



化工进展
Chemical Industry and Engineering Progress
ISSN 1000-6613, CN 11-1954/TQ

《化工进展》网络首发论文

题目： 燃煤烟气湿法协同脱硫脱碳技术研究进展
作者： 高凡翔，刘阳，张贵泉，秦锋，姚建涛，金辉，师进文
DOI： 10.16085/j.issn.1000-6613.2023-1945
收稿日期： 2023-11-06
网络首发日期： 2024-04-02
引用格式： 高凡翔，刘阳，张贵泉，秦锋，姚建涛，金辉，师进文. 燃煤烟气湿法协同脱硫脱碳技术研究进展[J/OL]. 化工进展.
<https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2023-1945>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

文章类型：综述与专论

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2023-1945

燃煤烟气湿法协同脱硫脱碳技术研究进展

高凡翔¹, 刘阳¹, 张贵泉², 秦锋³, 姚建涛², 金辉¹, 师进文¹

(¹西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049; ²西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710054; ³中海石油气电集团有限责任公司技术研发中心, 北京 100028)

摘要: 燃煤烟气中 SO₂ 和 CO₂ 的处理逐渐向协同脱除方向发展, 基于湿法脱硫和脱碳的组合技术因此获得了广泛关注。本文首先系统梳理了梯级(依次)脱硫脱碳技术的重点研究方向, 认为 SO₂ 的胺降解作用是该类技术面对的核心问题, 但其影响机理尚未形成统一共识。从控制排放和预防降解两个角度出发, 分析了强化脱硫技术和胺降解抑制剂对缓解 SO₂ 不利影响的作用。与梯级处理相比, 联合(同步)脱硫脱碳技术可基于单一溶剂实现循环吸收-解吸。本文总结了钙法、氨法、胺法等联合脱硫脱碳(联脱)技术的最新进展, 梳理并对比了各类吸收体系的原理和工艺设计, 其中基于氨水的联脱工艺研究最为成熟。本文还简述了两类协同脱除技术的优缺点和发展前景。最后, 本文建议, 对于梯级脱硫脱碳技术未来应重点关注 SO₂ 的胺降解机理及其在开发预防降解措施中的作用, 对于联脱技术应加强反应理论和集成工艺建模研究等。

关键词: 煤燃烧; 烟道气; 二氧化碳捕集; 脱硫; 集成

中图分类号: X511

文献标志码: A

Research progress of wet process synergistic desulfurization and decarbonization technology for coal-fired flue gas

GAO Fanxiang¹, LIU Yang¹, ZHANG Guiquan², QIN Feng³, YAO Jiantao², JIN Hui¹, SHI Jinwen¹,

(¹State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China; ²Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, Shaanxi, China; ³R&D Center, CNOOC Gas & Power Group Co., Ltd., Beijing 100028, China)

Abstract: Treatment of the SO₂ and CO₂ in coal-fired flue gas is gradually developing to remove them simultaneously, and combined technologies based on the wet process of desulfurization and decarbonization have thus gained wide attention. Firstly, this paper systematically reviewed the main research directions of the stepwise (sequential) SO₂ and CO₂ removal technology. It was found that amine degradation caused by SO₂ is the core problem for this technology, but the mechanism is still in debate. The roles of desulfurization intensification and amine degradation inhibitors in alleviating the negative effects of SO₂ were analyzed from the perspectives of emission control and degradation prevention, respectively. Compared with stepwise treatment, the simultaneous SO₂ and CO₂ removal technology can achieve cyclic absorption and desorption based on a single solvent. Therefore, the latest progress of the simultaneous SO₂ and CO₂ removal technology was then summarized, including those using calcium-based, ammonia-based, and amine-based solvents. The principles and process design of each type of

收稿日期: 2023-11-06; 修改稿日期: 2024-03-14。

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2023-YBSF-140); 西安热工研究院有限公司研究开发基金项目(TD-23-TYK01)。

第一作者: 高凡翔(2000—), 男, 硕士研究生, 研究方向为碳捕集和利用。E-mail: gfx2284217583@stu.xjtu.edu.cn。

通信作者: 师进文, 教授, 博士生导师, 研究方向为碳捕集、可再生能源转化与利用。E-mail: jinwen_shi@mail.xjtu.edu.cn。

absorption system were sorted out and compared, and the most developed one is the ammonia-based combined processes. This paper also briefly describes the advantages, disadvantages and development prospects of the two types of synergistic removal technologies. Finally, this paper suggests that future attention for the stepwise SO₂ and CO₂ removal technology should be focused on the mechanism of SO₂ caused amine degradation and its role in the development of degradation prevention measures, while for the combined removal technology, studies on reaction theory and integrated process modeling should be pursued.

