

生活垃圾焚烧全过程二噁英防治技术研究进展

马永怡^{1,2}, 李倩倩^{1,2}, 孙博华^{1,2}, 孟晶^{1,2}, 史斌^{1,2}, 孙阳昭^{3,*}, 苏贵金^{1,2,*}

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 生态环境部对外合作与交流中心, 北京 100035)

摘要: 生活垃圾焚烧二噁英防治对固体废物无害化处理起到至关重要的作用。系统总结了生活垃圾焚烧过程中二噁英的生成机理, 并明确氯源、碳源、金属、氧气和温度等是关键影响因素。聚焦源头垃圾配伍调质、焚烧过程污染控制和烟气飞灰末端治理三个阶段, 重点阐述了二噁英减排技术及其原理, 提出了生活垃圾焚烧全过程二噁英防治策略。通过入炉垃圾筛分与工业固废掺烧, 可以减少氯源和金属的含量, 并提高其热值, 从源头减少二噁英的生成。通过优化“3T+E”(焚烧温度、停留时间、湍流强度和过量空气) 焚烧条件, 可以减少不完全燃烧产物的生成。通过使用阻滞剂钝化活性金属、消耗氯源和抑制前驱体合成以实现二噁英生成过程的控制。活性炭吸附技术可以有效减少烟气中的二噁英含量, 而催化降解技术不仅能彻底破坏二噁英结构, 还可以实现多污染物的协同治理。另外, 热处理技术可以高效去除飞灰中的二噁英。对于上述控制技术, 系统总结其优缺点和技术成熟度, 并提出了当前的研究挑战和未来的研究方向, 为焚烧过程中二噁英控制技术的发展和产业化应用提供参考。

关键词: 生活垃圾焚烧; 二噁英防治; 生成机理; 全过程控制; 烟气治理

中图分类号: X705

文献标识码: A

Research progress on dioxin prevention and control technology in the entire process of domestic waste incineration

MA Yongyi^{1,2}, LI Qianqian^{1,2}, SUN Bohua^{1,2}, MENG Jing^{1,2},
SHI Bin^{1,2}, SUN Yangzhao^{3,*}, SU Guijin^{1,2,*}

(1. *Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;*
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;* 3. *Foreign Environmental
Cooperation Center, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100035, China*)

Abstract: Preventing dioxin formation during domestic waste incineration is crucial for the safe disposal of solid waste. This paper systematically summarizes the generation mechanism of dioxins during waste incineration, identifying chlorine sources, carbon sources, metals, oxygen, and temperature as key influencing factors. Focusing on three stages: Source waste blending and conditioning, combustion process pollution control, and end-of-pipe treatment of flue gas and fly ash, this paper elaborates on dioxin emission reduction technologies and their principles, proposing a comprehensive dioxin prevention strategy for the entire waste incineration process. By screening incoming waste and co-combustion selected industrial solid waste, the content of chlorine sources and metals can be reduced, while improving calorific value, thus reducing dioxin formation at the source. Optimizing "3T+E" (temperature, time, turbulence, and excess-air) combustion conditions can minimize the generation of incomplete combustion products. The use of inhibitors can control dioxin formation by passivating ac-

收稿日期: 2024-05-29

修回日期: 2024-07-08

DOI: 10.20078/j.eep.20240801

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项资助项目(XDB0750400); 国家自然科学基金资助项目(22376210)

作者简介: 马永怡(2001—), 女, 山东济南人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染物控制。E-mail: mayongyi23@mailsucas.ac.cn

通讯作者: 孙阳昭(1971—), 男, 河北任丘人, 正高级工程师, 主要研究方向为 POPs 污染控制管理。E-mail: sun.yangzhao@fecomee.org.cn

苏贵金(1975—), 女, 河南濮阳人, 研究员, 主要研究方向为环境污染物控制。E-mail: gjsu@rcees.ac.cn

tive metals, consuming chlorine sources, and inhibiting precursor synthesis. Activated carbon adsorption technology effectively reduces dioxin content in flue gas. Catalytic degradation technology, on the other hand, not only completely destroys the dioxin structure, but also enables synergistic control of multiple pollutants. Additionally, thermal treatment technology can efficiently remove dioxins from fly ash. This study systematically summarizes the advantages, disadvantages, and the maturity of the aforementioned control technologies, highlighting current research challenges and future research directions. It provides a reference for the development and industrial application of dioxin control technologies during incineration.

Keywords: Domestic waste incineration; Dioxin prevention and control; Generation mechanisms; Entire process control; Flue gas treatment

0 引言

随着我国城市化进程不断推进和社会经济持续发展,生活垃圾产量呈增长趋势^[1]。截至2022年,全国生活垃圾清运量为3.12亿t,较2017年增长了10.20%;全国现有生活垃圾焚烧厂961座,年处理能力达2.32亿t^[2],垃圾焚烧是固体废物无害化处理的重要技术之一。然而,生活垃圾焚烧产生副产物二噁英(PCDD/Fs),因其毒性、持久性、生物累积性和远距离迁移性等特性备受关注^[3-6],被列为《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》首批管控污染物。我国颁布并更新了《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB 18485—2014),将二噁英排放限值降至0.1 ng TEQ/Nm³,达到欧盟现行标准《工业排放指令》(2010/75/EU)相同水平。目前,生活垃圾焚烧正面临着二噁英防治的重要挑战。

深入理解焚烧过程二噁英生成机制对其高效防控意义重大。研究表明,二噁英生成机制可分为高温均相合成和低温异相催化合成,后者包括前驱体合成和从头合成^[7-8]。生活垃圾焚烧产生的二噁英主要存在于烟气和飞灰中,由于其高沸点和疏水性,易附着于换热器和飞灰表面并被捕获。目前,有关二噁英的研究相对分散,多集中于某一过程或技术,而将二噁英生成机制与防治技术相结合的研究较少,缺乏系统全面的二噁英防治技术路线。生活垃圾焚烧全过程包括垃圾组分调控、焚烧过程、烟气净化和飞灰收集与处置等阶段^[9]。每个阶段均是二噁英生成或排放的潜在环节。因此,生活垃圾焚烧二噁英防治需关注全过程,识别并严格控制各阶段的关键影响因素,以实现污染物高效减排。

本文基于生活垃圾焚烧过程中二噁英的生成

机制,总结影响二噁英生成的关键要素,综合考虑源头垃圾配伍调质、燃烧过程、烟气净化、飞灰处置等工艺环节,通过关键技术的优化,减少二噁英生成并促进其降解,形成生活垃圾焚烧源头减排、过程控制、末端治理的全过程二噁英防治策略,为二噁英的高效减排提供重要支撑。

1 生活垃圾焚烧中二噁英的生成机制

1.1 高温均相合成

高温均相合成主要发生在垃圾焚烧炉室的换热区,最佳温度区间为500~800℃。不完全燃烧产物在高温下氯化生成氯苯、氯酚和多氯联苯等物质,经氯苯氧基自由基形成、氧化偶联和聚合反应等步骤生成二噁英^[7,10]。此过程氯元素和氧元素必不可缺,但无需催化剂。以2-氯酚为例,其合成过程如图1(a)所示。高温下氯酚O—H键断裂或被氧自由基、氯自由基攻击形成以氧为中心的氯苯氧基自由基,该自由基可互变异构为以碳为中心的酮基形式自由基。若以氧为中心的自由基和以碳为中心的自由基偶联生成酮醚,进而在Cl·或·OH攻击下脱氯形成1-MCDD;若以碳为中心的自由基发生邻位偶联后脱羟基,则形成PCDF^[11],不同前体物质可形成多种结构的二噁英^[12]。

