

二噁英催化降解技术在废物焚烧领域的应用

任志远¹, 杨宁宁², 吕益敏³, 丁琼¹, 任永¹, 盛守祥³

(1. 环境保护部环境保护对外合作中心, 北京 100035; 2. 北京景山学校, 北京 100010;

3. 中持新兴环境技术中心(北京)有限公司, 北京 100192)

摘要: 焚烧是常用的废物处置方法, 中国每年需要处量理的废物随社会发展和经济增长不断增加, 由此产生的二噁英排放问题已引起社会广泛的关注。选择性催化氧化(SCO)技术可降解烟气中二噁英, 在国外已有广泛工业应用, 是最佳可行技术的重要组成部分, 是我国斯德哥尔摩公约履约过程中的关键技术。为落实我国斯德哥尔摩公约履约责任, 减少废物焚烧过程中二噁英类污染物的排放, 促进行业全面推广应用以选择性催化氧化为代表的最佳可行技术, 文章主要从SCO技术的发展、原理和影响因素出发选择合适的催化剂, 结合国内工程案例验证分析了SCO技术对二噁英的去除效果, 讨论了SCO技术应用的现状和前景, 进一步说明在国内的废物焚烧领域推广和普及SCO技术的紧迫性和可行性。

关键词: 二噁英; 催化降解; SCO; 废物焚烧; 最佳可行技术

中图分类号: X799.3

文献标志码: A

DOI:10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2016.05.022

Application of Catalytic Decomposition Technology of Dioxins in the Field of Waste Incineration

Ren Zhiyuan¹, Yang Ningning², Lv Yimin³, Ding Qiong¹, Ren Yong¹, Sheng Shouxiang³

(1.Foreign Economic Cooperation Office, MEP, Beijing 100035, China; 2.Beijing Jingshan School, Beijing 100010, China;

3.Zhongchi Xinxing Environmental Technology Center (Beijing) Co., Ltd., Beijing 100192, China)

Abstract: Incineration is a commonly used approach for waste treatment. With the rapid social and economic development in China, the amount of waste to be disposed is continuously increasing year by year and dioxins emission problems caused hereby have drawn wide public attention. As an important component of the best available technologies (BAT), selective catalytic oxidation (SCO) is widely applied in industrial dioxins degradation abroad and is a crucial technology in the Stockholm Convention implementation process in China. Aiming at implementation of the obligation of China under the Stockholm Convention, reduction of the dioxins release in the waste incineration process and facilitation of wide application of BAT such as SCO in the industrial sectors, in this study, on the basis of development, theory and impact factors of SCO technology, suitable catalysts are selected. Removal efficiency of dioxins by use of SCO technology is analyzed based on the validation of domestic engineering projects. The current status and prospect of SCO technology application is also discussed, further indicating that promoting and duplicating SCO technology in waste incineration is urgent and feasible in China.

Keywords: Dioxin; Catalytic Decomposition; SCO; Waste Incineration; Best Available Technology

CLC number: X799.3

废物焚烧是二噁英的重要排放源^[1]。按照 UNEP发布的《二噁英排放识别与量化标准化工具包》估算, 2004年中国废物焚烧产生的二噁英排放量达到1 757.6 g毒性当量(TEQ), 占全国

向空气排放总量的12.1%, 占有源排放总量的17.2%^[2], 该类排放源被我国《履行关于持久性有机污染物(POPs)的斯德哥尔摩公约国家实施计划》列为优先控制源^[3]。按照斯德哥尔摩公

收稿日期: 2016-03-14

基金项目: 全球环境基金中国医疗废物环境可持续管理项目(GF/CPR/07/X02)基金资助

作者简介: 任志远(1983-), 男, 博士、高级工程师。研究方向: 持久性有机物履约和环境管理、固体废物污染防治。

E-mail: ren.zhiyuan@mepfeco.org.cn

通信作者: 任永(1979-), 男, 硕士、工程师。研究方向: 持久性有机物履约和环境管理。E-mail: ren.yong@mepfeco.org.cn

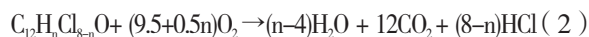
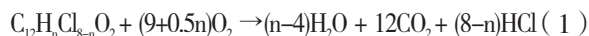
约要求,应促进对这些排放源采用最佳可行技术(BAT)和最佳环境实践(BEP),而催化氧化是UNEP发布的《BAT指南和BEP导则》中推荐的在改进烟气净化方法时应考虑的一般减排措施。选择催化技术最早由美国人提出,并在日本人的研究和开发下于1978年实现了工业化应用,主要应用于烟气脱硝技术^[4]。选择催化技术应用于二噁英催化降解最早于1989年由德国学者Hagenmaier^[5]等报道,由于过程中发生的是氧化反应故称为选择性催化氧化(SCO, Selective Catalytic Oxidation)。

