。

## 5 复合催化滤料协同脱除技术

国内垃圾焚烧电厂主要应用袋式除尘技术脱除烟气中的颗粒物,其脱除原理为物理过滤作用。在脱除颗粒物的过程中,吸附在颗粒物上的二噁英和重金属等污染物也会被去除,且考虑到部分未反应的脱酸剂和活性炭等会停留在滤料表面,可继续脱除烟气污染物,因此认为常规袋式除尘技术已经具有协同脱除多种污染物的能力。但常规袋式除尘技术对气态污染物的消除效果不强且不稳定,因此研究人员开发了采用复合催化滤料的袋式除尘技术以实现多污染物协同高效脱除。

复合催化滤料协同脱除技术基于袋式除尘技术,将原有滤袋替换为增加催化滤料层的复合催化滤料。一般复合催化滤料层的表面仍为物理过滤层,其脱除粉尘颗粒的作用与常见滤袋相同,同时还可避免过多粉尘颗粒影响催化过滤层的正常运行。催化过滤层通常涂敷在物理过滤层上,起催化降解污染物的作用,由于大部分固态污染物已被脱除,因此主要针对二噁英、 $\text{Hg}^0$ 、 $\text{NO}_x$  等气态污染物<sup>[79-82]</sup>。选取不同催化剂,脱除的污染物种类和效果不同。

目前,国外 Gore 公司研发的滤袋材料是领先商业成果之一,其侧重于除尘和脱除二噁英,脱除过程如图 6 所示<sup>[79-81]</sup>。该产品采用  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  基催化剂粉末,但成本价格高昂、对使用温度和气氛条件等要求严格、应用范围较小等,因此研究新型催化剂材料及其制备方法是目前的研究方向之一。刘红蕾等<sup>[82-84]</sup>通过原位氧化法一步制备得到  $\text{Mn}-\text{Ce}-\text{Co}-\text{O}_x/\text{PPS}$  催化滤料,并开展模拟试验,结果发现该催化滤料在  $140\sim 200^\circ\text{C}$  对二噁英的脱除效率高达 90% 以上,降解效率最高可达 78.01%,整体效果

较好。

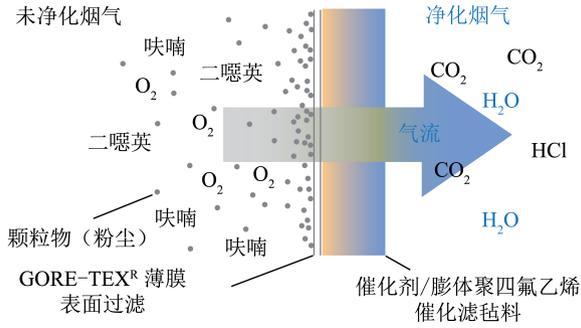


图6 复合催化滤料协同脱除颗粒物与二噁英原理<sup>[79]</sup>

Fig.6 Schematic diagram of synergistic removal of particulate matter and dioxin by composite catalytic filter material<sup>[79]</sup>

除脱除二噁英外,催化滤袋还可脱除  $\text{NO}_x$  和重金属类污染物<sup>[82]</sup>,但通常会忽略对于后二者的脱除作用。对于协同脱除  $\text{NO}_x$  过程,由于需补充还原剂如  $\text{NH}_3$  等作为反应物,改造或增加工艺设备较多,导致系统较复杂,且脱硝效率较低,因此相关研究应用较少<sup>[85]</sup>。而协同重金属方面的研究主要针对以气态形式存在的汞单质,按脱除原理分为吸附脱汞和催化脱汞。吸附脱汞的初始效果好,可达 90% 以上,但后续脱除效率降低,且无法实时再生,后续再生工艺复杂,成本较高<sup>[86]</sup>;催化脱汞问题在于脱除效率较低,在 40% 左右,且氧化所得的  $\text{Hg}^{2+}$  仍存在于烟气中,需配合其他工艺如湿法脱酸脱除<sup>[87]</sup>,造成脱酸废水中汞含量上升。

在垃圾焚烧烟气污染物控制中,Gore 公司研发的 REMEDIA 滤袋材料早已实现工程应用。据报道,在日本和比利时的垃圾焚烧炉应用中,PCDD/F 排放量从 1 ~ 10  $\text{ng}/\text{m}^3$ ,分别降至 0.012 和 0.021  $\text{ng}/\text{m}^3$ ,均低于 0.1  $\text{ng}/\text{m}^3$ ,达到超低排放要求。其在进口质量浓度低于 10  $\text{ng}/\text{m}^3$ 、180~260  $^\circ\text{C}$ ,可确保出口质量浓度低于 0.1  $\text{ng}/\text{m}^3$ 。杭州某垃圾焚烧电厂在 2013 年升级改造时更换使用 Gore 公司的 REMEDIA 滤袋,在不喷射活性炭时即可使 PCDD/F 排放量低于 0.1  $\text{ng}/\text{m}^3$ ,满足国标要求,有效降低成本。而在结合活性炭喷射技术时,可使 PCDD/F 排放低于 0.01  $\text{ng}/\text{m}^3$ ,满足超低排放要求。