1.2 低温异相催化合成

低温异相催化合成指在较低温度下,过渡金属催化二噁英前驱体、碳等小分子物质合成二噁英,飞灰具有吸附作用可作为媒介。与其他过渡金属氧化物相比,二价铜氧化物显著提高了二噁英生成量。该过程根据反应物可分为前驱体合成和从头合成^[8]。

前驱体合成是指焚烧过程中氯酚(CP)、氯苯(CB)等类二噁英结构化合物在飞灰的吸附和铜

等过渡金属的催化下,通过缩合生成二噁英的途径。2003年 LOMNZCKI 等^[13]以2-氯苯酚为前驱体合成了二噁英(图1(b)):2-氯苯酚首先吸附在羟基位点形成氯酚酸酯,随后向金属阳离子(如Cu²⁺)提供电子形成以碳为中心的自由基,进一步与未吸附的2-氯酚发生脱HCl缩合反应形成PCDD,该过程符合Eley-Rideal反应机理;若两个

2-氯酚同时吸附到催化剂表面,则2个碳中心自由基耦合,脱H·后闭环脱附形成PCDF,该过程符合Langmuir-Hinshelwood反应机理。

从头合成PCDD/Fs涉及氧、氯、未燃烧的碳在活性金属作用下发生氧化、氯化等反应,窗口温度一般为200~400℃,合成路径如图1(c)所示。在燃烬阶段,碳、生物质和小分子物质(乙烯、乙炔

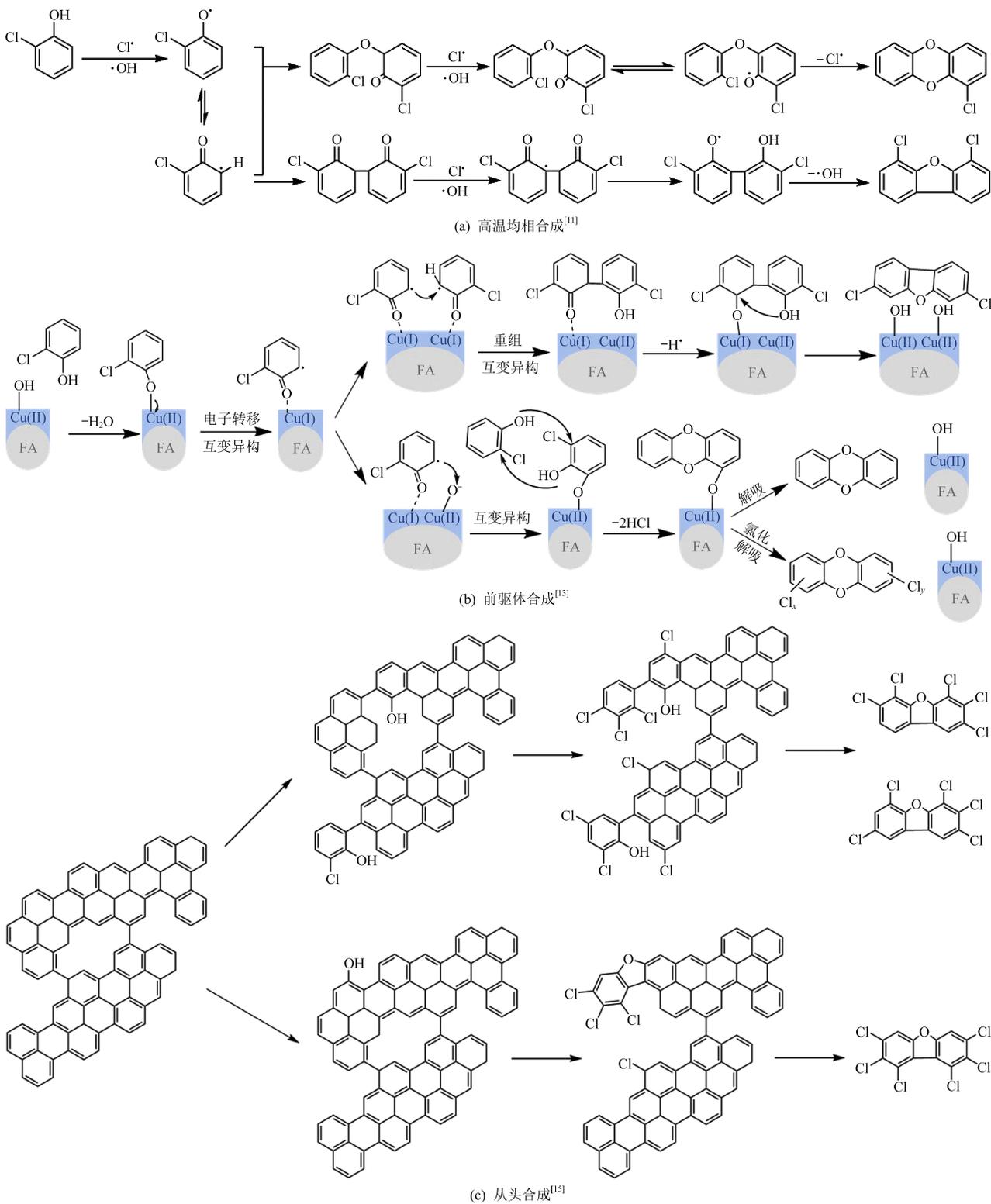


图1 二噁英生成机制

Fig. 1 Formation mechanisms of dioxin

和多环芳烃)等被飞灰吸附,在过渡金属催化下经过氯化、缩合等反应形成 PCDD/Fs^[8,14]。该过程中碳的低温气化和催化氯化起到了关键作用。

综上所述,温度、氯源、碳源、氧源和催化剂等是生活垃圾焚烧二噁英生成的重要影响因素。因此,减少生活垃圾组分中的氯源与活性金属含量、优化燃烧工艺确保充分燃烧、阻断二噁英生成路径等措施结合烟气和飞灰处理技术,可为高效防控生活垃圾焚烧全过程二噁英提供方向。

2 源头组分配伍调质技术

2.1 生活垃圾筛选

生活垃圾普遍具有含水率高、热值低等特性,不利于完全燃烧,并含有一定量的氯和金属,为二噁英生成提供了反应物。通过生活垃圾筛选与预处理,可从源头减少入炉垃圾的氯和金属含量,并提高热值。生活垃圾中的 PVC 塑料是二噁英生成的有机氯源之一。机械化学研磨和热处理能有效脱除废塑料中的氯元素^[16-17]。厨余垃圾中的 NaCl 在 800 °C 左右可分解为 Cl₂,是二噁英生成的活性氯源^[18]。研究表明,单独处理厨余垃圾使垃圾湿基热值从 5 068 kJ/kg 升至 5 500 kJ/kg,二噁英排放量减少 75.63%^[19]。废弃电器中含有大量

金属,通过浮选或磁选等可将其从垃圾中有效分离。生活垃圾的源头组分配伍可显著降低入炉垃圾含氯量、金属含量,提升热值,有效抑制二噁英生成^[19],降低二噁英的排放^[20]。LIU 等^[21]利用双向长短期记忆网络等模型,预测通过垃圾筛选可实现 2030 年比 2020 年减排 7.49%~13.07%二噁英。