文章主要回顾选择性催化氧化(SCO)技术控制二噁英的发展、原理和影响因素,分析SCO技术在国外和国内废物焚烧行业的研究、应用现状和前景,重点结合国内工程案例分析SCO技术对二噁英的去除效果,比较SCO技术和传统活性炭吸附技术的成本,进一步说明在国内的废物焚烧领域推广和普及SCO技术的紧迫性和可行性。

1 SCO技术原理和研究应用情况

1.1 技术原理和影响因素

SCO技术的核心是催化剂,目前研究较多的催化剂主要有两类:一类是Pt、Pd、Ir等贵金属型催化剂,另一类是V、Cr、W等过渡金属氧化物型催化剂,以V基三元SCR催化剂V₂O₅/WO₃-TiO₂和V₂O₅/MoO₃-TiO₂为主。二噁英的催化降解技术(SCO)是目前最有代表性的一种技术,而且该技术还能够同时去除烟气中的NO_x^[6],经济有效,其反应过程见(1)、(2)式。



一般认为,金属氧化物中晶格氧的活性是影响催化剂的主要因素,而V₂O₅作为V基催化剂的关键活性成分,其占比对催化剂的活性和经济性至关重要^[7]。

通过对国内外的SCO脱二噁英工艺研究发现,影响到SCO脱二噁英效率的因素主要有:反应温度、催化剂成分、空塔流速、催化剂结构等

因素。

1.1.1 反应温度 催化剂的反应速度和活性受到了温度的影响,SCO技术催化降解二噁英反应效率随温度升高而升高^[8-9],Yang^[10]和Weber^[11]的研究证实以上规律在150℃到300℃区间范围有效。据报道^[12-13],催化剂降解二噁英的最佳反应温度为180~250℃。

1.1.2 催化剂成分 SCO技术的核心是催化剂,研究表明^[11],很多过渡金属氧化物对二噁英具有一定的催化分解活性,如V、W、Mo、Fe、Cu等氧化物负载TiO₂、Al₂O₃以及活性炭等,其中以V₂O₅负载TiO₂的催化活性最好。同时加入WO₃能够增强催化剂的机械强度,增加催化剂抵抗SO₂等气体的能力,并提供部分催化活性,所以SCO技术的催化剂主要由V₂O₅、WO₃和TiO₂组成。组分的含量不同也会影响二噁英的催化降解效率,Wang^[14]研究说明V负载量不宜超过10%。

1.1.3 空塔流速 空塔流速是烟气流量和催化剂体积的比值。根据文献报道^[15-17],空塔流速越大,所需催化剂量越小,但二噁英的催化降解效率越低。在V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂中,除了要保持反应温度180~250℃之外,还需空塔流速在5 000~40 000 h⁻¹下运行,才能保持高的二噁英催化降解效率。

1.1.4 运行气体环境 不同条件下水蒸气对催化效率有不同的影响。Wang^[16]研究表明气态水分子会与氯代有机物对催化剂的吸附活性位进行互相竞争^[17-18],导致催化分解效率下降。Lomnicki^[7]和Wang^[19]研究发现,水汽在一定条件下也会对氯代有机物的催化产生积极的作用。

臭氧是一种氧化性极强的气体。Ji^[20]和Wang^[21]在发现臭氧分解过程中,活泼的O⁻在活性金属表面形成,促进了二噁英的催化降解活性见(3)、(4)、(5)、(6)式。



其中, Z代表了催化剂的活性金属。

NO_x 是烟气中常见的污染物, 而Bertinchamps^[22]的研究表明, NO_x 可促进含氯有机物的催化分解。因此从工艺设计的角度考虑, SCO分解技术可放置在脱硝反应之前, 以发挥NO的促进作用。