复合催化滤料协同脱除技术能有效脱除颗粒物、二噁英、 $\text{NO}_x$ 、重金属等烟气污染物。该技术应以脱除颗粒物为首要目标,在此基础上依据实际情况选取催化剂,以实现污染物的深度脱除。由于袋式除尘技术被广泛应用,所需改造升级成本并不高,仅需注意复合催化滤袋的价格成本。

## 6 其他技术

### 6.1 金属化合物吸附/氧化协同脱除技术

部分金属氧化物对烟气污染物具有吸附/氧化作用,因此可被开发为污染物协同脱除材料。不同金属氧化物的作用原理存在差别,目前研究较为深入的材料为  $\text{CuO}$ 。 $\text{CuO}$  能吸附  $\text{SO}_2$ ,然后与  $\text{O}_2$  进一步反应生成  $\text{CuSO}_4$ ;同时在还原剂(如  $\text{NH}_3$ )存在的条件下, $\text{CuO}$  和  $\text{CuSO}_4$  可作为催化剂催化  $\text{NO}_x$  与  $\text{NH}_3$  反应生成  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。而  $\text{HCl}$  则能与  $\text{NH}_3$  反应生成  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。其他金属材料的脱除原理与此相似。材料的吸附能力有限,因此该技术需配合解吸再生工艺,以减少材料成本,同时回收利用副产物。目前研究中常用的金属吸附剂和载体组合有  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{BaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}/\text{Cu}\text{-BTC}$  等<sup>[88-94]</sup>。

金属材料吸附/催化协同脱除效率较高,但工艺整体仍处于研究阶段,受限于材料制备成本,目前未大规模推广应用。金属材料磨损并不严重,可多次回收再生重复使用,理论成本不高。然而再生后材料性能下降,实际应用中需定期更换材料。而在复杂的烟气条件下,如垃圾焚烧烟气,其更换周期还会进一步缩短。因此,今后应着力降低成本。

### 6.2 金属络合物结合湿法协同脱除技术

利用  $\text{NO}$  能够与部分金属络合剂发生络合反应这一性质,结合湿法脱酸工艺开发的污染物脱除技术,可以有效脱除  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$  和  $\text{HCl}$ 。反应后的络合剂可以通过再生工艺释放出来后再度参与反应。目前在金属络合剂中,研究较多的为亚铁类和钴类络合剂。

亚铁类络合剂中  $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}$  是研究最多的络合剂,一般配合湿法中的氨法脱硫工艺使用。 $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}$  络合剂价格相对便宜,且脱硝率较高。李宇奇等<sup>[95-96]</sup> 试验发现,氨法- $\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}$  法能实现 90% 以上的脱硫效率和 50%~70% 的脱硝效率,最佳反应条件为 40  $^\circ\text{C}$ ,pH 在 8 左右。但亚铁类络合剂,在烟气中  $\text{O}_2$  的作用下, $\text{Fe}(\text{II})$  会被氧化为  $\text{Fe}(\text{III})$ ,从而失去与  $\text{NO}$  络合能力,进而降低整体脱除效率,增加运行成本。

钴类络合剂相较于亚铁类络合剂,最大优势是二价钴和三价钴络合剂均能与  $\text{NO}$  反应,不会受烟气中  $\text{O}_2$  影响。但在同时脱硫脱硝时, $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Co}^{3+}$  会与  $\text{SO}_3^{2-}$  反应生成沉淀,影响脱硫脱硝过程。周春琼等<sup>[97]</sup> 在络合剂溶液中加入尿素,将  $\text{SO}_3^{2-}$  高效氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ ,避免产生沉淀,提高脱硝效率。亚铁络合剂和钴类络合剂种类较多,具体又可分为 EDTA 类、

乙二胺类、甘氨酸类、蛋氨酸类。不同络合剂的脱硫脱硝效果存在较大差别。常加涛等<sup>[98]</sup>对多种络合剂进行对比,发现 EDTA 类的脱硫率、脱硝率最高,且稳定性较好,其中脱硝效率对比如图 7 所示。

相比以氧化为基础的污染物协同处理技术,该技术存在脱硫脱硝率较低、络合剂损耗大、再生难度大导致成本较高等问题,阻碍了该技术进一步发展。因此研究金属络合剂的高效再生技术,开发高效低成本的新型络合剂,以实现低成本脱除污染物是主要的研究方向。

不同垃圾焚烧烟气污染物协同脱除技术的脱除原理及其优缺点进行横向对比见表 1。

表 1 烟气多污染物协同脱除技术比较

Table 1 Comparison of flue gas multi pollutant collaborative removal technologies

脱除技术	脱除原理	优点	缺点
低温等离子体协同脱除技术	激发强氧化性活性粒子和自由基与烟气污染物反应	无二次污染物生成,对烟气适应性强,脱除效率较高	设备昂贵,运行需耗费大量电能
炭基材料协同脱除技术	吸附并催化氧化烟气污染物	可脱除多种烟气污染物,对烟气适用性较强,可解吸再生并回收资源	污染物脱除效率较低,可能会造成二次污染
氧化法协同脱除技术	氧化 NO <sub>x</sub> 后采用碱性溶液脱除酸性气体	脱酸效率较高,可选的氧化剂种类多	脱硝效率较低,生成大量脱酸废水
SCR 脱硝协同脱除技术	催化氧化脱除	脱硝效率高	成本较高,占地面积大
复合催化滤料协同脱除技术	物理过滤脱除颗粒物;催化氧化脱除其他污染物	二噁英脱除效果较好,易实现工业应用	滤袋价格较高
金属化合物吸附/氧化协同脱除技术	金属化合物对污染物的吸附作用和催化氧化作用	材料可重复利用,可选金属化合物种类较多	材料成本较高,再生效果较差,材料磨损问题严重
金属络合物结合湿法协同脱除技术	金属络合物脱除 NO <sub>x</sub> ,碱性溶液脱除酸性气体	可在湿法脱酸设备基础上改造,络合剂可再生利用,络合剂种类较多	脱除效率较低,络合剂损耗大,再生难度大