2.2 一般工业固体废物掺烧

一般工业固废(如市政污泥、纺织废物等)与生活垃圾掺烧能提高生活垃圾热值并改变其组分比例,进而影响不完全燃烧产物和二噁英的生成^[22]。研究表明,不同类型、比例工业固废与生活垃圾掺烧对二噁英生成的影响各异(表 1)。市政污泥作为应用最广的掺烧工业固废,通过提高硫、氯元素质量比,可减少掺烧烟气中 PCDD/Fs 浓度^[23],但空气湿度、掺烧比例等会不同程度影响掺烧效果。一定比例的纺织固废和食品工业废物掺烧有助于降低烟气中 PCDD/Fs 浓度,这是由于热值增大使生活垃圾燃烧更充分,但存在较大比例二噁英沉降到飞灰中的可能^[24]。主成分为废印刷电路板的电子废物低位热值(10 018 kJ/kg)为城市生活垃圾(4 062 kJ/kg)的 2 倍以上,但电子废物中 Cu 等金属和氯含量较高,掺烧后反而使 PCDD/Fs 浓度升高^[25]。

表 1 中试条件下不同固体废物掺烧生活垃圾的二噁英浓度

Table 1 Dioxins concentrations of different solid waste co-combustion under pilot scale test

一般工业固体废物种类	掺烧比例/%	掺烧前烟气二噁英浓度	掺烧后烟气二噁英浓度	掺烧前后烟气二噁英浓度变化	参考文献
市政污泥 (湿季,平均相对湿度 84%)	5	0.009 0 ng TEQ/m ³	0.009 0 ng TEQ/m ³	-	[23]
	10		0.011 0 ng TEQ/m ³	↑	
	15		0.030 0 ng TEQ/m ³	↑	
市政污泥 (干季,平均相对湿度 73%)	5	0.024 0 ng TEQ/m ³	0.012 0 ng TEQ/m ³	↓	[26]
	10		0.048 0 ng TEQ/m ³	↑	
	15		0.019 0 ng TEQ/m ³	↓	
市政污泥	15	0.008 7 ng TEQ/m ³	0.004 7 ng TEQ/m ³	↓	[26]
纺织废物	20	1.860 0 ng/Nm ³	0.890 0 ng/Nm ³	↓	[24]
食品废物	20		1.150 0 ng/Nm ³	↓	
电子废物	15	16.300 0~48.900 0 ng/Nm ³	(411.690 0±86.960 0) ng/Nm ³	↑	[25]

生活垃圾组分配伍调质对于源头控制二噁英至关重要。国内垃圾分类筛选起步较晚^[27],工业固废掺烧类型和比例对二噁英生成的影响及机制也有待探究。生活垃圾筛选与一般工业固废掺烧过程中前处理、运输等费用均会增加处理成本,但垃圾热值的提高、干化污泥中的熟石灰中和烟气中酸性气体^[28]等均会在一定程度减少焚烧过程

中的污染物生成,进而减轻后续工艺对污染物的处置压力。因此,生活垃圾组分配伍调质成本还需根据实际情况核算。

3 焚烧过程控制技术

3.1 焚烧条件控制

通过设置适当的焚烧条件以实现生活垃圾的

充分燃烧,是减少不完全燃烧产物生成二噁英的重要方法之一。目前,“3T+E”已成为焚烧工业中广泛应用的控制原则,它强调4个关键参数^[29-30]:一是炉膛内焚烧温度(Temperature) $\geq 850\text{ }^{\circ}\text{C}$;二是高温段烟气停留时间(Time),一般 $\geq 2\text{ s}$;三是燃烧过程中适当的湍流强度(Turbulence),以提高混合和传热效率;四是过量的空气(Excess-Air),以支撑污染物完全燃烧,同时需避免因氧气过剩导致的二次污染。ZHANG等^[31]发现,提高焚烧温度和延长停留时间对抑制二噁英生成效果显著,在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下将烟气停留时间从 124 ms 延长至 241 ms ,可使二噁英毒性当量浓度(TEQ)从 0.162 ng 降至 0.075 ng ;温度升至 $1\text{ }000\text{ }^{\circ}\text{C}$,二噁英总TEQ进一步下降,但过高的温度会导致 NO_x 含量升高。故保持适当的焚烧温度和停留时间不仅有助于减少二噁英生成,也有利于控制烟气中的 NO_x 含量。此外,XIONG等^[32]在线监测结果显示,10%以上的氧含量能有效减少二噁英的生成,但随着进氧浓度的增加,气相中的多氯联苯等在 $500\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 富氧条件下迅速转化为二噁英^[33]。因此,通过合理控制焚烧条件,特别是温度、停留时间和氧气量,可显著降低二噁英的生成与排放,同时减少烟气中的 NO_x 含量。

3.2 二噁英生成阻滞剂

焚烧过程喷洒阻滞剂能在燃烧阶段有效抑制二噁英生成,根据其活性成分主要分为3类:含硫、氮阻滞剂,含磷阻滞剂,碱性阻滞剂。

3.2.1 含硫、氮阻滞剂

含硫、氮阻滞剂应用较为广泛,包括硫代硫酸钠、尿素、乙醇胺、硫脲等^[34]。阻滞机理可分两方面:1)钝化活性金属,含硫化合物可与铜、铁等形成金属硫酸盐,含氮化合物则形成金属有机氮络合物,钝化金属催化位点;2)减少活性氯,含硫、氮化合物在高温下释放 SO_2 、 NH_3 等还原性气体,将 Cl_2 转化为活性较低的 HCl ,阻止燃烬阶段二噁英前驱物的氯化反应。硫和氮共存时阻滞剂抑制效果更优异,成为近年来的研发热点^[35-36]。CHEN等^[34]向2个 20 t/h 规模的生活垃圾焚烧锅炉喷洒硫脲,发现烟气中 PCDD/Fs 生成量和 TEQ 值分别降低 78.2% 、 83.0% 和 77.7% 、 85.6% ,飞灰中 PCDD/Fs 浓度也显著降低。然而,REN等^[37]指出硫脲会在高温下分解释放大量氨气,存在氨逃逸风险。相比之下,硫氰酸钠由于 SCN^- 不易分解,稳定性较高,同时 SCN^- 还能诱导 CuCl_2 还原为

CuCl ,抑制 CuCl_2 介导生成氯代芳烃,使其阻滞效果优于硫脲。

含硫、氮抑制剂发展较为成熟且效果显著,但在焚烧过程中可能生成 SO_2 和 NO_x ,为后续尾气处理带来负担,同时 SO_2 具有低温腐蚀锅炉风险。

3.2.2 含磷阻滞剂

含磷化合物对过渡金属有较强的钝化能力,可将 CuCl_2 转化为 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 从而使金属失去催化活性^[38],具有成为新型阻滞剂的潜力。常用含磷阻滞剂有磷酸氢二铵、磷酸氢钙、磷酸二氢钾等,不同阳离子对含磷阻滞剂的效果影响各异。由于含氮磷化合物的分解产物 NH_3 可与 Cl_2 反应,因此其阻滞效果最佳,钙磷、钾磷阻滞剂效果依次降低,钾磷阻滞剂甚至会促进 PCDD/Fs 生成,这是由于焚烧过程产生的 KCl 能重新活化铜并充当氯源^[39-40]。LU等^[40]在模拟燃烬阶段实验中添加 8% (质量分数)磷酸二氢胺,发现添加阻滞剂使飞灰表面碳氧键增多,碳氧化增强,促进 Cu^{2+} 向 Cu 转化,同时生成的 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 阻碍了铜的催化作用,对 PCDD/Fs 和 TEQ 抑制率分别为 98.2% 和 96.7% 。XIE等^[41]发现 1% (质量分数)磷酸氢二铵添加量对 TEQ 的抑制率达 98.8% ,且成本仅为硫脲的 32.3% 。

此外,含磷阻滞剂可减少焚烧过程中二次污染物的产生,克服了含硫阻滞剂引起的锅炉腐蚀等问题,显著降低了二噁英防治成本。然而目前含磷阻滞剂大多停留在实验室阶段,其在工程应用中的效果和机理尚需进一步研究。