1.1.5 催化剂结构 目前较为普遍的催化剂布置方式是多层填充床, 根据烟气的流动方向通常分为直流型和侧流型。而催化剂的形状上, 一般设计为蜂窝状、板状以及波纹板状等^[23], 可以增加催化剂单位体积的比表面积, 节省催化剂的用量, 不容易被颗粒物堵塞。

1.2 国外焚烧领域的应用情况

在废物焚烧领域, 一些发达国家自上世纪90年代起就有SCO技术成熟的工业化应用, 目前该技术产品的供应方主要来自美国、日本、德国、奥地利、荷兰等国。

1.2.1 荷兰的壳牌公司 荷兰的壳牌CRI催化剂公司开发的二噁英系统选择性催化技术, 可以在160~210℃的低温下去除二噁英高达99.99%^[24]。目前有30多套系统应用在日本、意大利、荷兰等地的医疗废物、生活垃圾和一般工业废物焚烧炉等^[25], 这些SCO系统设计脱除二噁英的效率超过95%, 有的甚至达到99.9%。

1.2.2 日本的堺化学株式会社 日本东京都和大阪府的垃圾焚烧厂, 80%以上都采用了日本堺化学株式会社所提供的SCO设备。在1988~2005期间, 堺化学在日本的垃圾焚烧设施上提供了116个SCO系统。

1.2.3 美国的戈尔公司 美国戈尔公司1998年首创Remedia工艺, 用集成了“催化过滤”与“表面过滤”两种技术的催化滤袋解决垃圾焚烧中的二噁英控制问题^[26], 有证据证明该工艺二噁英脱除效率可达到97.6%^[27]。

1.2.4 德国的雅洁龙 (Argillon) 公司 雅洁龙公司于1993年研发SCO脱除二噁英技术, 并于1994年开始应用, 目前已经向全球超过57个城市的垃圾焚烧设施提供SCO系统, 目前拥有蜂窝式和板式结构形式生产技术。

1.2.5 奥地利的Ceram公司 到2006年8月, Ceram公司向欧洲各国的垃圾焚烧设施提供了超过130个SCO设施和催化剂, 其中60个是同时脱硝和脱除二噁英的。在维也纳的生活垃圾焚烧设施上安装的SCO系统是当时欧洲最早的SCO脱除二噁英的设施。

1.3 国内焚烧领域SCO技术的研究与应用

国外的SCO催化剂成本普遍较高, 研发具有自主知识产权的新型催化剂和SCO系统, 是降低该技术在中国的运行成本的关键。清华大学重点研究 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂催化降解生活垃圾焚烧烟气中UOPs (非故意排放持久性有机污染物) 的影响因素和降解机理^[19]及我国烧结行业二噁英等UOPs的排放水平和排放特征^[28], 并有针对性地开发了高效的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂及中试设施^[29]。中国科学院研究生活垃圾焚烧的二噁英阻断技术, 重点研究了POPs在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂上的催化分解机理, 表明催化剂中V形态主要以两种形式存在: V-OH 和 V=O ^[14,18]。浙江大学研究了臭氧有助于 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂在较低温度下可以提高催化活性, 在空塔流速为 7000 h^{-1} 、温度为220℃时, 将近99%的二噁英被破坏, 尾气的二噁英毒性当量降到 0.05 ng TEQ N/m^3 以下^[24]; 浙江大学还研发了烟气中二噁英脱除的设备和催化剂制备方法, 并研究了低温下 MnO_2 /纳米碳管在臭氧作用下对二噁英指示物氯苯的去除效果^[30-32]。目前我国在这方面的研究已经开展了大量的基础研究, 并取得了阶段性的成果, 为进一步推进SCO技术的工程应用奠定了基础。

2 废物焚烧工程应用案例和前景分析

2.1 SCO技术典型工程应用设计

该项研究选取了医疗废物处置中应用最广泛最具有代表意义的热解焚烧工艺作为工程应用对象, 针对该系统的尾气净化部分进行了改进设计, 在引风机前增加了SCO催化塔及配套的加热单元, 并在新增SCO催化塔系统前后设置了采样监测点。该焚烧系统日处置规模为15 t, 主体处置工艺, 见图1。