## 7 结论与展望

多污染物协同脱除技术是目前烟气处理领域的热门研究方向,目前已有较多学者将其应用于燃煤烟气、生物质烟气等净化过程,简化现有工艺系统,降低烟气污染治理成本。随着垃圾焚烧烟气超低排放成为发展趋势,目前净化工艺普遍采用多级脱除污染物,导致系统结构过于复杂、成本过高。因此需研究和应用多污染物协同脱除技术以简化工艺系统。然而,目前垃圾焚烧烟气多污染物协同脱除技术存在以下问题,需进行更深层次探讨:

1)应用一种多污染物协同脱除技术替换现有垃圾焚烧烟气净化工艺中的多种技术,能有效简化工艺系统,减少系统占地面积,甚至降低污染物处理成本。但替换的前提条件是多污染物协同脱除技术具有较高脱除效率,与被替换的技术组合能满足工

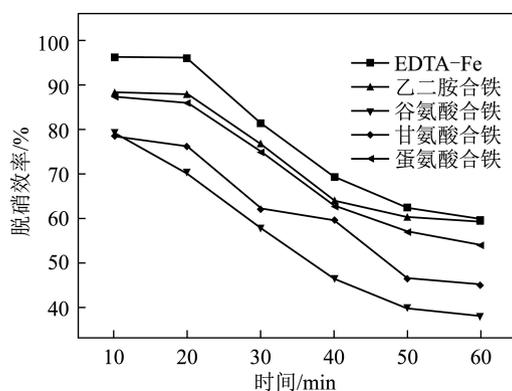


图 7 不同铁类络合物的脱硝效率<sup>[98]</sup>

Fig.7 Denitration efficiency of different iron complexes<sup>[98]</sup>

艺系统要求。然而目前大部分污染物协同脱除技术还不能满足这一条件,或经济代价较高,无法应用到实际生产中。因此目前需解决的关键之一是研究提高多污染物协同脱除技术的脱除效率,实现多污染物高效脱除。

2)多污染物协同脱除技术对不同污染物的脱除原理和脱除效果存在区别,在脱除过程中相互影响。但目前很少研究其相互影响,因此后续研究需根据垃圾焚烧烟气情况,重点关注脱除不同烟气污染物时的相互影响,避免出现竞争和抑制现象,尽可能相互促进协同脱除。

3)目前,多污染物协同脱除技术在垃圾焚烧发电厂中的应用较少。应结合垃圾焚烧烟气特性深入研究,阐明协同脱除机理,提高污染物脱除效率,降低烟气净化系统建设和运行成本,降低所需材料的制取成本,合理处置污染物脱除的产物,推动多污染物协同脱除技术的发展与应用。