3.2.3 碱性阻滞剂

碱性阻滞剂一般指碱金属氧化物和氢氧化物(如 NaOH 、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$),其作用机理为1)通过酸碱反应中和 Cl_2 、 HCl ,阻断芳香环的氯化反应;2)将 CuCl_2 转化为低活性的 CuO ;3)抑制二噁英前驱体合成。WANG等^[42]发现在 $250\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,添加 10% CaO 对 PCDD/Fs 生成抑制率达 95% ,减小粒径可减少 CaO 用量。 CaO 能多方面发挥作用:吸收氯源,促进有机氯向无机氯转化,抑制 $\text{C}-\text{Cl}$ 形成;抑制不饱和芳香烃合成;将 CuCl_2 转化为 CuO 和 Cu_2O 使催化剂失活;与水蒸气反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸收 CO_2 竞争碳源。同时, CaO 可介导 H_2O 中羟基替代苯环上的氯,促进脱氯反应。HE等^[43]向 80 t/d 焚烧炉中投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,结果显示,烟气中 PCDD/Fs 浓度和 TEQ 分别下降了 27.1% 和 54.1% ,在氯

源控制和前驱体合成抑制方面表现良好。碱性阻滞剂一般无毒、不挥发、成本低,具有较大的工业应用潜力。含钙阻滞剂在焚烧过程中还能协同去除 SO₂ 等酸性气体^[44],但会导致焚烧颗粒物增加,为后续处理带来一定压力。含钙阻滞剂协同去除二噁英和 SO₂ 机理、阻滞剂的回收与再生等方面仍是未来研究的重点。

综上所述,二噁英阻滞剂的作用机理可概括

表 2 3 种阻滞剂作用机理与优劣

Table 2 Mechanisms, advantages, and disadvantages of the three inhibitors

类型	作用机理	优势	不足
含硫、氮阻滞剂	钝化活性金属; SO ₂ 、NH ₃ 还原 Cl ₂	发展成熟,效果显著,已在工业中广泛使用	引入 SO ₂ 、NO _x 等污染物;SO ₂ 可造成焚烧炉腐蚀
含磷阻滞剂	钝化活性金属	成本较低;减少二次污染,无腐蚀作用	含钾等元素可能造成二噁英浓度升高
碱性阻滞剂	中和 Cl ₂ 、CO ₂ 、HCl; 将 CuCl ₂ 转化为低活性 CuO; 抑制二噁英前驱体合成	无毒、不挥发、成本低、无副产物;可协同去除 SO ₂ 等酸性气体	导致焚烧颗粒物增加,不利于后续处理

4 焚烧末端二噁英治理技术

4.1 活性炭吸附

活性炭吸附(ACI)是工业应用最为广泛的烟气二噁英治理技术,比表面积、孔隙体积和结构是决定其吸附效率的关键因素。介孔丰富的活性炭具有更高的二噁英去除效率,活化后的商业活性炭对二噁英吸附量可达 709.1 mg/g^[46]。LUO 等^[47]开发了双袋式除尘器+ACI 技术,分别在 2 个袋式除尘器入口处喷射活性炭与小苏打,烟气中二噁英浓度降至 0.011 ng TEQ/Nm³,去除率达 98.0%。然而,ACI 仅将二噁英转移到固相,并未实现降解^[48]。根据《国家危险废物名录(2021 年版)》,吸附后的活性炭被列为危险废物,需要进一步无害化处置。

4.2 催化氧化技术

烟气二噁英的催化氧化技术是近年来的研究热点,催化剂能在特定温度下将二噁英完全降解为水、CO₂ 等产物,一般遵循 Mars-Van Krevelen 机理^[49],涉及化学吸附、C—Cl 断裂、氧化反应、产物脱附等过程。增强催化剂氧化还原性和酸性对于提高催化效率尤为重要^[50]。催化氧化技术常置于除尘器之后,需对低温烟气进行二次升温以适应催化反应。因此,调控催化剂氧化还原性和酸性以提高其低温活性是研究的关键。目前催化剂研究多处于实验室阶段,常见的二噁英催化剂种

为 3 个方面:1) 钝化活性金属;2) 与 Cl₂、HCl 反应,消耗氯源;3) 抑制二噁英前驱体合成。不同类别的阻滞剂具有特定的机理和相应的优势与局限(表 2)。阻滞剂的加入能够减轻末端二噁英处理的负荷与成本,如尿素阻滞剂喷入技术的总成本比末端活性炭吸附技术低 41.0%^[45]。未来可结合单一组分的特点开发复合阻滞剂,实现焚烧过程二噁英生成的高效阻滞。

类主要有过渡金属氧化物、贵金属、TiO₂、Al₂O₃ 等是常用载体^[51]。

4.2.1 过渡金属氧化物催化剂

过渡金属氧化物催化剂包括钒基、锰基、铈基、钴基、铁基等,其中钒基、锰基、铈基是研究和应用较多的 3 类催化剂。

V₂O₅/TiO₂ 是已商业化的一类催化剂,V 在载体表面高度分散并与氧气充分接触,增加了高价钒 V⁵⁺、表面氧空位和晶格氧含量,进而对气相 PCDD/Fs 具有较高的去除效率^[52]。MA 等^[53]将 V₂O₅/TiO₂ 应用于城市垃圾焚烧炉的烟气净化,发现在 200 °C 时 PCDD/Fs 去除率达 94.59%,且随温度升高去除率增大。V₂O₅/TiO₂ 在催化降解 1,2-二氯苯模型化合物时具有较高的 CO₂/CO (77.6%)、HCl (63.7%) 选择性,但使用三年后 HCl 选择性大幅下降。这是由于烟气中 S、重金属和碳等物质覆盖活性位点,阻碍了 V 的价态循环,导致催化剂中毒^[54]。LAI 等^[55]通过 Mo 掺杂制备 V₂O₅-MoO₃/TiO₂,使 HSO₄⁻ 更易转化为 SO₃ 和 H₂O,减轻了 SO₂ 的不利影响,且 Mo⁶⁺ 增强了催化剂氧化还原能力,使其在实验室和 720 t/d 焚烧炉中对 PCDD/Fs 的去除率分别为 88.5% 和 81.7%,效果显著。通过掺杂其他活性助剂以提高表面 V⁵⁺ 含量并防止催化剂中毒,是提升钒基催化剂商业应用价值的重要方法。

锰氧化物因 Mn⁴⁺/Mn³⁺ 循环、丰富的表面氧空

位和优异的低温活性常被用于催化领域。晶型结构、元素掺杂、物相组成等均会影响其催化活性。本研究团队前期合成了 α -、 β -和 δ - MnO_2 3 种不同晶型催化剂降解 1,2,4-三氯苯,发现具有二维层状结构的 δ - MnO_2 拥有最丰富的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 活性氧物种,在 300 °C 下表现出最佳的催化活性^[56]。CHEN 等^[57] 利用 Pt、Mo 修饰 MnO_2 纳米棒,发现 Pt 有利于产生氧空位但氯代副产物增多,Pt 和 Mo 可协同提升 MnO_2 催化活性、HCl 选择性和耐久性,在 300 °C 时运行 30 h 仍未失活。 MnCo_2O_4 尖晶石结构中,Co 诱导 Mn^{2+} 转化至 Mn^{3+} 或 Mn^{4+} ,提升了催化剂孔隙体积、氧空位和 Lewis 酸性位点,180 °C 下 CB 转化率超过 90%^[58]。LYU 等^[59] 发现,一定潮湿条件下 MnO_2 显示出更好的 CB 催化性能,可完全抑制 Cl_2 和多氯副产物生成,这源于水蒸气促进 C—Cl 断裂,抑制氯化反应,并提供了更多活性羟基,然而水与 CB 之间存在活性位点竞争吸附,湿度过高会导致催化剂活性下降。锰基催化剂在保持优异的低温活性的同时,还需进一步提高耐水性和稳定性。