Keywords: coal combustion; flue gas; CO₂ capture; desulfurization; integration

随着我国城市化和工业化进程的不断推进, 能源和电力需求快速增长, 化石燃料消耗量日益增加^[1,2]。我国化石能源结构长期以煤炭为主导, 据国家统计局相关数据, 2021年我国煤炭消费量占能源消费总量的56.0%。得益于我国过去数十年持续推进能源消费结构转型, 这一数据自2012年以来下降了12.5%^[3,4]。然而, 2022年我国煤炭消费比重罕见回升0.3%。考虑到不确定的国际局势下天然气替代煤炭进程受阻, 我国煤炭能源主体地位在未来较长时间内还很难发生变更^[5]。煤炭作为火电厂正常运行所需的重要燃料, 其燃烧过程会排放大量烟气, 烟气中伴随的 SO₂会导致设备腐蚀或形成酸雨, 而 CO₂则会间接引发全球变暖、冰川融化等自然灾害^[6,7]。因此, 脱除燃煤电厂烟气中的 SO₂和 CO₂对实现环境污染防治和应对气候变化极其重要。

燃烧后烟气净化是商业化程度最高的工业烟气处理方法。燃烧后烟气脱硫 (FGD) 技术可分为湿法、半干法和干法三大类, 其中湿法脱硫应用最为广泛, 包含有石灰石/石膏法、氧化镁法和海水洗涤法等^[8]。燃烧后烟气脱碳 (PCC) 技术主要包括吸收分离法、吸附分离法、膜分离法和低温分离法等^[9]。已有研究表明, 将基于燃烧后净化技术的脱硫系统与脱碳系统耦合以实现协同脱除极具应用前景, 且湿化学处理方法由于具有脱除效率高、适用范围广和灵活性强等优点已成为这类协同脱除技术的首选^[10-13]。目前, 针对燃煤电厂 SO₂和 CO₂的燃烧后组合捕集技术研究主要从以下两个思路展开: (1) 采用常规的梯级单独序列脱除方式, 依次进行脱硫脱碳操作, 通过开发更严格的 SO₂脱除技术或降解抑制剂来减弱脱硫装置输出烟气中 SO₂对 CO₂捕集的不利影响, 从而实现两种污染物的高效脱除^[14-17]; (2) 采用新型的联合或同步脱除方式, 通过碱性吸收剂与两种酸性气体共同反应, 实现高效且低成本的净化, 该方法早在1984年就被研究应用于天然气化工领域同时脱除 H₂S 和 CO₂, 与之相比, 对燃煤电厂烟气联合脱除 SO₂和 CO₂的研究还相对较少^[18], 行业未来工艺发展路线尚不明晰。

本文首先介绍了梯级脱硫脱碳技术及其脱碳环节面临的 SO₂影响胺降解问题, 总结了强化脱硫技术和开发降解抑制剂缓解 SO₂降解影响的原理与应用。其次, 从反应机理和工艺研究两个角度分别综述了钙法、氨法、胺法和其他类型的联合脱硫脱碳 (联脱) 技术。再次, 对比分析了两类协同脱除技术的特点和工业化前景。最后, 对燃煤烟气湿法协同脱硫脱碳技术未来的重点研究工作进行了展望。

1 烟气梯级脱硫脱碳技术

在煤电消费中, CO₂和 SO₂“同源同步”产生使协同脱硫脱碳成为可能, 但由于分离和脱除 SO₂和 CO₂的反应组分之间可能存在不良作用以及早期对同步吸收不同酸性气体的理论研究和实践经验不足, 通过一系列燃烧后分离技术分别处理 SO₂和 CO₂, 即梯级脱硫脱碳技术成为电厂实施碳捕集改造工程的首选^[19]。多数电厂系统在建设初会装设脱硫装置去除 SO₂等污染物, 但在各国落实超低排放标准前, 实际中经净化的烟气 SO₂含量高于100ppm (约285.71mg/Nm³)^[20]。考虑到基于胺的碳捕集系统对 SO₂浓度要求比目前的超低排放标准更严格, 高含量的 SO₂对下游环节胺类吸收剂的不利影响是采用梯级脱硫脱碳技术时必需被仔细评估的课题^[21]。另外, 开发强化脱硫技术或降解抑制剂以最大化减少 SO₂的不利影响对该技术的发展也是必要的。本节将围绕以上几个方面的研究展开介绍。

1.1 技术介绍

《京都议定书》签订后, 温室气体清单被纳入联合国气候治理审评工作内容, CO₂开始成为煤电行业潜在的污染防治对象^[22]。2015年, 《巴黎协定》提出的“温控2°C目标”进一步加速了煤电行业的碳减排进