## 参考文献(References):

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2021[M]. 北京: 中国统计出版社, 2021.
- [2] 王文刚, 付晓慧, 王学珍. 生活垃圾焚烧烟气污染物控制工艺选择[J]. 中国人口·资源与环境, 2014, 24(S1):87-91. WANG Wengang, FU Xiaohui, WANG Xuezheng. Selection of control technology on treating the exhaust gas pollutant from municipal solid waste incineration process[J]. China Population, Resources and Environment, 2014, 24(S1):87-91.
- [3] LU J, ZHANG S, HAI J, et al. Status and perspectives of municipal solid waste incineration in China: A comparison with developed regions[J]. Waste Management, 2017, 69:170-186.
- [4] 张焕亨. 垃圾焚烧电厂超低排放烟气处理技术应用研究[J]. 锅炉技术, 2021, 52(3):76-80. ZHANG Huanheng. The application of ultra-low emission of flue gas in waste incineration power generation[J]. Boiler Technology, 2021, 52(3):76-80.
- [5] 赵丹. 垃圾焚烧电厂烟气超低排放技术路线研究[J]. 锅炉技术, 2019, 50(4):75-79. ZHAO Dan. Study on flue gas ultra-low emission technical route of waste incineration power plants[J]. Boiler Technology, 2019, 50(4):75-79.
- [6] 张明华, 郝广民, 靳睿杰, 等. 重点区域生活垃圾焚烧行业实施大气污染物超低排放的可行性技术路线研究[J]. 中国环境监测, 2020, 36(6):51-56. ZHANG Minghua, HAO Guangmin, ZHOU Ji, et al. Feasibility technical route study on implementing ultra low emission of air pollutants in the domestic waste incineration industry in key regions[J]. Environmental Monitoring in China, 2020, 36(6):51-56.
- [7] 李玲蔚. 等离子体脱硫脱硝脱汞一体化研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2012.
- [8] 阿热依古丽, 陈扬, 贾保军, 等. 低温等离子体协同处理  $Hg^0$ 、 $NO_x$ 、 $SO_2$  的机理研究[J]. 环境工程, 2013, 31(5):67-70, 74. AREYIGULI, CHEN Yang, JIA baojun, et al. The mechanism of cooperative disposal of  $Hg^0$ ,  $NO_x$  and  $SO_2$  by low temperature plasma[J]. Environmental Engineering, 2013, 31(5):67-70, 74.
- [9] 竹涛, 张星, 马名烽, 等. 气体氛围对低温等离子体协同控制汞和二噁英的影响[J]. 高电压技术, 2019, 45(6):1907-1914. ZHU Tao, ZHANG Xing, MA Mingfeng, et al. Influence of gas atmosphere on synergistic control of mercury and dioxin by non-thermal plasma[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(6):1907-1914.
- [10] 姜媛媛, 王俊峰, 陈扬, 等. 参数对脉冲电晕等离子体同时去除汞和三氯苯的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(7):1878-1885. JIANG Yuanyuan, WANG Junfeng, CHEN Yang, et al. Effect of parameters on mercury and dioxins simultaneous removal by pulse corona plasma[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(7):1878-1885.
- [11] WANG B, SONG Z, SUN L. A review: Comparison of multi-air-pollutant removal by advanced oxidation processes-industrial implementation for catalytic oxidation processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 409:128136.
- [12] 张俊杰, 任建兴, 李芳芹, 等. 介质阻挡放电低温等离子体脱硫脱硝过程的研究[J]. 应用化工, 2018, 47(1):109-112. ZHANG Junjie, REN Jianxing, LI Fangqin, et al. Study on the process of dielectric barrier discharge plasma desulfurization and denitrification[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(1):109-112.
- [13] 魏巍. 脉冲放电协同脱除烟气中多种污染物的研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2015.
- [14] 张丽军. 低温等离子体协同处理含汞废气和二噁英的研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2017.
- [15] YOSHIDA K, YAMAMOTO T, OKUBO K, et al. Pilot-scale experiment for simultaneous dioxin and  $NO_x$  removal from garbage incinerator emissions using the pulse corona induced plasma chemical process[J]. Plasma Chemistry & Plasma Processing, 2009, 29:373-386.
- [16] 陈正达, 施小东, 狄耀军, 等. 脉冲放电分解垃圾焚烧烟气二噁英的中试研究[J]. 中国环保产业, 2019(3):33-38. CHEN Zhengda, SHI Xiaodong, DI Yaojun, et al. Primary production test study on decomposition of dioxins from refuse incineration flue gas by pulse discharge[J]. China Environmental Protection Industry, 2019(3):33-38.
- [17] 赵珍瑶. 低温等离子体在垃圾焚烧烟气治理中的应用[J]. 能源与环境, 2020(2):85-86. ZHAO Zhenyao. Application of low temperature plasma in waste incineration flue gas treatment[J]. Energy and Environment, 2020(2):85-86.
- [18] HAN S, QIANG Z, CHEN Z. Non-thermal plasma and catalyst system for simultaneously oxidizing  $SO_2$  and  $NO_x$ [J]. Advanced Materials Research, 2013, 634/648:864-868.
- [19] MA S, ZHAO Y, YANG J, et al. Research progress of pollutants removal from coal-fired flue gas using non-thermal plasma[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 67:791-810.
- [20] 杜火星, 黄汉廷, 李子明, 等. 等离子体烟气脱硫脱硝的关键技术[J]. 广东化工, 2019, 46(7):153-156. DU Huoxing, HUANG Hanyan, LI Ziming, et al. Plasma technology for desulfurization and denitrification from flue gas[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(7):153-156.
- [21] 杨忠凯, 武宁, 何如意, 等. 燃煤烟气同时脱硫脱硝技术研究进展[J]. 应用化工, 2020, 49(5):1219-1225. YANG Zhongkai, WU Ning, HE Ruyi, et al. Research progress on simultaneous desulfurization and denitrification technology for coal-fired flue gas[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(5):1219-1225.
- [22] 陈怀俊, 牛芳, 王乃继. 垃圾焚烧处置中二噁英和重金属污染的控制技术[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(6):59-75. CHEN Huaijun, NIU Fang, WANG Naiji. Control technology of dioxins and heavy metal pollution in MSWI[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(6):59-75.
- [23] 张红. 活性焦法烟气联合脱硫脱硝系统的仿真设计研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2011.
- [24] ZHANG K, HE Y, WANG Z, et al. Multi-stage semi-coke acti-