铈氧化物具有良好的储氧能力和氧化还原能力($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$),但易发生氯中毒,金属掺杂和表面酸化处理可有效提升其抗氯中毒能力^[60]。GU 等^[61] 制备了 $\text{Pt}-x\text{W}/\text{CeO}_2$,通过引入 $\text{W}-\text{O}-\text{Ce}$ 和 $\text{Pt}-\text{O}-\text{Ce}$ 键,既保持了 O^{2-} 和 O^- 稳定,又增加了表面酸位点,显著提高了抗氯性能。此外,磷酸刻蚀 $\text{MnO}_2-\text{CeO}_2$ 使表面 Brønsted 酸位增多,抑制电子向 Cl 转移,能减少多氯物沉积^[62]。本团队前期研究发现,适量 Mn 掺杂可促进 $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ 循环,调节催化剂氧化还原能力和酸性,从而促进 Cl 从 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 位点快速脱除, $\text{Ce}_{0.02}\text{Mn}_{0.16}\text{TiO}_x$ 在 250 °C 下对 CB 降解效率可达 96.3%,但当引入 5% 水时降解效率轻微下降^[63]。铈基催化剂抗氯中毒和抗水干扰能力的提升是未来重点关注的研究方向。

4.2.2 贵金属催化剂

相比过渡金属氧化物催化剂,贵金属催化剂成本较高,但活性和选择性较为优异,主要包括 Pt、Pd、Ru、Rh 等。在二噁英类氯代芳烃催化降解过程中,Pd、Rh 等易受 Cl 物种攻击,导致催化剂失活,且易形成毒性较高的氯代副产物,而 Ru 作为 HCl 催化制 Cl_2 过程(Deacon 反应)的高效催化剂可有效去除催化剂表面化学吸附的氯原子^[64]。团队前期分别将 Pd、Ru、Rh 负载于 $\{001\}-\text{TiO}_2$ 用

于 CB 的催化降解,发现 Ru 在载体上高度分散,稳定的 $\text{Ru}^0 \leftrightarrow \text{Ru}^{4+}$ 循环促进了催化活性,提高了抗氯中毒性,300 °C 下 CO_2 选择性在 1 000 min 内均能稳定保持在 90% 以上,且产生氯代副产物较少^[63]。ZHAO 等^[65] 将 Ru 分散在 TiSn_{x-1} 表面形成 $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ti}$ 和 $\text{Ru}-\text{O}-\text{Sn}$,提高了表面活性氧含量,该过程也存在 $\text{Ru}^0 \leftrightarrow \text{Ru}^{4+}$ 循环,使 CB 降解的 T_{90} 从 492 °C 下降至 330 °C,同时发生 Deacon 反应促进了 Cl 物质脱附,增强了催化剂稳定性。降低成本、提高稳定性、增强抗氯中毒性依旧是贵金属催化剂实现工业应用亟须解决的关键问题。

4.3 SCR 技术协同处置二噁英和 NO_x

二噁英的催化氧化效果与催化剂的氧化还原能力和酸性息息相关。 NH_3 -SCR 反应存在 E-R 和 L-H 机制,即吸附在催化剂酸性位点的 NH_3 直接与气态 NO 反应,或与 NO 在氧化还原位点活化后的含氮物种反应,生成 N_2 ,同时氧化还原位点被 O_2 氧化完成循环再生^[66]。因此,氧化还原性与酸性是二噁英催化氧化与 SCR 反应的关键共性需求,为两类污染物的协同处置提供了理论可能。

二噁英催化氧化和 NH_3 -SCR 相互影响。以商用 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 为例, NO_x 和 CB 的去除可相互促进: NO 氧化为 NO_2 不仅促进 V^{4+} 向 V^{5+} 转变,且有助于氧空位恢复,加速 CB 氧化去除,同时 CB 降解过程中形成 NH_4Cl 覆盖在催化剂表面调节其氧化还原性能,显著提升了高温段 NO 转化率和 N_2 选择性。NO、 NH_3 与 CB 存在活性位点竞争吸附,导致两类反应之间呈现一定的抑制效应^[67]。SONG 等^[68] 研究发现 Ru 可在 325~400 °C 下去除 90% 以上的 NO_x 和 CB,表现出良好的协同催化活性。尽管氧化还原性的增强能促进 CB 彻底降解,但可能导致 NH_3 过氧化,不利于 SCR 反应。因此,平衡催化剂氧化还原和酸性,是实现二噁英和 NO_x 高效协同去除的重要着力点^[69]。

4.4 飞灰中二噁英处置

生活垃圾焚烧产生的二噁英 50% 以上被固定到飞灰中^[70],必须进行无害化处理。飞灰中二噁英处理技术可分为热处理技术和非热处理技术。非热处理技术包括水泥固化、光催化、生物降解等,但由于水泥固化存在污染物浸出风险、微生物处理周期长等缺点未被广泛使用。相比而言,热处理技术,包括高温热处理、微波热处理、水处理、低温热催化等,具有降解彻底、技术简单、周期短等优势,在工程实践中应用广泛^[8]。

高温热处理能在较高的温度下(>1 000 °C)分解飞灰中二噁英,但成本和能耗高。水泥窑协同处置是该技术较为成熟的工业应用之一。XIAO 等^[71]发现水泥窑协同处置飞灰生产的熟料中二噁英含量仅为 0.002 8 μg TEQ/kg,烟气、水泥窑飞灰中二噁英浓度均降低。微波加热技术具有快速均匀加热的优点,克服了传统加热耗时长等问题,在 SiC、尿素辅助下对二噁英去除率可达 98.5%^[72],但其存在设备要求高、需额外添加辅助剂等不足。水热处理技术在 300 °C 下即可通过密闭反应釜进行二噁英降解,涉及直接破坏和氯化反应^[73],但过程中产生大量废水需后续处理。低温热催化技术在降解飞灰中二噁英方面也有显著效果。TRINH 等^[74]在热解过程中添加 Pt/C 催化剂,未水洗飞灰和水洗飞灰中 PCDD 反应常数分别是原来的 5.7 倍和 10.3 倍,缩减了反应时间。与烟气催化氧化类似,开发绿色高效催化剂是该技术的重要方向。

5 生活垃圾焚烧全过程二噁英防治策略

基于焚烧过程二噁英生成机制,明晰关键影响因素,聚焦源头减排、过程控制、末端治理三个环节的处置技术,形成了生活垃圾焚烧全过程二

噁英防治技术策略(图 2)。首先通过筛选和掺烧对垃圾组分进行配伍调质,从源头减少氯源、金属并提高热值,阻断二噁英生成;随后在焚烧过程中,合理设置“3T+E”促进燃烧,并喷洒阻滞剂,通过钝化金属、抑制前驱体生成、中和 Cl₂ 等减少二噁英生成;继而在末端通过活性炭吸附和催化氧化等多种技术处置烟气中二噁英,尤其是催化氧化技术能破坏二噁英结构,彻底去除二噁英,使烟气达标排放;同时对飞灰中二噁英进行无害化处理,重点关注热处理技术,实现生活垃圾焚烧过程二噁英的全面控制。