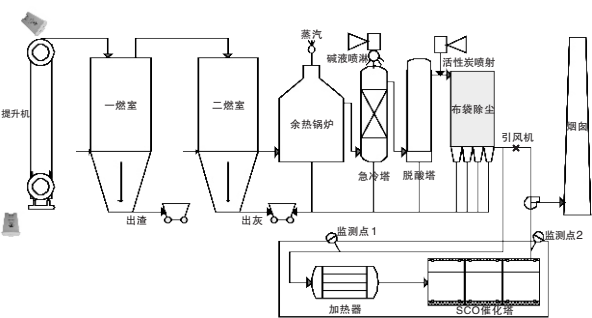


图1 SCO技术应用典型热解焚烧工艺流程及监测布点图

废物进料系统（连续）→立式旋转热解→二燃室富氧燃烧→余热锅炉余热利用→急冷塔降温→半干法脱酸→活性炭喷射→布袋除尘→烟气再加热→SCO催化分解→烟气排放。SCO催化塔采用的是V₂O₅-WO₃/TiO₂的中低温整体蜂窝陶瓷催化剂，基本设计参数，见表1。

表1 SCO反应塔技术参数

布袋除尘器出口烟气组份		技术参数	
H ₂ O	2125.33	催化剂适宜温度	220~250/℃
CO ₂	632.61	二噁英分解率	95%
HCl	0.24	二噁英出口浓度	<0.1/ng TEQ·Nm ⁻³
N ₂	5547.70	出口烟气压力	-7 600 Pa
NO ₂	10.52	出口烟气含尘	10.3/mg·Nm ⁻³
SO ₂	0.40	催化剂用量	3.55/m ³
O ₂	632.50	系统阻力	≤1 000 Pa
HF	0.020	设计使用寿命	3 a
总计	8949.36	接触面积	553/m ² ·m ⁻³

2.2 监测结果与讨论

为检验最终污染物排放情况和验证SCO技术对二噁英去除的效果，在监测点1和监测点

2对二噁英进行监测，同时在监测点2对排放标准中要求的其他污染物浓度进行监测，结果见表2^[30-31]和表3^[32]。

表2 SCO催化塔进出口烟气中二噁英监测结果

二噁英类	I-TEF	监测点 1				监测点 2			
		第 1 次	第 2 次	第 3 次	平均	第 1 次	第 2 次	第 3 次	平均
2,3,7,8-TeCDD	1	0.007	0.016	0.010	0.011	0.003	0.005	0.003	0.003
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	0.042	0.074	0.046	0.054	0.018	0.014	0.015	0.016
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.049	0.029	0.023	0.034	0.010	0.007	0.011	0.009
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.096	0.059	0.055	0.070	0.019	0.015	0.028	0.021
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.059	0.028	0.028	0.038	0.012	0.010	0.013	0.012
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.510	0.110	0.120	0.247	0.044	0.072	0.056	0.057
OCDD	0.001	1.400	0.092	0.110	0.534	0.027	0.088	0.034	0.050
2,3,7,8-TeCDF	0.1	0.034	0.090	0.059	0.061	0.019	0.068	0.018	0.035
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.160	0.240	0.190	0.197	0.054	0.055	0.052	0.054
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.240	0.470	0.330	0.347	0.088	0.062	0.090	0.080
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.280	0.170	0.140	0.197	0.058	0.042	0.064	0.055
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.270	0.190	0.160	0.207	0.052	0.040	0.060	0.051
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.070	0.080	0.068	0.073	0.014	0.015	0.018	0.016
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.340	0.230	0.200	0.257	0.052	0.053	0.064	0.056
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	1.400	0.200	0.220	0.607	0.083	0.140	0.110	0.111
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.150	0.033	0.035	0.073	0.007	0.027	0.010	0.015
OCDF	0.001	0.760	0.040	0.048	0.283	0.012	0.083	0.016	0.037
Σ PCDDs+PCDFs		5.867	2.151	1.842	3.287	0.572	0.795	0.662	0.676
Σ TEQ (ng TEQ/m ³)		0.299	0.391	0.284	0.325	0.083	0.073	0.087	0.081

注：《危险废物焚烧污染控制标准》中二噁英类排放限值为0.1/ng TEQ·m⁻³，《BAT指南和BEP导则》中焚烧烟气二噁英类排放推荐值为0.1/ng TEQ·m⁻³。