- vation for the removal of SO<sub>2</sub> and NO [J]. *Fuel*, 2017, 210 (15):738-747.
- [25] 孟春强, 柴晓琴, 张乾, 等. 活性焦移动层垃圾焚烧发电烟气净化技术[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2018(12):58-60,75. MENG Chunqiang, CAI Xiaoqin, ZHANG Qian, et al. Purification technology for waste incineration electric power generation smoke of active coke moving layer [J]. *Coal Processing and Comprehensive Utilization*, 2018(12):58-60,75.
- [26] 程文煜, 邢德山, 孟春强, 等. 炭基催化法烟气净化技术在垃圾发电中的应用[J]. *工业安全与环保*, 2019, 45(6):98-101. CHENG Wenyu, XING Deshan, MENG Chunqiang, et al. Application of carbon - based catalytic flue gas purification technology in garbage power generation [J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2019, 45(6):98-101.
- [27] 蔡晶晶, 周亚东, 张强, 等. 活性焦一体化脱硫脱硝烟气净化技术应用[J]. *中国环保产业*, 2017(5):38-41. CAI Jingjing, ZHOU Yadong, ZHANG Qiang. Application of flue gas purification technology of active coke integrated desulfurization and denitration [J]. *China Environmental Protection Industry*, 2017(5):38-41.
- [28] 缪小林, 匡磊. 活性焦一体化脱硫脱硝烟气净化技术应用[J]. *化工设计通讯*, 2018, 44(5):19. MIAO Xiaolin, KUANG Lei. Application of active coke integrated desulfurization and denitration technology [J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2018, 44(5):19.
- [29] 桑蓉栋. 活性半焦协同处理烧结烟气污染物的研究[D]. 唐山:华北理工大学, 2019.
- [30] 黄铁豪. 半焦协同活化及活性半焦用于烟气脱硫脱硝的实验研究[D]. 杭州:浙江大学, 2017.
- [31] 王泽安. 活性炭纤维协同脱除 HCl/NO/SO<sub>2</sub> 的实验与机理研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2017.
- [32] 王智化, 周俊虎, 魏林生, 等. 用臭氧氧化技术同时脱除锅炉烟气中 NO<sub>x</sub> 及 SO<sub>2</sub> 的试验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2007, 27(11):1-5. WANG Zhihua, ZHOU Junhu, WEI Linsheng, et al. Experimental research for the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> in flue gas by O<sub>3</sub> [J]. *Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering*, 2007, 27(11):1-5.
- [33] 张瑞, 张佳, 郭少鹏, 等. 臭氧氧化同时脱除烟气中 NO 和 SO<sub>2</sub> 的研究[J]. *化学世界*, 2015, 56(3):158-161,165. ZHANG Rui, ZHANG Jia, GUO Shaopeng, et al. Study on simultaneous removal of NO and SO<sub>2</sub> from flue gas by ozone oxidation [J]. *Chemical World*, 2015, 56(3):158-161,165.
- [34] LIN F, WANG Z, MA Q, et al. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formation mechanism during the ozone - based low - temperature oxidation de NO<sub>x</sub> process [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(6):5101-5107.
- [35] JI R, WANG J, XU W, et al. Study on the key factors of NO oxidation using O<sub>3</sub>: The oxidation product composition and oxidation selectivity [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(43):14440-14447.
- [36] LI Y, YANG C, YAO M, et al. Research and engineering practice of catalytic absorption of NO<sub>2</sub> by tetrabutylammonium hydrogen sulfate for simultaneous removal of SO<sub>2</sub>/NO [J]. *Fuel*, 2021, 283:118858.
- [37] 杨业, 徐超群, 朱燕群, 等. 臭氧氧化结合硫代硫酸钠溶液喷淋同时脱硫脱硝[J]. *化工学报*, 2016, 5(5):2041-2047. YANG Ye, XU Chaoqun, ZHU Yanqun, et al. Simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> by combination of ozone oxidation and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solution spray [J]. *CIESC Journal*, 2016, 5(5):2041-2047.
- [38] 赵南. 臭氧氧化结合湿法同时脱硫脱硝工艺及吸收添加剂研究[D]. 杭州:浙江大学, 2015.
- [39] 代绍凯, 徐文青, 陶文亮, 等. 臭氧氧化法应用于燃煤烟气同时脱硫脱硝脱汞的实验研究[J]. *环境工程*, 2014, 32(10):85-89. DAI Shaokai, XU Wenqing, TAO Wenliang, et al. Experimental research for the application of O<sub>3</sub> oxidation in simultaneous removal of SO<sub>2</sub>, NO and Hg in coal-fired flue gas [J]. *Environmental Engineering*, 2014, 32(10):85-89.
- [40] 郜青华, 田爱军, 杨新玉. 臭氧法对生物质焚烧烟气脱硫脱硝的应用案例[J]. *环境科技*, 2020, 33(3):51-54. GAO Qinghua, TIAN Aijun, YANG Xinyu. Application of desulfurization and denitration by ozone in treatment of flue gas from biomass incineration [J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 33(3):51-54.
- [41] 胡宏兴, 林崇军, 路锦程. 垃圾焚烧炉脱硝工艺应用研究[J]. *节能*, 2020, 39(11):102-103. HU Hongxing, LIN Chongjun, LU Jincheng. Application of denitration process in waste incinerator [J]. *Energy Conservation*, 2020, 39(11):102-103.
- [42] 肖灵, 程斌, 莫建松, 等. 次氯酸钠湿法烟气脱硝及同时脱硫脱硝技术研究[J]. *环境科学学报*, 2011(6):1175-1180. XIAO Ling, CHENG Bin, MO Jiansong, et al. Removal of NO and SO<sub>2</sub> from flue gas by wet scrubbing using aqueous NaClO solution [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011(6):1175-1180.
- [43] MONDAL M K, CHELLUBOYANA V R. New experimental results of combined SO<sub>2</sub> and NO removal from simulated gas stream by NaClO as low-cost absorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 217:48-53.
- [44] RAGHUNATH C V, MONDAL M K. Reactive absorption of NO and SO<sub>2</sub> into aqueous NaClO in a counter-current spray column [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2016, 11(1):88-97.
- [45] 马倩, 张少峰, 王晋刚, 等. 次氯酸钙湿法烟气脱硝工艺试验研究[J]. *河北工业大学学报*, 2014, 43(5):67-71. MA Qian, ZHANG Shaofeng, WANG Jingang, et al. Experimental research on flue gas denitration with Ca(ClO)<sub>2</sub> solution [J]. *Journal of Hebei University of Technology*, 2014, 43(5):67-71.
- [46] 周杨. 次氯酸钙溶液湿法脱硫脱硝的实验研究[D]. 长沙:湖南大学, 2015.
- [47] 刘海龙, 赵晶, 陈涛, 等. 次氯酸钙溶液的脱硫脱硝特性[J]. *化工环保*, 2020, 40(1):48-52. LIU Hailong, ZHAO Jing, CHEN Tao, et al. Desulfurization and denitration characteristic of calcium hypochlorite solution [J].