目前针对垃圾焚烧二噁英全过程控制的研究与应用较少,仅有少量研究对烟气二噁英不同控制技术的适用性进行了评估与筛选。赵思岚等^[75]采用模糊综合评价法及层次分析法,依据二噁英去除率是否达到 90% 及应用前景等因素,筛选出双布袋活性炭吸附技术、催化滤布技术等 10 项技术或技术组合。随后对其开展了以环境、经济和技术为一级指标的综合评估,发现“硫及硫化物抑制技术+活性炭固定床反应器技术”综合得分最高,是目前垃圾焚烧烟气中二噁英最佳控制技术。未来,二噁英控制技术系统性组合的贡献度量化研究是实现其绿色高效控制的重要方向。

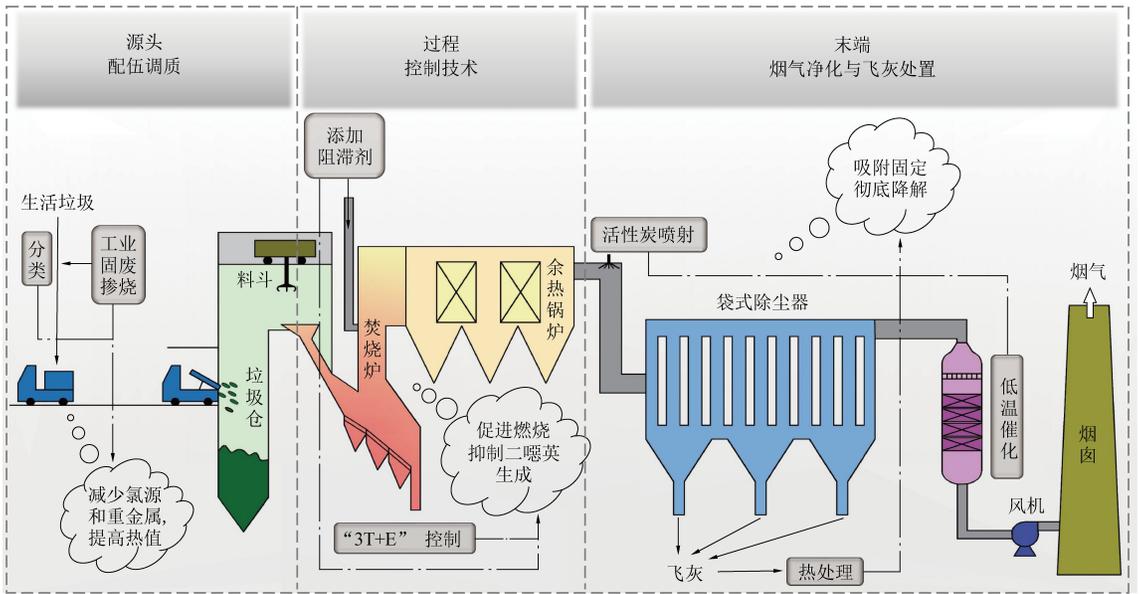


图 2 生活垃圾焚烧全过程二噁英防治技术路线

Fig. 2 Entire process prevention and control technology route of dioxins in domestic waste incineration

6 结论与展望

本文阐述了焚烧过程中二噁英的生成机理及关键影响因素,聚焦源头-过程-末端重点环节,概述了减少二噁英生成与排放的技术手段,提出了

生活垃圾焚烧全过程二噁英防治策略:(1) 焚烧前通过入炉垃圾组分配伍调质,如前端筛分及工业固废掺烧,从源头削减氯源、金属,并提高热值,减少燃烧过程中二噁英的生成。我国垃圾分类筛选起步较晚,还需进一步完善相关制度与标准,提高

普及度、自动化和智能化程度。工业固废种类与掺烧比例等因素对二噁英生成影响显著,有必要开展机理研究和工程实践,以优化掺烧对减少二噁英生成的效果。

(2) 焚烧过程中,合理的“3T+E”条件有利于生活垃圾充分燃烧,但需根据生活垃圾特质调整相关参数,确保经济与环保效益最大化。添加阻滯剂对抑制二噁英形成效果显著。传统硫、氮阻滯剂会增加烟气中 SO_2 、 NO_x 含量,同时带来锅炉腐蚀问题,含磷和碱性阻滯剂虽能有效避免该问题,但前者效果受阳离子影响,后者可能增加烟气颗粒物排放量。因此,明确阻滯机理,研制经济、绿色、高效的复合阻滯剂或者新阻滯剂,仍是未来研究的重点。

(3) 焚烧末端烟气净化和飞灰处置是防止二噁英进入环境的最终保障。ACI 技术较为成熟,但仅吸附固定二噁英,并未将其彻底去除。催化氧化技术可彻底降解烟气中二噁英,其中过渡金属氧化物和贵金属催化研究已取得一定进展,部分催化剂展现出了二噁英与 NO_x 的协同去除能力。然而,这些研究多停留在实验室阶段,催化剂的低温活性、选择性、抗氯中毒性、耐 H_2O 和 SO_2 干扰性和长期运行稳定性亟待进一步提高。合理设计催化剂以提高性能,并实现多污染物协同去除是该领域的重要研究方向。热处理技术能高效去除飞灰中的二噁英,开发成本和能耗低、无二次污染、可大规模应用的工程技术是目前治理二噁英领域面临的主要挑战。

参考文献 (References):

[1] GUO Wei, XI Beidou, HUANG Caihong, et al. Solid waste management in China: Policy and driving factors in 2004–2019 [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, 173: 105727.

[2] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 2022 年城乡建设统计年鉴 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2023: 60–63+120–123.

[3] WEN Chaojun, LIN Xiaoqing, YING Yuxuan, et al. Dioxin emission prediction from a full-scale municipal solid waste incinerator: Deep learning model in time-series input [J]. *Waste Management*, 2023, 170: 93–102.

[4] DAI Qingyuan, XU Xijin, ESKENAZI B, et al. Severe dioxin-like compound (DLC) contamination in e-waste recycling areas: An under-recognized threat to local health [J]. *Environment International*, 2020, 139: 105731.

[5] TOMAŠEK I, DAMBY D E, ANDRONICO D, et al. Assessing the biological reactivity of organic compounds on volcanic ash: Implications for human health hazard [J]. *Bulletin of Volcanology*, 2021, 83(5): 30.

[6] LI Qing, YANG Hao, HAO Ning, et al. Biodegradability analysis of dioxins through in silico methods: Model construction and mechanism analysis [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 345: 118898.

[7] ZHANG Junjie, ZHANG Shengen, LIU Bo. Degradation technologies and mechanisms of dioxins in municipal solid waste incineration fly ash: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 250: 119507.

[8] PENG Yaqi, LU Shengyong, LI Xiaodong, et al. Formation, measurement, and control of dioxins from the incineration of municipal solid wastes: Recent advances and perspectives [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(11): 13247–13267.

[9] 汤健, 夏恒, 余文, 等. 城市固废焚烧过程智能优化控制研究现状与展望 [J]. *自动化学报*, 2023, 49(10): 2019–2059.

TANG Jian, XIA Heng, YU Wen, et al. Research status and prospects of intelligent optimization control for municipal solid waste incineration process [J]. *Acta Automatica Sinica*, 2023, 49(10): 2019–2059.

[10] XUE Yang, LIU Xiaoming. Detoxification, solidification and recycling of municipal solid waste incineration fly ash: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 130349.

[11] EVANS C S, DELLINGER B. Mechanisms of dioxin formation from the high-temperature oxidation of 2-chlorophenol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(1): 122–127.

[12] SIDHU S, EDWARDS P. Role of phenoxy radicals in PCDD/F formation [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2002, 34(9): 531–541.