程。然而，早在上世纪70年代，美国、欧洲、中国等针对 SO₂、NO_x、PM_{2.5}等传统大气污染物已形成初步的电厂排放标准，相关排放限值也随着大气环境问题趋于严重而不断收紧^[23]。因此，当碳排放成为燃煤烟气污染治理的核心问题时，硫氧化物等已基本实现超低排放。借鉴于 FGD 技术与先进脱硝技术协同的成熟经验，CO₂的商业化减排同样有必要将 PCC 技术与 FGD 技术等结合，实现减排与节能的协同效应^[24]。

在湿法梯级脱硫脱碳技术中，脱硫和脱碳单元通常按照先脱硫后脱碳的序列结合在一起形成一个级联烟气处理系统，其类型由选用的脱硫和脱碳技术共同决定。湿法脱硫指通过吸收剂浆液在反应器内的循环吸收-解吸完成连续脱除 SO₂，根据脱硫剂的不同可将湿法脱硫分为石灰石法、氨法、氧化镁法、海水洗涤法等^[25]。世界范围内，约87%的 SO₂脱除采用湿法工艺，其中石灰石法由于脱硫效率高（一般在90%~97%之间）、烟气要求低、技术成熟等优点，在湿法脱硫应用中占比达97%^[26]。典型的石灰石法脱硫工艺中，被预制成粉末的石灰石与水混合形成石灰石浆液，之后进入塔内吸收烟气中的 SO₂，反应生成的石膏可被回收利用，不饱和的浆液则回到吸收塔完成循环。湿法脱碳指基于溶液吸收和分离 CO₂，包括物理吸收法和化学吸收法^[27]。物理吸收法利用 CO₂在甲醇、聚乙二醇二甲醚等吸收剂中的溶解度随温度和压力变化而改变的特性实现吸收和解吸。化学吸收法利用弱碱性吸收剂与 CO₂发生可逆反应，在低温下完成吸收并在高温下释放 CO₂。与物理吸收法相比，以有机胺为代表的化学吸收法由于捕集效率高、脱除速率快等优势在大规模碳捕集示范上更进一步，但也存在能耗高、易降解、腐蚀性强等问题亟需解决。图1为梯级脱硫脱碳工艺示意图。

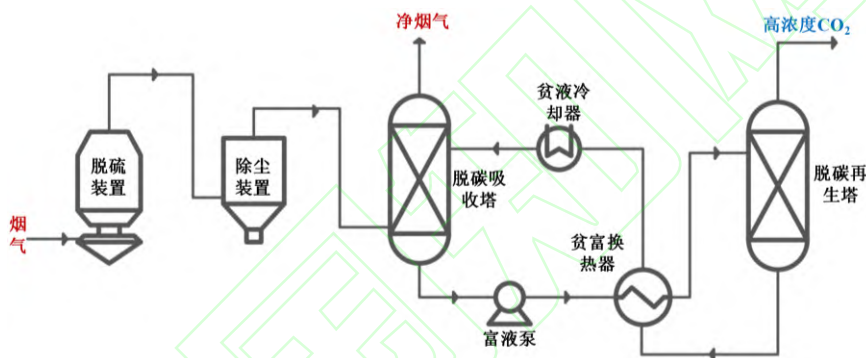


图1 采用梯级脱硫脱碳技术的烟气净化系统示意图

梯级脱硫脱碳技术基本继承了 PCC 技术的所有优势，譬如易于在已建成电站进行改造、处理气量高、脱除效率高等，但同样也面临空间需求高、能耗高和溶剂损耗高等问题^[28]。另外，协同处理对脱碳的上游烟气净化和下游溶剂再生工艺提出了更多要求，这不仅是技术挑战，也涉及到投资成本和运营的可持续性。

1.2 二氧化硫对胺法脱碳的影响

燃烧后 CO₂捕集采用基于胺的工艺已被公认为是近期及中长期碳捕集最成熟和合适的方法^[29]。胺法捕集面临的主要问题之一是胺降解，这与加热（热降解）、O₂（氧化降解）有关，但也会受到烟气中 SO₂和其他杂质的影响^[30]。胺的降解会增加吸收溶液的腐蚀性和起泡倾向，同时会降低吸收率和回收能力。据报道，降解及逸散会带来约0.01~0.8kg/(t CO₂)的胺损失，其成本约占碳捕集总成本的10%^[31]。出于加快碳捕集工程实施的现实考量，近年来大量研究者开展了 SO₂对不同胺吸收体系影响效果和作用机理的研究。

1.2.1 工业应用中 SO₂的胺降解影响

烟气中 SO₂可能会与 H₂O、O₂发生反应生成含硫阴离子[式(1)-(3)]，其易进一步与胺类吸收剂形成含有硫酸盐、甲酸盐、草酸盐、醋酸盐等成分的热稳定盐（HSS），使胺的捕获性能降级并加强其腐蚀性^[32]。