- Environmental Protection of Chemical Industry, 2020, 40(1): 48-52.
- [48] 赵毅, 刘凤, 赵音, 等. 亚氯酸钠溶液同时脱硫脱硝的热力学研究[J]. 化学学报, 2008, 66(15): 1827-1832.  
ZHAO Yi, LIU Feng, ZHAO Yin, et al. Thermodynamical studies on simultaneous desulfurization and denitrification by  $\text{NaClO}_2$  solution [J]. Acta Chimica Sinica, 2008, 66(15): 1827-1832.
- [49] ZHAO Y, LIU F, et al. Experiments and reaction characteristics of liquid phase simultaneous removal of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}$ [J]. Science in China, 2009, 52(6): 1768-1775.
- [50] 刘凤, 赵毅, 王亚君, 等. 酸性  $\text{NaClO}_2$  溶液同时脱硫, 脱硝的试验研究[J]. 动力工程学报, 2008, 28(3): 425-429.  
LIU Feng, ZHAO Yi, WANG Yajun, et al. Simultaneous removal of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}$  by  $\text{NaClO}_2$  acidic solutions[J]. Journal of Power Engineering, 2008, 28(3): 425-429.
- [51] ZHENG C H, XU C R, GAO X, et al. Simultaneous absorption of  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_2$  in oxidant-enhanced limestone slurry[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2014, 33(4): 11903.
- [52] 徐子文, 陈东, 陈军辉, 等. 亚氯酸钠湿法同时脱硫脱硝技术研究[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2021, 44(4): 530-535.  
XU Ziwen, CHEN Dong, CHEN Junhui, et al. Removal of  $\text{NO}$  and  $\text{SO}_2$  from flue gas by wet scrubbing using aqueous  $\text{NaClO}_2$  solution[J]. Journal of Sichuan Normal University (Natural Science), 2021, 44(4): 530-535.
- [53] CHU H, CHIEN T W, LI S Y. Simultaneous absorption of  $\text{SO}_2$ , and  $\text{NO}$  from flue gas with  $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$  solutions [J]. The Science of the Total Environment, 2001, 275(1/3): 127-135.
- [54] 郭瑞堂, 潘卫国, 任建兴, 等.  $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$  溶液同时脱硫脱硝的热力学研究[J]. 华东电力, 2010, 38(1): 44-46.  
GUO Ruitang, PAN Weiguo, REN Jianxing, et al. Thermodynamic study of  $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$  solution desulfurization and denitrification simultaneously[J]. East China Electric Power, 2010, 38(1): 44-46.
- [55] 张志梅, 盛洪产, 徐少娟, 等. 烟气条件对  $\text{KMnSO}_4$  复合  $\text{NaOH}$  同时脱硫脱硝的影响[J]. 能源工程, 2018(4): 57-60, 66.  
ZHANG Zhongmei, SHENG Hongchan, XU Shaojuan, et al. Effect of flue gas conditions on simultaneously de- $\text{SO}_2$  and de- $\text{NO}_x$  by  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{NaOH}$  mixture [J]. Energy Engineering, 2018(4): 57-60, 66.
- [56] 张虎, 佟会玲, 王晋元, 等. 用  $\text{KMnO}_4$  调质钙基吸收剂从燃煤烟气同时脱硫脱硝[J]. 化工学报, 2007, 58(7): 1810-1815.  
ZHANG Hu, TONG Huiling, WANG Jinyuan, et al. Simultaneous removal of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}$  by using calcium absorbent with  $\text{KMnO}_4$  as additive [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2007, 58(7): 1810-1815.
- [57] 白云峰, 李永旺, 吴树志, 等.  $\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3$  协同脱硫脱硝实验研究[J]. 煤炭学报, 2008, 33(5): 575-578.  
BAI Yunfeng, LI Yongwang, WU Shuzhi, et al. Simultaneous absorption of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}$  from flue gas with  $\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3$  slurry [J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(5): 575-578.
- [58] 吕博, 涂淑平, 孙文哲, 等.  $\text{H}_2\text{O}_2$  低温脱硫脱硝研究及应用进展[J]. 应用化工, 2020, 49(10): 2654-2656, 2661.  
LYU Bo, TU Shuping, SUN Wenzhe, et al. Research and application progress of  $\text{H}_2\text{O}_2$  low temperature desulfurization and denitrification [J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(10): 2654-2656, 2661.
- [59] 马双忱, 马京香, 赵毅, 等. 采用  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系进行烟气脱硫脱硝的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(5): 27-31.  
MA Shuangchen, MA Jingxiang, ZHAO Yi, et al. Experimental study on desulfurization and denitrification using  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  system [J]. Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering, 2009, 29(5): 27-31.
- [60] YANG X L, ZHANG J. Photochemical oxidation removal of  $\text{NO}$  and  $\text{SO}_2$  from simulated flue gas of coal-fired power plants by wet scrubbing using  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  advanced oxidation process [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(7): 3836-3841.
- [61] 武亚敏.  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  高级氧化工艺联合  $\text{CaO}$  脱硫脱硝实验研究 [D]. 南京: 东南大学, 2012.
- [62] 刘杨先, 张军, 王助良.  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  氧化联合  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  吸收同时脱硫脱硝[J]. 化工学报, 2012, 63(10): 3277-3283.  
LIU Yangxian, ZHANG Jun, WANG Zhuliang. Simultaneous desulfurization and denitrification by using combination of  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  oxidation with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  absorption [J]. CIESC Journal, 2012, 63(10): 3277-3283.
- [63] 刘杨先.  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  高级氧化工艺一体化脱硫脱硝研究 [D]. 南京: 东南大学, 2011.
- [64] 周思涵.  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  类气相预氧化同时脱硫脱硝实验研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2016.
- [65] 范春贞. 类芬顿试剂液相氧化法脱硫脱硝的实验研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- [66] LIU Y, ZHOU J, ZHANG Y, et al. Removal of  $\text{Hg}^0$  and simultaneous removal of  $\text{Hg}^0/\text{SO}_2/\text{NO}$  in flue gas using two Fenton-like reagents in a spray reactor [J]. Fuel, 2015, 145(1): 180-188.
- [67] LIU X, WANG C, ZHU T, et al. Simultaneous removal of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}$  with  $\text{OH}$  from the catalytic decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  over Fe-Mo mixed oxides [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 404(Pt A): 123936.
- [68] BOOS R, BUDIN R, HARTL H, et al. PCDD- and PCDF- destruction by a SCR-unit in a municipal waste incinerator [J]. Chemosphere, 1992, 25(3): 375-382.
- [69] 赵菲菲, 冯自松, 陈金海. 生活垃圾焚烧发电厂二噁英近零排放技术研究[J]. 环境科学与管理, 2016, 41(4): 78-81.  
ZHAO Feifei, FENG Zisong, CHEN Jinhai. Investigation on control of dioxins from municipal waste incinerators [J]. Environmental Science and Management, 2016, 41(4): 78-81.
- [70] 张建超, 王秋麟, 金晶, 等. SCR 催化剂低温协同脱除二噁英和  $\text{NO}_x$  研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(1): 211-217.  
ZHANG Jianchao, WANG Qiulin, JIN Jing, et al. The research