[13] LOMNICKI S, DELLINGER B. A detailed mechanism of the surface-mediated formation of PCDD/F from the oxidation of 2-chlorophenol on a CuO/silica surface [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107(22): 4387–4395.

[14] TUPPURAINEN K, HALONEN I, RUOKOJÄRVI P, et al. Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: A review [J]. *Chemosphere*, 1998, 36(7): 1493–1511.

[15] WEBER R, HINO F, IMAGAWA T, et al. Formation of PCDF, PCDD, PCB, and PCN in *de novo* synthesis from PAH: Mechanistic aspects and correlation to fluidized bed incinerators [J]. *Chemosphere*, 2001, 44(6): 1429–1438.

[16] LU Lihui, LI Weiming, CHENG Ying, et al. Chemical recycling technologies for PVC waste and PVC-containing plastic waste: A review [J]. *Waste Management*, 2023, 166: 245–258.

[17] SHEN Yafei, ZHAO Rong, WANG Junfeng, et al. Waste-to-energy: Dehalogenation of plastic-containing wastes [J]. *Waste Management*, 2016, 49: 287–303.

[18] ZHOU Song, LIU Cheng, ZHANG Lian. Critical review on the chemical reaction pathways underpinning the primary decomposition behavior of chlorine-bearing compounds under simulated

- municipal solid waste incineration conditions [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(1): 1–15.
- [19] WANG Pengju, XIE Feng, YAN Feng, et al. Long-term implications of municipal solid waste (MSW) classification on emissions of PCDD/Fs and other pollutants: Five-year field study in a full-scale MSW incinerator in Southern China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 440: 140848.
- [20] ZHAO Fengbin, BIAN Rongxing, ZHANG Tingxue, et al. Characteristics of polychlorinated dibenzodioxins/dibenzofurans from a full-scale municipal solid waste (MSW) incinerator in China by MSW classification [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 161: 50–57.
- [21] LIU Bingchun, HAN Zhaoyang, LIANG Xiaoqin. Dioxin emissions from municipal solid waste incineration in the context of waste classification policy [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2023, 14(8): 101842.
- [22] 戴勇, 余婷. 某生活垃圾焚烧厂掺烧一般工业有机固废烟气净化的应用 [J]. *机电工程技术*, 2021, 50(4): 238–242.
- DAI Yong, YU Ting. Application of co-processing general industrial organic solid waste flue gas purification in a municipal waste incineration plant [J]. *Mechanical & Electrical Engineering Technology*, 2021, 50(4): 238–242.
- [23] 吕家扬, 林颖, 蔡凤珊, 等. 市政污泥与生活垃圾协同焚烧的二噁英排放特征及毒性当量平衡 [J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 52(5): 31–40.
- LYU Jiayang, LIN Ying, CAI Fengshan, et al. PCDD/Fs emission and toxic equivalent balance of municipal sewage sludge cocombustion in a solid waste incinerator [J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2020, 52(5): 31–40.
- [24] YING Yuxuan, MA Yunfeng, WANG Xiaoxiao, et al. Emission, partition, and formation pathway of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans during co-disposal of industrial waste with municipal solid waste [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(1): 109242.
- [25] LIN Xiaoqing, YING Yuxuan, WANG Xiaoxiao, et al. Inventory of PCDD/Fs and fly ash characteristics during the e-waste and municipal solid waste co-incineration process [J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(10): 7302–7313.
- [26] 陈兆林, 温俊明, 刘朝阳, 等. 市政污泥与生活垃圾混烧技术验证 [J]. *环境工程学报*, 2014, 8(1): 324–328.
- CHEN Zhaolin, WEN Junming, LIU Chaoyang, et al. Validity study on co-incineration of municipal sewage sludge and municipal solid waste [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(1): 324–328.
- [27] 胡滨, 许向勇, 邵建强, 等. 我国生活垃圾分类现状及改进对策研究 [J]. *中国资源综合利用*, 2023, 41(10): 120–122.
- HU Bin, XU Xiangyong, SHAO Jianqiang, et al. Research on the current situation and improvement measures of domestic waste classification in China [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2023, 41(10): 120–122.
- [28] 马津麟, 张蒙雨. 生活垃圾焚烧厂协同处置污泥的技术研究 [J]. *科技与创新*, 2023(9): 14–15+19.
- [29] 中华人民共和国环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 生活垃圾焚烧污染控制标准: GB 18485—2014 [S].
- [30] 中华人民共和国生态环境部. 排污许可证申请与核发技术规范 生活垃圾焚烧: HJ 1039—2019 [S].
- [31] ZHANG Ruizhi, LUO Yonghao, YIN Renhao. Experimental study on dioxin formation in an MSW gasification-combustion process: An attempt for the simultaneous control of dioxins and nitrogen oxides [J]. *Waste Management*, 2018, 82: 292–301.
- [32] XIONG Shijian, SHANG Fanjie, CHEN Ken, et al. Stable and effective online monitoring and feedback control of PCDD/F during municipal waste incineration [J]. *Molecules*, 2021, 26(14): 4290.
- [33] MA Chen, LI Bo, CHEN Dongmei, et al. An investigation of an oxygen-enriched combustion of municipal solid waste on flue gas emission and combustion performance at a 8MWth waste-to-energy plant [J]. *Waste Management*, 2019, 96: 47–56.
- [34] CHEN Zhiliang, LIN Xiaoqing, LU Shengyong, et al. Suppressing formation pathway of PCDD/Fs by S-N-containing compound in full-scale municipal solid waste incinerators [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 1391–1399.
- [35] GUO Xiangxin, MA Yunfeng, LIN Xiaoqing, et al. Reduction of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans by chemical inhibition and physisorption from a municipal solid waste incineration system [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(9): 11237–11247.
- [36] WANG Pengju, XIE Feng, YAN Feng, et al. Inhibitory effect and mechanism of an N-S-based inhibitor (CH₄N₂S) on PCDD/Fs in flue gas and fly ash in a full-scale municipal solid waste incinerator [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2023, 3(10): 1557–1567.
- [37] REN Meihui, ZHANG Haijun, FAN Yun, et al. Suppressing the formation of chlorinated aromatics by inhibitor sodium thiocyanate in solid waste incineration process [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 798: 149154.
- [38] WANG Sijia, HE Pinjing, LU Wentao, et al. Amino compounds as inhibitors of *de novo* synthesis of chlorobenzenes [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 23197.
- [39] WANG Peiyue, XU Shuaixi, CHEN Zhiliang, et al. Inhibition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans by phosphorus-containing compounds in model fly ash [J]. *Chemosphere*, 2020, 257: 127168.
- [40] LU Shengyong, XIANG Yifan, CHEN Zhiliang, et al. Development of phosphorus-based inhibitors for PCDD/Fs suppression [J]. *Waste Management*, 2021, 119: 82–90.
- [41] XIE Feng, WANG Pengju, SHEN Xuehua, et al. N-P-based inhibitors for PCDD/Fs suppression with model fly ash: Inhibition mechanism during *de novo* synthesis [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 110046.
- [42] WANG Xiaoxiao, LYU Jiabao, YING Yuxuan, et al. A new