HSS 的存在促使研究者在一系列碳捕集改造或示范工程的试验中评估 SO₂ 的影响。1995 年，Yamada 等^[33]利用日本某燃煤-燃油混合电站提供的实际烟气开展了 2000h 二级醇胺吸收 CO₂ 试验，发现碳捕集率可以达到 90%，虽然有 HSS 的积累，但其导致的胺降解损失不到 0.5%。Wilson 等^[34]于 2003 年使用乙醇

胺 (MEA) 溶剂对来自加拿大边界大坝项目的烟气进行 CO₂ 捕集, 通过测量发现硫酸盐、草酸盐和硫代氰酸盐的积累为 0.5wt%。2009 年, Knudsen 等^[35]使用 30% 的 MEA 和两种新型吸收剂在丹麦 Esbjerg 电站进行了 500h CO₂ 吸收试验, 烟气 SO₂ 浓度约 6ppm。结果表明新型吸收剂 CASTOR2 的液相含硫量占入口总含硫量的比例 (40%) 仅为 MEA (85%) 的一半。同年, Shaw 等^[36]在壳牌 Cansolv 公司提供的梯级脱硫脱碳装置中进行了某新型吸收剂的性能验证试验, 发现相比常规吸收剂其对 SO₂ 的敏感性更低, 溶液中含硫离子浓度为 2% 时 HSS 的生成速率也较低。2011 年, 高巨宝^[37]在某试验工厂使用新型混合胺进行 CO₂ 捕集实验, 发现烟气 SO₂ 含量为 214ppm 和 317ppm 时胺降解相比不含硫烟气更严重, 且这一降解要强于热降解和氧化降解。2014 年, Thompson 等^[38]在某 0.1MWth 碳捕集中试工厂对 30% 的 MEA 和新型 CAER-B2 溶剂的 HSS 积累情况进行了测定, 发现 MEA 在 CO₂ 捕获过程中的 HSS 积累速率更高 (48ppm/hr)。2016 年, Chahen 等^[39]使用 IFPEN 中试装置研究了 30% 的 MEA 持续 1700h 处理含 97ppm NO、5ppm NO₂ 和 9ppm SO₂ 烟气的降解情况, 液相中乙二醇、N-(2-羟乙基) 甘氨酸和 N,N'-二(2-羟基乙基)-脲等高含量 HSS 被全面地定量监测。

从上述对不同碳捕集工厂或中试装置的 SO₂ 影响评估研究中可以看出, SO₂ 的存在一般会给传统吸收剂带来更多的胺降解损失, 但其浓度小于 100ppm 时通过开发新型吸收剂也可极大地缓解这一不良影响。更高含量的 SO₂ 带来的严重胺降解在实际工程中通常会通过强化 SO₂ 脱除来避免。另外, 虽然许多评估研究并未提出有效的解决举措, 但定量地了解 HSS 或其他降解产物的存在有助于制定更适当的应对措施。

1.2.2 实验研究中 SO₂ 的胺降解影响

本世纪初, 在实验室规模上开展 SO₂ 影响胺降解的深入理论研究开始伴随碳捕集改造工程的推进获得关注。Uyanga 和 Idem^[40]在 2007 年借助半间歇高压釜反应器研究了 SO₂/O₂/N₂ 对 MEA 降解的影响, SO₂ 浓度范围为 6-196ppm, 发现增大 SO₂ 浓度会促进 MEA 降解, 并给出了 MEA 降解速率模型[式(4)-(5)]。Idem 团队^[41]于 2009 年进一步拓展了 MDA 降解动力学模型[式(6)]。2011 年, 高巨宝等^[42]在清华大学实验室碳捕集系统中使用新型混合胺溶剂处理 SO₂ 浓度为 214ppm 的模拟烟气, 反应 430h 后 CO₂ 脱除率降低了 35%, 之后结合不同 HSS 的生成量变化结果进一步说明了 SO₂ 对胺的强降解作用。2013 年, Zhou 等^[43]在 MEA 氧化降解的各项实验条件下引入 SO₂ 和 Na₂SO₃ 并对这一操作进行评估, 发现烟气中含有 60ppm SO₂ 时反而会通过清除氧化自由基抑制 MEA 降解, 这一结论与 Uyanga 和 Idem^[40] 及高巨宝等^[37] 相反, 但也注意到较高浓度 (150ppm) 的 SO₂ 并不会发挥此作用。此外, 100°C 下 SO₂ 和 Na₂SO₃ 对 MEA 降解几乎无影响。Sun 等^[44]于 2014 年采用实验研究了 SO₂ 对碳捕集过程中 MEA 降解的影响, 也认为 SO₂ 会通过清除吸收液的活性氧化物来抑制胺降解, 同时给出了一个 SO₂ 的浓度转折点 0.67mmol/L·h⁻¹, 超过这一点抑制作用不明显。2022 年, Liu 等^[45]使用湿壁塔从传质系数、PH 变化、饱和 CO₂ 容量和竞争吸收四个方面研究了 SO₂ 对 MEA、N-甲基乙醇胺 (MMEA) 和 N-甲基二乙醇胺 (MDEA) 溶液吸收 CO₂ 的影响。通过引入竞争吸收因子修正传质系数为准确预测 SO₂ 的影响提供了一定理论基础。