- progress of low-temperature synergistic removal of dioxins and  $\text{NO}_x$  over SCR catalyst[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(1):211-217.
- [71] 王琛. SCR 催化剂对单质汞的协同氧化特性[D]. 保定:华北电力大学, 2019.
- [72] LIU X, WANG J, WANG X, et al. Simultaneous removal of PCDD/Fs and  $\text{NO}_x$  from the flue gas of a municipal solid waste incinerator with a pilot plant[J]. Chemosphere, 2015, 133:90-96.
- [73] GAN L, LI K, NIU H, et al. Simultaneous removal of  $\text{NO}_x$  and chlorobenzene on  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  granular catalyst: Kinetic study and performance prediction[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2021, 15(4):263-272.
- [74] LI G, SHEN K, WANG L, et al. Synergistic degradation mechanism of chlorobenzene and  $\text{NO}_x$  over the multi-active center catalyst: The role of  $\text{NO}_2$ , brønsted acidic site, oxygen vacancy[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 286:119865.
- [75] 李柯志. 锰基催化剂研制及一氧化氮与氯苯净化性能研究[D]. 北京:清华大学, 2018.
- [76] JIN Q, Y SHEN, MEI C, et al. Catalytic removal of NO and dioxins over W-Zr-O<sub>x</sub>/Ti-Ce-Mn-O<sub>x</sub> from flue gas: Performance and mechanism study[J]. Catalysis Today, 2020, 388/389:372-382.
- [77] 李永生, 许月阳, 薛建明. 630 MW 燃煤超低排放机组 SCR 对汞的协同作用研究[J]. 动力工程学报, 2018, 38(11):914-918.  
LI Yongsheng, XU Yueyang, XUE Jianming. Study on mercury synergistic effect by SCR catalyst of a 630 MW coal-fired ultra-low emission power unit[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2018, 38(11):914-918.
- [78] 王靓, 黄亚继, 关正文, 等. 商用 SCR 催化剂氧化汞性能实验研究[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(7):147-151.  
WANG Liang, HUANG Jiya, GUAN Zhengwen, et al. Experimental study on mercury oxidation efficiencies of commercial SCR catalyst[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 40(7):147-151.
- [79] 胡斌, 刘小峰, 孙宏. Remedia 滤袋:一种去除二噁英的新技术[J]. 中国环保产业, 2010(10):35-36.  
HU Bin, LIU Xiaofeng, SUN Hong. Remedia filter bag: A new technology to remove dioxin[J]. China Environmental Protection Industry, 2010(10):35-36.
- [80] DVORAK R, CHLAPEK P, JECHA D, et al. New approach to common removal of dioxins and  $\text{NO}_x$  as a contribution to environmental protection [J]. Journal of Cleaner Production, 2010, 18(9):881-888.
- [81] JEDLICKA F, JECHA D, BEBAR L, et al. Combined flue gas cleaning from persistent organic compounds and nitrogen oxides in the multifunction filter [J]. Chemical Engineering Transactions, 2012, 29:1063-1068.
- [82] 李银生. 多种污染物联合脱除催化滤料实验研究[D]. 南京:东南大学, 2020.
- [83] 刘红蕾. 锰基催化剂复合 PPS 滤料的制备及降解二噁英的研究[D]. 杭州:浙江大学, 2020.
- [84] 刘红蕾, 彭亚旗, 陶玺奕, 等. Mn-Ce-Co-O<sub>x</sub>/PPS 催化滤料催化降解气相二噁英的研究[J]. 化工学报, 2021, 72(2):1018-1025.