表3 出口烟气中常规污染物监测结果 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$

污 染 物	第一次	第二次	排放限值
烟尘	52.3	57.9	80
二氧化硫/ SO_2	45	50	300
氮氧化物/以 NO_2 计	85	84	500
氟化氢/ HF	0.03 _L	0.03 _L	7.0
氯化氢/ HCl	1.73	1.54	70
汞及其化合物	0.063	0.055	0.1
砷、镍及其化合物	0.433	0.416	1.0
铅及其化合物	0.133	0.17	1.0
镉及其化合物	0.003	0.002	0.1
铬、锡、锑、铜、锰及其化合物	0.556	0.37	4.0
烟气黑度	林格曼 I 级		林格曼 I 级

注：排放限值为《危险废物焚烧污染控制标准》中“焚烧容量 $\geq 2500 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ ”时的大气污染物排放限值；未检出数据用方法检出限表示，并在数据后加下标“L”。

经过SCO催化塔净化，烟气中的二噁英毒性当量浓度从 0.33 ng-TEQ/m^3 降到 0.081 ng-TEQ/m^3 ，达到了采用BAT/BEP推荐达到的效果，质量浓度减少了79%。二噁英同系物分布变化情况，见图2。

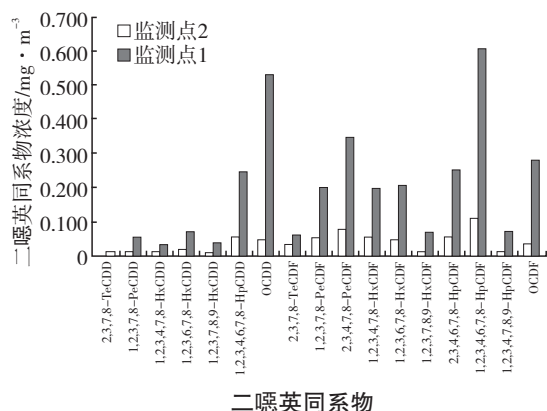


图2 SCO催化塔进出口烟气二噁英类同系物浓度分布图

由图2可见，各类同系物浓度都有所下降，其中高浓度的同系物下降幅度较大，与SCO催化降解机理相符，可以初步认为SCO催化剂起到了催化降解的作用。从烟气排放污染物浓度来看，皆符合现行的排放标准限值^[33]要求，其中氯化氢、氟化氢和部分重金属浓度远低于限值要求。

2.3 SCO技术应用前景分析

废物焚烧行业是我国二噁英重点排放源行业，随着我国对环境保护的日益重视，斯德哥尔摩公约履约的深入实施，生活垃圾焚烧、危险废物焚烧等相关行业排放标准的逐步严格，废物焚烧处置企业为了实现达标排放，有责任 and 动力加

强现有设施污染防治的技术水平，因而会产生巨大的市场需求。

(1) 环境保护法律法规体系更加完善，要求趋于严格。随着2015年“新环保法”的出台，地方政府和企业的环境保护法律责任更加明确。按照2013年“两高”司法解释，“非法排放、倾倒、处置危险废物3 t以上的”和“非法排放二噁英超标三倍以上”的将被认定为“严重污染环境”，以“污染环境罪”追究相关责任人刑事责任^[34]。2014年修订的《生活垃圾焚烧污染控制标准》^[35]中将排放烟气中的二噁英限值由 1.0 ng TEQ/m^3 提高到 0.1 ng TEQ/m^3 ；同年征求意见修订的《危险废物焚烧污染控制标准》中拟将排放烟气中的二噁英限值由 0.5 ng TEQ/m^3 提高到 0.1 ng TEQ/m^3 ，分别于2007年和2013年发布的北京和上海的地方标准^[35]已将二噁英限值提高到 0.1 ng TEQ/m^3 。

(2) SCO脱除二噁英技术在中国废物焚烧领域市场前景广阔。随着中国经济的蓬勃发展，每年需要处理的废物量不断增加，环保相关法律法规日趋严格，二噁英的排放控制的需求有增无减。根据《中国城乡建设统计年鉴2013》，2012年全国垃圾清运量为1.71亿t，其中焚烧处置量为3584.06万t，占22.48%^[36]。照此比例推算，见表4，SCO催化降解二噁英技术具有可观的市场容量可达 1.4 万 m^3 。