$$-r_{\text{MEA}} = 0.7189 \times \exp\left(-\frac{20752}{8.314T}\right) \times [\text{MEA}]^{1.359} [\text{SO}_2]^{2.0} [\text{CO}_2]^{-0.033} [\text{O}_2]^{0.03} \quad (4)$$

$$-r_{\text{MEA}} = 0.00745 \times \exp\left(\frac{45258}{RT}\right) \times [\text{MEA}]^{1.9} [\text{CO}_2]^{-0.3} \{[\text{SO}_2]^{3.4} + [\text{O}_2]^{2.8}\} \quad (5)$$

$$-r_{\text{MEA}} = \{6.74 \times 10^9 e^{-(29403/RT)} \times [\text{MEA}]^{0.02} \times ([\text{O}]^{2.91} + [\text{SO}_2]^{3.52})\} / \{1 + 1.18[\text{CO}_2]^{0.18}\} \quad (6)$$

上述研究者的实验结论表明, SO₂ 对胺类吸收剂的降解作用是复杂的, 不同胺吸收体系下 SO₂ 的正负影响阈值区间还有待确认, 对亚硫酸盐或硫酸盐形成的定量分析或许有利于推进这一工作。另外, 考虑到不同实验条件下的 SO₂ 影响机理尚未形成统一共识, 未来应加强开发相关通用降解速率模型、传质系数关联式等以更好地预测或控制胺降解。

1.3 强化脱硫技术

绝大多数 PCC 技术要求烟气中的 SO₂ 浓度小于 10ppmv (约 28.57mg/Nm³), 而实现这一目标的长期解决方案是对 SO₂ 进行源头监测并完全脱除^[46]。值得注意的是, 针对 SO₂ 的强制性限排措施在十余年前已开始实施。2010 年, 欧盟在工业排放指令中增加了新的排放标准, 对于 300MW 以上的大型燃烧装置, 污染性气体的排放限值为 35mg/Nm³^[47]。中国从 2005 年开始实施节能减排战略, 要求所有新建和现有的煤电机组安装 FGD 系统。2013 年, 中国提出了更严格的国家环境空气质量标准和国家大气污染防治行动计划,

其中 SO₂ 排放限值也被规定应小于 35mg/Nm³[48]。虽然超低排放标准还达不到 PCC 系统的理想要求，但强化脱硫的思路可作为长期解决方案中最可行的选项之一，其中涉及的成熟改造技术对于梯级脱硫脱碳技术具有现实参考意义。

基于现有低硫烟气脱除装置的改造技术主要从两个方面考虑：其一是优化塔内结构，通过强化气液传质来提升脱硫效率，包括设置壁环、增加喷淋层或喷嘴数量、射流搅拌等；其二是优化工艺，通过组合分离过程实现 SO₂ 的超低排放，包括增设吸收塔形成串联配置等。实际的改造方案也会涉及结构与工艺的组合优化。

1.3.1 类型

(1) 喷淋层及相关结构[49-51] 增设喷淋层需要增大塔高，气相在塔内停留时间的延长有利于更充分地与液相传质。另外，喷淋层的喷嘴数、周边壁环或上游旋流雾化的设计等均有利于改善气液接触面积，进而提升脱硫效率。

(2) 托盘塔[52-54] 在喷淋层最底部与烟道入口之间布置合金托盘可使气流均匀分布，同时对气相流动也起到一定迟滞作用，使气体停留时间延长，有助于降低液气比和促进 SO₂ 的吸收。

(3) 单塔双区[55,56] 改造塔内浆池，通过 pH 调节器和射流搅拌在塔内不同空间区域维持酸性（氧化区）和中性（吸收区）两种环境。生成石膏结晶的上部氧化区 pH 通常为 4.9~5.5，下部吸收区 pH 为 5.3~6.1。

(4) 单塔双循环[57-58] 增设集液斗将塔分隔为两个循环脱硫区，每个区域分别配有喷淋层和浆池。烟气依次经一级循环（塔下部）和二级循环（塔上部）与浆液逆向接触完成 SO₂ 脱除，其中二级循环的浆池被布置于塔外。单塔双循环属于比较典型的塔内结构与外部工艺共同考量的方案，不仅可实现与单塔双区类似的分区 pH 调控，而且循环过程的分离有助于变负荷下的灵活运行。