- LIU Honglei, PENG Yaqi, TAO Junyi, et al. Study on catalytic degradation of PCDD/Fs over Mn-Ce-Co-O<sub>x</sub>/PPS catalytic filter[J]. CIESC Journal, 2021, 72(2):1018-1025.
- [85] 杨波. 新型低温除尘脱硝一体化滤料的制备及性能研究[D]. 南京:南京工业大学, 2017.
- [86] 福建龙净环保股份有限公司, 福建龙净脱硫脱硝工程有限公司. 一种用于布袋除尘器的滤袋、布袋除尘器及烟气脱汞的方法:CN201410598820.5[P]. 2016-06-01.
- [87] 支晓欢, 梅超强, 徐慕涛, 等. 协同脱除多种污染物的复合催化滤料研究进展[C]//2020 中国环境科学学会科学技术年会论文集(第二卷). 南京:[s.n.], 2020:361-367.
- [88] 谢国勇, 刘振宇, 刘有智, 等. 用 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂同时脱除烟气中的 SO<sub>2</sub> 和 NO[J]. 催化学报, 2004, 25(1):33-38.  
XIE Guoyong, LIU Zhenyu, LIU Youzhi, et al. Simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO from flue gas using CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(1):33-38.
- [89] 赵清森. CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及其改性催化剂脱硫脱硝性能研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2009.
- [90] 张其龙. 改性 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂脱硫脱硝性能研究[D]. 济南:山东大学, 2013.
- [91] 李鹏, 任晓光, 刘怡宁, 等. CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系列催化剂同时脱硫脱硝性能[J]. 工业催化, 2014, 22(1):72-75.  
LI Peng, REN Xiaoguang, LIU Yining, et al. Desulfurization and denitrification properties of CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. Industrial Catalysis, 2014, 22(1):72-75.
- [92] 陈英, 王乐夫, 陈小平, 等. BaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 同时吸附脱除一氧化氮和二氧化硫[J]. 化工环保, 2005, 25(5):390-394.  
CHEN Ying, WANG Lefu, CHEN Xiaoping, et al. Simultaneous adsorption of NO and SO<sub>2</sub> on BaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2005, 25(5):390-394.
- [93] 黄苑. NiW 催化剂上 H<sub>2</sub> 同时还原 SO<sub>2</sub> 和 NO 研究[D]. 广州:华南理工大学, 2005.
- [94] 朱超越. 氧化锰烟气脱硫脱硝一体化技术研究[D]. 青岛:青岛科技大学, 2018.
- [95] 李宇奇. 氨法-Fe(II)EDTA 法烟气同步脱硫脱硝的研究[D]. 武汉:武汉科技大学, 2014.
- [96] 李宇奇, 何祥, 韩军. 氨法-Fe(II)EDTA 法同步脱硫脱硝的研究[J]. 工业安全与环保, 2014(9):1-3,46.  
LI Yuqi, HE Xiang, HAN Jun. Investigation of simultaneous desulfurization and denitration by NH<sub>3</sub>-Fe(II)EDTA [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2014(9):1-3,46.
- [97] 周春琼, 邓先和. 钴络合物体系同时脱硫脱硝实验研究[J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2007, 25(3):79-82.  
ZHOU Chunqiong, DENG Xianhe. Simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO with cobalt complex [J]. Journal of Guangxi Normal University Natural Science Edition, 2007, 25(3):79-82.
- [98] 常加涛, 徐宏建, 陈款, 等. 金属络合物液相催化脱除 SO<sub>2</sub> 和 NO 优化研究[J]. 热力发电, 2019, 48(5):49-55.  
CHANG Jiatao, XU Hongjian, CHEN Kuan, et al. Optimization on liquid phase catalytic removal of SO<sub>2</sub> and NO by metal complex [J]. Thermal Power Generation, 2019, 48(5):49-55.