表4 中国SCO市场容量预测

总量	生活垃圾	医疗废物	危险废物
年处理总量/万 t	16,000	60	3,000
焚烧年处理总量/万 t	4,000	15	750
产生的烟气量/万 Nm^3	4,000	15	750
催化剂初期用量/ m^3	9,000	100	5,000

注：数据参考《2014年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报》^[37]。

2.4 减排效果及成本比较

目前常用的用于分离和去除高温烟气中二噁英的工业化技术有吸附技术（活性炭）和SCO技术。

在某废物焚烧烟气二噁英减排工程中，分别采用布袋除尘工艺或布袋除尘SCO催化降解工

艺, 实现将二噁英浓度分别控制在 $0.210 \text{ ng TEQ/Nm}^3$ 和 $0.011 \text{ ng TEQ/Nm}^3$ ^[38], 其中活性炭对二噁英的吸附效率为73.2%^[39], 而SCO催化降解工艺对二噁英的降解效率为95.8%^[40], 以上结果和张木彬等^[41]的研究说明SCO催化降解工艺对二噁英的效果优于活性炭吸附工艺。

活性炭吸附技术有持续较大的运行成本和含活性炭的飞灰作为危险废物的处置成本, 表5是以200吨/日处置规模的垃圾焚烧炉为例的两种技术成本估算比较。

表5 200 t/d的垃圾焚烧炉脱除二噁英成本估算

成本量	活性炭吸附	SCO 催化降解
初期设备投入	20 万元	1 000 万元
活性炭/催化剂用量	$1\,800 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$	$50 \text{ m}^3 \cdot 3\text{a}^{-1}$
活性炭/催化剂费用	$1\,8000 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$	$100 \text{ 万元} \cdot \text{a}^{-1}$
3 年总费用	1 960 万元	1 940 万元
10 年总费用	6 500 万元	4 180 万元

注: 烟气中二噁英排放标准按 0.1 ng TEQ/Nm^3 设计。

从表5中可知, SCO分解技术的长期使用成本低于活性炭吸附技术, 二者在3年总费用水平相当。

3 总结与建议

SCO催化降解二噁英技术在废物焚烧、钢铁冶炼等行业具有广泛的应用, 尤其在废物焚烧行业是最佳可行技术的重要组成, 是加强企业环境保护水平、降低烟气中二噁英等污染物排放所不可或缺的技术手段。经过在典型废物焚烧设施上的工程验证, SCO催化降解技术可将烟气排放中二噁英毒性当量浓度控制到 0.1 ng-TEQ/m^3 以下, 其他污染物达标排放, 说明在现有设施上进行增加SCO的改造可响应修订后排放标准中二噁英控制的需求。SCO催化降解技术处理焚烧烟气在欧美等发达国家已广泛应用, 在我国虽然已有一定的技术和研究基础以及工程应用, 但还有待进一步完善和推广。随着国内催化剂生产的产业化, 采用SCO系统的成本将大幅降低, 有利于废物焚烧行业全面实施BAT/BEP, 协同减少二噁英和其他污染物的排放, 实现我国斯德哥尔摩公约国家