(5) 双塔双循环[59-62] 增设新塔与原塔串联运行，每个塔器各自拥有完整的浆液循环系统。一级吸收塔保持较低的 pH 环境便于石膏氧化结晶，二级吸收塔则通过高 pH 环境实现高效脱硫。双塔双循环的串联配置基本完全避免了两个循环过程的干扰，独立性更强，但对液位控制等提出了更高要求。

1.3.2 应用

表1总结了近年来采用石灰石/石膏湿法 FGD 技术的超低排放改造工程实施情况。由表1可看出，通过上述强化脱硫改造技术可有效实现 SO₂ 超低排放，使其满足最新标准。各改造方案在不同的烟气条件和电厂布置环境下或许均有一定可行性，但工程的实施还需考虑经济性、可靠性以及减排的可持续性等因素，本文从系统占地空间和入口烟气条件两个方面对不同类型的改造方案进行了简要比较，如图2所示。

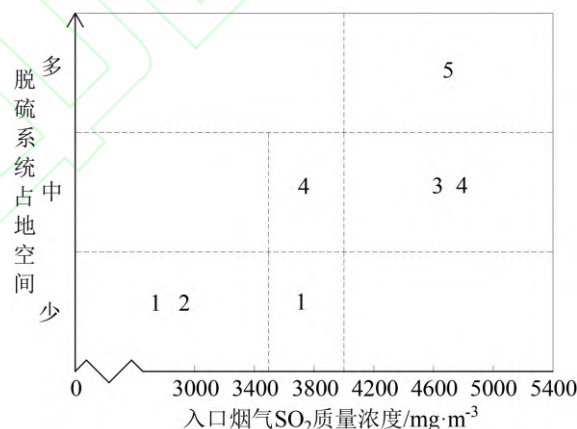


图2 不同强化脱硫的改造技术比较

1—喷淋层；2—托盘塔；3—单塔双区；4—单塔双循环；5—双塔双循环

由上可知，出口烟气 SO₂ 浓度小于 35mg/m³ 的强化脱除技术已经非常成熟，多地超低排放改造工程实现成功运行。但根据表1提到的数据，多数改造后的脱硫系统出口烟气中 SO₂ 浓度高于 10ppmv，这对于需要耦合碳捕集系统的电厂而言仍是较高的值。因此，参考已有的改造技术或方向对脱硫系统实施进一步优化是有必要的，譬如通过计算估计需要增设多少喷淋层或吸收塔才可达到 10ppmv 的 SO₂ 浓度阈值。另外，实际进行碳捕集改造或试验时，为了降低升级脱硫系统带来的时间和经济成本，预处理塔通常被用作烟气

的额外净化设备，其本质上也属于强化脱硫技术的解决方案。

表1 燃煤电厂石灰石/石膏法 FGD 系统超低排放改造项目

改造类型	改造项目或地点	改造方案	SO ₂ 排放浓度/mg·Nm ⁻³		脱硫效率/%		完工时间
			改造前	改造后	改造前	改造后	
喷淋层	攀枝花某企业小型锅炉 ^[51]	增设一层冲洗水层，缩短喷嘴与除雾器间距，优化冲洗水管及相关配套设施等	≤600	78~126	≥90	98.5~99	2016
	魏家崮电厂 ^[50]	采用一层旋流和三层喷淋，增加每层喷淋喷嘴数等	130	<23	>95	>99	2017
托盘塔	某660MW 超临界燃煤机组 ^[53]	采用双托盘，拆除回转式烟气换热器（GGH），增加液气比等	111	<35	91.5~92.5	≤99	2012
	华能集团滇东电厂3号和4号机组 ^[54]	采用双托盘，增设喷淋层，拆除GGH，布置3级高效屋脊式除雾器及冲洗水系统等	-	<35	-	-	2018
单塔双区	某公司二期630MW 电厂 ^[55]	对吸收塔两段环切加高，优化改进配套设备等	100	≤32	96	≥98.9	2018
单塔双循环	山西某超低排放项目 ^[57]	升级原塔，新建塔外循环塔和配套的浆液循环泵等	≤200	<35	≥95.2	≥99.2	2015
	某1000MW 燃煤电厂 ^[58]	拆除原塔并新建新塔和一座循环浆液槽	100~175	≤35	95	≥99	2016
双塔双循环	大唐集团河北某600MW 发电厂 ^[59]	新建一级吸收塔与原吸收塔（二级）串联	110~170	<35	95	>99	2014
	国电谏壁发电厂8号机组 ^[60]	利用7号机组旧塔与8号机组旧塔组合形成双塔双循环	>50	22.43	95	>99.3	2014
	任丘2×300MW 燃煤电厂 ^[61]	新建二级吸收塔与原吸收塔（一级）串联	163.49	20.65	93.07	99.47	2018
	某350MW 燃煤电厂 ^[62]	新建二级吸收塔与原吸收塔（一级）串联	107	27	96.5	99.3	2018
	华能集团滇东电厂1号和2号机组 ^[54]	新建二级吸收塔与原吸收塔（一级）串联	≤600	<35	-	99.53	2018
其他	宁夏某2×350MW 燃煤电厂 ^[63]	增大塔壁板高度，增加喷淋层，扩大浆池容积等	>50-	35	>98.675	>99.08	2020
	某3×50MW 抽凝式发电机组 ^[64]	新建塔形成“一炉一塔”，原塔新增脱硫增效协同除尘设置，改用三级屋脊式高效除雾器及冲洗水系统等	89.6	9.7	-	98.8~99.7	2022
	某2×600MW 燃煤电厂 ^[65]	新增浆液再循环装置，差异化布置喷嘴，升级除雾器等	>45	<35	-	>95	2022
	兰州石化公司燃煤锅炉 ^[66]	新建塔形成“一炉一塔”，原塔喷淋层增设湍流器和偏转环	≤50	≤30	-	99	2023