- insight into the CaO-induced inhibition pathways on PCDD/F formation: Metal passivation, dechlorination and hydroxide substitution[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 885: 163782.
- [43] HE Fengyu, PENG Yaqi, WANG Fei, et al. Inhibition of PCDD/Fs in a full-scale hazardous waste incinerator by the quench tower coupled with inhibitors injection[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 314: 120261.
- [44] ZHANG Hua, LAN Dongying, LYU Fan, et al. Inhibition of chlorobenzenes formation by calcium oxide during solid waste incineration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123321.
- [45] QIAN Lixin, WANG Yifan, LIU Mingliang, et al. Performance evaluation of urea injection on the emission reduction of dioxins and furans in a commercial municipal solid waste incinerator[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 146: 577–585.
- [46] DING Xiaoxiao, CHANG Kangkai, TIAN Jie, et al. Effects of pore structures and multiple components in flue gas on the adsorption behaviors of dioxins by activated carbon[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 661: 130868.
- [47] LUO Guopeng, ZHANG Kai, PENG Yaqi, et al. Pilot study on removal characteristics of multiple pollutants by the dual baghouse filter system[J]. *Energies*, 2022, 15(10): 3728.
- [48] LI Weishi, YAN Daihai, LI Li, et al. Review of thermal treatments for the degradation of dioxins in municipal solid waste incineration fly ash: Proposing a suitable method for large-scale processing[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 875: 162565.
- [49] SU Yun, FU Kaixuan, PANG Caihong, et al. Recent advances of chlorinated volatile organic compounds' oxidation catalyzed by multiple catalysts: Reasonable adjustment of acidity and redox properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(14): 9854–9871.
- [50] LI Xinyang, CHEN Yifeng, CHEN Zhao, et al. The recent progress on gaseous chlorinated aromatics removal for environmental applications[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 296: 121364.
- [51] YING Qingji, LIU Yue, LI Haoyang, et al. A comparative study of the dichloromethane catalytic combustion over ruthenium-based catalysts: Unveiling the roles of acid types in dissociative adsorption and by-products formation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 605: 537–546.
- [52] TANG Minghui, YE Qiulin, DU Cuicui, et al. PCDD/F removal at low temperatures over vanadium-based catalyst: Insight into the superiority of mechanochemical method[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(5): 7042–7052.
- [53] MA Yunfeng, LAI Jianwen, LI Xiaodong, et al. Field study on PCDD/F decomposition over VO_x/TiO_2 catalyst under low-temperature: Mechanism and kinetics analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132222.
- [54] MA Yunfeng, LAI Jianwen, LIN Xiaoqing, et al. Implication of operation time on low-temperature catalytic oxidation of chloroaromatic organics over VO_x/TiO_2 catalysts: Deactivation mechanism analysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 372: 133477.
- [55] LAI Jianwen, MA Yunfeng, WU Jiayao, et al. Elimination of PCDD/fs over commercial honeycomb-like catalyst of $\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ at low temperature: From laboratory experiments to field study[J]. *Processes*, 2022, 10(12): 2619.
- [56] LI Qianqian, HUANG Xinchun, SU Guijin, et al. The regular/persistent free radicals and associated reaction mechanism for the degradation of 1, 2, 4-trichlorobenzene over different MnO_2 polymorphs[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(22): 13351–13360.
- [57] CHEN Gong, CAI Yuanpu, ZHANG Hao, et al. Pt and Mo co-decorated MnO_2 nanorods with superior resistance to H_2O , sintering, and HCl for catalytic oxidation of chlorobenzene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(20): 14204–14214.
- [58] KANG Dongrui, SHI Qiqi, ZHANG Chenguang, et al. Synergistic removal of NO_x and CB by Co- MnO_x catalysts in a low-temperature window[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146369.
- [59] LYU Xuelong, WU Shuaining, SHAO Siting, et al. Efficient catalytic elimination of chlorobenzene based on the water vapor-promoting effect within Mn-based catalysts: Activity enhancement and polychlorinated byproduct inhibition[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(8): 3985–3996.
- [60] CHEN Jin, WANG Chunqi, LYU Xuelong, et al. Pt/CeO₂ coated with polyoxometallate chainmail to regulate oxidation of chlorobenzene without hazardous by-products [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 441: 129925.
- [61] GU Yufeng, SHAO Shijie, SUN Wei, et al. The oxidation of chlorinated organic compounds over W-modified Pt/CeO₂ catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 380: 375–386.
- [62] ZHU Xiao, YUAN Xing, SONG Zijian, et al. A dual-balance strategy *via* phosphate modification on $\text{MnO}_2-\text{CeO}_2$ for NO_x and chlorobenzene synergistic catalytic control [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 342: 123364.
- [63] ZHOU Zhiwei, LI Qianqian, SU Guijin, et al. Catalytic degradation of chlorinated volatile organic compounds (CVOs) over Ce-Mn-Ti composite oxide catalysts[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024, 138: 326–338.
- [64] SUN Bohua, LI Qianqian, SU Guijin, et al. Insights into chlorobenzene catalytic oxidation over noble metal loading {001}- TiO_2 : The role of NaBH_4 and subnanometer Ru undergoing stable $\text{Ru}^0 \leftrightarrow \text{Ru}^{4+}$ circulation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(22): 16292–16302.
- [65] ZHAO Jian, XI Wangjia, TU Chensheng, et al. Catalytic oxidation of chlorinated VOCs over $\text{Ru}/\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}$ catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 118237.
- [66] 陈阿玲, 张登松. 氮氧化物与挥发性有机物协同催化净化进展[J]. *能源环境保护*, 2023, 37(1): 141–156.

- CHEN Ailing, ZHANG Dengsong. Study progress on the synergistic catalytic removal of nitrogen oxides and volatile organic compounds[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(1): 141-156.
- [67] KANG Dongrui, BIAN Yao, SHI Qiqi, et al. A review of synergistic catalytic removal of nitrogen oxides and chlorobenzene from waste incinerators[J]. Catalysts, 2022, 12(11): 1360.
- [68] SONG Zijian, PENG Yue, ZHAO Xiaoguang, et al. Roles of Ru on the $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst for the simultaneous purification of NO_x and chlorobenzene: A dechlorination promoter and a redox inductor[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(18): 11505-11517.
- [69] ZHAO Huaiyuan, MENG Pu, GAO Shan, et al. Recent advances in simultaneous removal of NO_x and VOCs over bifunctional catalysts *via* SCR and oxidation reaction[J]. Science of the Total Environment, 2024, 906: 167553.
- [70] 王肇嘉, 秦玉, 顾军, 等. 生活垃圾焚烧飞灰二噁英控制技术研究进展[J]. 环境工程, 2021, 39(10): 116-123.
WANG Zhaojia, QIN Yu, GU Jun, et al. Research progress of dioxin control technologies in fly ash from domestic waste incineration[J]. Environmental Engineering, 2021, 39(10): 116-123.
- [71] XIAO Haiping, RU Yu, PENG Zheng, et al. Destruction and formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans during pretreatment and co-processing of municipal solid waste incineration fly ash in a cement kiln[J]. Chemosphere, 2018, 210: 779-788.
- [72] DENG Dongyang, QIAO Junqin, LIU Mingqing, et al. Detoxification of municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash by single-mode microwave (MW) irradiation: Addition of urea on the degradation of Dioxin and mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 369: 279-289.
- [73] ZHANG Tong, YANG Yuchen, ZHOU Kai, et al. Hydrothermal oxidation degradation of dioxins in fly ash with water-washing and added Ce-Mn catalyst[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 317: 115430.
- [74] TRINH M M, CHANG M B. Catalytic pyrolysis: New approach for destruction of POPs in MWIs fly ash[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126718.
- [75] 赵思岚, 奚鹏飞, 郭凤艳, 等. 垃圾焚烧烟气中二噁英控制技术的评估与筛选[J]. 环境科学, 2020, 41(9): 3985-3992.
ZHAO Silan, XI Pengfei, GUO Fengyan, et al. Evaluation and screening of dioxin control technology in waste incineration flue gas[J]. Environmental Science, 2020, 41(9): 3985-3992.