实施计划中设定的履约目标。建议加快推进国内SCO催化降解二噁英技术产业化, 加强废物焚烧企业对SCO技术的认识, 从政策上引导和鼓励废物焚烧企业采用SCO技术。

参考文献

- [1]松田宗明, 胁本忠明. 二噁英类(PCDD/Fs)的来源与人体污染[J]. 医疗废弃物研究, 1999, 11(2): 105-112.
- [2]联合国环境规划署. 二噁英排放识别与量化标准化工具包[R]. 维也纳:联合国环境规划署, 2012.
- [3]中华人民共和国履行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》国家实施计划[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2008.
- [4]宁献武, 刘树民, 刘志杰, 等. SCR脱硝系统对锅炉设备的影响及对策[J]. 电力环境保护, 2009(6): 34-36.
- [5]Hagenmeier H. Katalytische oxidation halogener kohlwasserstoffe unter besonderer berückichtigung des dioxinproblems[J]. VDI Berichte, 1989, 19(1-6):239-254.
- [6]Sam-Cwan K, Hwan J S, II-Rok J, et al. Removal efficiencies of PCDDs/PCDFs by air pollution control devices in municipal solid waste incinerators[J]. Chemosphere, 2001, 43(4-7):773-776.
- [7]Lomnicki S, Lichtenberger J, Xu Z, et al. Catalytic oxidation of 2,4,6-trichlorophenol over vanadia/titania-based catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(1):105-119.
- [8]Chang S H, Chi K H, Young C W, et al. Effect of fly ash on catalytic removal of gaseous dioxins over $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ catalyst of a sinter plant[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(19):7523-7530.
- [9]Weber R, Sakurai T. Low temperature decomposition of PCB by $\text{TiO}_2\text{-based V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ catalyst: evaluation of the relevance of PCDF formation and insights into the first step of oxidative destruction of chlorinated aromatics[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 34(2):113-127.
- [10]Yang C C, Chang S H, Hong B Z, et al. Innovative PCDD/F-containing gas stream generating system applied in catalytic decomposition of gaseous dioxins over $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2\text{-based catalysts}$ [J]. Chemosphere, 2008, 73(6):890-895.
- [11]Weber R, Sakurai T, Hagenmaier H. Low temperature decomposition of PCDD/PCDF, chlorobenzenes and PAHs by $\text{TiO}_2\text{-based V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 20(4):249-256.
- [12]Xu Z, Deng S, Yang Y, et al. Catalytic destruction of pentachlorobenzene in simulated flue gas by a $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst[J]. Chemosphere, 2012, 87(9):1032-1038.
- [13]Lichtenberger J, Amiridis M D. Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2004, 223(2): 296-308.
- [14]Wang J, Wang X, Liu X, et al. Kinetics and mechanism study on catalytic oxidation of chlorobenzene over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 402:1-9.
- [15]Lee J E, Jurng J. Catalytic conversions of polychlorinated benzenes and dioxins with low-chlorine using $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ [J]. Catalysis Letters, 2008, 120(3):294-298.
- [16]Wang J, Wang X, Liu X, et al. Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts: The effects of chlorine substituents[J]. Catalysis Today, 2015, 241(Part A):92-99.

- [17]Albonetti S, Baldi G, Barzanti A, et al. Chlorinated organics total oxidation over V_2O_5/TiO_2 catalysts prepared by polyol-mediated synthesis[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 325(2):309–315.
- [18]Debecker D P, Bouchmella K, Delaigle R, et al. One-step non-hydrolytic sol-gel preparation of efficient $V_2O_5-TiO_2$ catalysts for VOC total oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 94(1–2):38–45.
- [19]Wang H C, Chang S H, Hung P C, et al. Synergistic effect of transition metal oxides and ozone on PCDD/F destruction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2–3):1452–1459.
- [20]Ji S S, Li X D, Ren Y, et al. Ozone-enhanced oxidation of PCDD/Fs over $V_2O_5-TiO_2$ -based catalyst[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(3):265–272.
- [21]Wang H C, Chang S H, Hung P C, et al. Catalytic oxidation of gaseous PCDD/Fs with ozone over iron oxide catalysts[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(2):388–397.
- [22]Bertinchamps F, Treinen M, Blangenois N, et al. Positive effect of NO_x on the performances of VO_x/TiO_2 -based catalysts in the total oxidation abatement of chlorobenzene[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 230(2):493–498.
- [23]沈伯雄,施建伟,杨婷婷,等. 选择性催化还原脱氮催化剂的再生及其应用评述[J]. *化工进展*, 2008, 27: 64–67.
- [24]Liljelind P, Unsworth J, Maaskant O, et al. Removal of dioxins and related aromatic hydrocarbons from flue gas streams by adsorption and catalytic destruction[J]. *Chemosphere*, 2001, 42(5–7):615–623.
- [25]陈宋璇,黎小保. 生活垃圾焚烧发电中二噁英控制技术进展[J]. *环境科学与管理*, 2012, 37(5): 89–93.
- [26]孙 宏. 生活垃圾焚烧发电工程中二恶英的生成及控制技术探讨[J]. *城市垃圾处理技术*, 2012 (1): 18–21.
- [27]Weber R, Plinke M, Xu Z, et al. Destruction efficiency of catalytic filters for polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans in laboratory test and field operation—insight into destruction and adsorption behavior of semivolatile compounds[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 31(3):195–207.
- [28]Tian B, Huang J, Wang B, et al. Emission characterization of unintentionally produced persistent organic pollutants from iron ore sintering process in China[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(4):409–415.
- [29]田 波,黄 俊,邓述波,等. 烟气中二噁英的催化降解[J]. *化学进展*, 2010, 22(09): 1836–1843.
- [30]中国科学院上海高等研究院分析测试中心. 中国科学院上海高等研究院分析测试中心检测报告[1407001201][R]. 上海: 中国科学院上海高等研究院分析测试中心, 2014.
- [31]中国科学院上海高等研究院分析测试中心. 中国科学院上海高等研究院分析测试中心检测报告[1407001202][R]. 上海: 中国科学院上海高等研究院分析测试中心, 2014.
- [32]南昌市环境监测站. 南昌市环境监测站检测报告[洪环监(2014-ST-058-Z)][R]. 南昌:南昌市环境监测站, 2014.
- [33]最高人民法院, 最高人民检察院. 关于办理环境污染刑事案件适用法律若干问题的解释[EB/OL]. [2013–06–19]. http://www.spp.gov.cn/flfg/sfjs/201306/t20130619_59706.shtml.
- [34]原国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB 18485—2014 生活垃圾焚烧污染控制标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [35]环境保护部. 地方环境保护标准备案登记表[EB/OL]. [2015–12–08]. http://kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/dfhjhbzbzba/201512/t20151208_318662.htm.
- [36]中国城乡建设统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2013.
- [37]环境保护部. 2014年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报[EB/OL]. [2015–01–01]. <http://www.mep.gov.cn/zhxx/hjyw/201501/W020150105385226796983.pdf>.
- [38]清华大学环境质量检测中心. 清华大学环境质量检测中心持久性有机污染物检测报告[CEQT-BG(P)–20150006][R]. 北京: 清华大学环境质量检测中心, 2015.
- [39]潘雪君,杨国华,黄 三,等. 焚烧烟气中二噁英类控制技术研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(7): 122–125.
- [40]吴昌敏,盛守祥,陆 勇,等. 一种催化降解二恶英的系统[P]. 中国专利: 203108437 U, 2013–08–07.
- [41]Chang M B, Chi K H, Chang-Chien G P. Evaluation of PCDD/F congener distributions in MWI flue gas treated with SCR catalysts[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(11):1457–1467.