注：带“<”或“>”的数据代表保证实现这一值，无“<”或“>”的数据代表测试平均结果。

1.4 降解抑制剂

SO₂或 O₂等的完全脱除在资本和时间成本方面耗费极大。作为更简单且有效的快速预防降解技术，降解抑制剂在近年来吸引了较多研究者和相关从业人员的关注。

降解抑制剂主要可分为 O₂清除剂、反应抑制剂、螯合剂和热稳定盐等。其中，螯合剂和热稳定盐由于抑制能力弱、腐蚀性较强通常被视为无效抑制剂^[67]。亚硫酸钠是最主要的 O₂清除剂之一，目前已大量被单独地或与其他清除剂、螯合剂等结合发挥抑制作用。2006年，Goff 等^[67]研究了 Na₂SO₃对 MEA 吸收剂（CO₂

负载为0.04)降解的影响,通过观察 NH₃的释放速率发现其对 Cu 催化剂的抑制效果强于 Fe 催化剂,浓度超过100mmol/L 可减少85%的 NH₃释放。2009年, Idem 等^[68]测试了120°C下 Na₂SO₃对无 CO₂负载的 MEA 吸收剂降解作用的浓度阈值,发现浓度低于50mmol/L 时其发挥抑制作用,超过100mmol/L 时则发挥促进作用。Na₂SO₃的抑制作用通过清除氧化活性基实现,其与 Na₂SO₃被氧化的程度密切相关。2011年, Supap 等^[69]研究了使用 Na₂SO₃、酒石酸钾钠四水合物 (KNaC₄H₄O₆·4H₂O)、乙二胺四乙酸 (EDTA) 和 NH₂OH 的混合物来抑制 SO₂-O₂诱导下的 MEA 降解,烟气组分浓度分别为 O₂ (6-100%)、SO₂ (0-196ppm) 和 CO₂ (负载0-0.52),最终得出了抑制剂的最佳浓度配比。Zhao 等^[70]于2015年合成了两种新型离子降解剂酒石酸单乙醇胺 (MTA) 和酒石酸巯基乙胺 (HTA),并在 MEA/H₂O/CO₂/SO₂/O₂体系中将与其与 KNaC₄H₄O₆和 Na₂SO₃的抑制作用进行了比较,发现 MTA 最有效。需要注意的是,上述研究结果似乎表明烟气中 SO₂的适度存在可能有益于胺类吸收剂,因为其可以在液相中转化为SO₃²⁻,但1.2.1节已说明这种“免费抑制剂”在实际应用中很难实现。反应抑制剂方面, Rochelle 课题组曾于本世纪初开发过两种抑制剂 A 和 B^[67,71-72],抑制剂 A 对 MEA 降解产物的抑制率在 Cr³⁺和 Ni²⁺的催化下可达99%,抑制剂 B 在 Fe²⁺催化下抑制率可达97%。

目前,多数降解抑制剂的开发均基于 Na₂SO₃等 O₂清除剂,但其较易消耗,单独使用很难发挥持续性的降解抑制作用,将不同类型的抑制剂结合发挥协同作用已被证明可行。另外,反应抑制剂在稳定性方面表现良好,但研究成果极少,其抑制机理需要进一步揭示;多数降解抑制剂的应用主要针对 O₂和一些金属离子诱导的胺降解,考虑 SO₂或 SO₂与其他因素联合诱导下的降解抑制剂开发与测试工作有待未来加强。