(上接第106页)

(6) 在 NO_x 浓度约为 $17\ 500\ mg/m^3$, 其中 $\theta\ NO_2/\theta\ NO_x$ 为60%, 气速 $0.2\ m/s$, 液气比 $20\ L/m^3$, 亚氯酸钠溶液浓度为 $1\ mol/L$ 、pH为2, 碳酸钠溶液的浓度为 $1\ mol/L$ 、pH为12, 填料层高度为 $600\ mm$, 温度为 $40\ ^\circ C$ 的实验条件下, 所取得的最佳脱硝效果在85%。

参考文献

- [1]董燕敏. 硝基甲烷的应用与制备[J]. *浙江化工*, 2003, 34(05):12–15.
- [2]高大彬. 硝基甲烷的制备研究[J]. *辽宁化工*, 1996(05):40–41.
- [3]中华人民共和国环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. GB 31573—

- 2015无机化学工业污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [4]贺友林, 侯志忠, 王立明, 等. 亚硝酸盐生产硝基甲烷反应原理和尾气治理探讨[J]. *化工设计*, 2002, 12(04):38–40.
- [5]王 莉, 吴忠标. 湿法脱硝技术在燃煤烟气净化中的应用与研究进展[J]. *安全与环境学报*, 2010, 10(03):73–77.
- [6]Deshwal B R, Lee S H, Jung J H, et al. Study on the removal of NO_x from simulated flue gas using acidic $NaClO_2$ solution[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(1):33–38.
- [7]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.
- [8]王 伟. 尿素湿法添加高锰酸钾联合脱硫脱硝[J]. *山西化工*, 2014(01):39–41.
- [9]方 平, 岑超平, 唐志雄, 等. 尿素/ H_2O_2 溶液同时脱硫脱硝机理研究[J]. *燃料化学学报*, 2012(01):111–118.
- [10]鲍静静, 王健行, 刘 杭, 等. 基于尿素/ $NaClO_2$ 溶液湿法烟气同时脱硫脱硝的研究[J]. *动力工程学报*, 2014, 34(12):959–965.