综上,烟气中过量 SO₂对胺类吸收剂的降解以及降解产物带来的潜在影响是梯级脱硫脱碳技术面临的关键问题。为了更清晰地了解降解过程以制定针对性解决方案,一些研究者在中试或实验室规模上评估了 SO₂的胺降解影响,认为实际工程中 SO₂对胺吸收 CO₂总是发挥负面作用,但部分实验条件下 SO₂也表现出抑制胺降解的作用,这表明 SO₂对胺降解的作用机制还需深入研究。为了缓解胺降解,在新建或已有电站采用强化脱硫技术使 SO₂排放浓度与 PCC 系统匹配是可行的,但此前多数超低排放改造项目并未考虑后续可能的脱碳改造,若与 PCC 系统耦合还需通过升级喷淋层、增设塔器等使 SO₂浓度进一步降至10ppm 以下。相比于强化脱硫技术,新型降解抑制剂的研发在时间和成本方面或许更具优势,混合抑制剂、反应抑制剂有望发挥持续性的抑制胺降解作用,但用于 SO₂及相关诱导因素的胺降解抑制剂还很少,未来可加强该方面的工作。

2 烟气联合脱硫脱碳技术

新建的或无 FGD 系统的电站在考虑梯级脱硫脱碳时,以一个500MW 电站为例,其安装湿法 FGD 系统或选择性催化还原系统的投资成本可达数亿,碳捕集系统投资甚至更高(很可能为数十亿美元),且需要考虑大量运行成本^[73,74]。已有研究表明,如果每个单独的处理过程可以使用一种溶剂集成到一个过程,即联合/同步脱硫脱碳有望降低17%以上的成本,相比梯级脱硫脱碳技术从长远来看更具潜力^[75]。目前被研究用于湿法联脱技术中的吸收剂包括石灰石、氨水、有机胺、离子液体等^[76,77]。

2.1 钙法联合脱硫脱碳技术

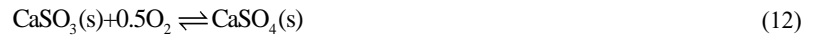
在脱碳技术中,氧化钙已成为高温碳捕集吸收剂的研究重点。对于脱硫技术,氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙等更是目前商业化程度最高、技术最成熟的脱硫吸收剂。最关键的是,钙基吸收剂与多种酸性气体具有类似的反应机理且可通过煅烧分解实现循环利用,这些特性使其有望作为联脱剂。

2.1.1 钙法联合脱硫脱碳反应机理

钙法脱碳一般指利用 CaO 和 CO₂之间的可逆反应捕集烟气流中的 CO₂[式(7)],反应场所主要由两个连接的流化床组成:碳化器和煅烧炉。碳化器中 CaO 颗粒与烟气中的 CO₂反应形成 CaCO₃,CaCO₃被转移至煅烧炉发生热分解反应。煅烧得到的 CaO 产物可重新进入碳化器启动新的循环,而这一过程释放的少量 CO₂通常被压缩并封存^[78]。



钙法湿法脱硫使用 CaO 浆液或 CaCO₃作为吸收剂,在洗涤器中脱除 SO₂,其涉及的反应过程见反应式(8)-(12),生成的 CaSO₃在通入空气后可被氧化形成 CaSO₄和石膏^[79]。



2.1.2 钙法联合脱硫脱碳工艺

钙基吸收剂由于价格低廉且来源广泛、循环过程便于热量调配利用、废弃吸收剂可用作水泥原料、所需流化床技术成熟等优点成为联脱剂的可靠选择之一，但钙循环（CaL）技术目前仍面临一些问题，如钙基吸收剂在高温下的烧结或 SO_2 的存在会影响其循环活性等等^[80,81]。过去十多年里，世界各地的研究小组为推进基于 CaL 的联脱技术应用做出许多积极努力。

Sun 等^[82]于2007年提出四种使用 CaO 顺序捕获 CO_2 和 SO_2 的工艺配置，并采用实验分别测试了石灰石和白云石进行联脱的效果。发现如图3所示的配置，即吸收剂在碳化器/煅烧炉内进行 CO_2 捕获后进入锅炉作为 SO_2 吸收剂效果最好。郭名女等^[83]于2012年研究了采用 CaO/MgO 和 $\text{CaO}/\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ 同时捕集 CO_2 与 SO_2 的循环吸收特性，发现二者分别具有最佳 CO_2 吸收能力和最佳循环稳定性。另外，增大 SO_2 浓度会进一步影响 CO_2 的吸收，但总的 Ca 利用率会上升。2013年，陈鸿伟等^[84]采用热重分析仪模拟 CaO 联脱过程，详细分析了粒径、碳化循环次数、煅烧条件及水合作用对该过程的影响。2014年，Basinas 等^[85]研究了两种希腊石灰石在不同压力下的吸附/煅烧循环，发现增大压力会降低脱碳能力（每摩尔 Ca 捕获的 CO_2 摩尔数），但压力超过1000kPa 时也会阻碍脱除 SO_2 。作者阐明了硫化模式在吸收剂同时捕获 CO_2 和 SO_2 时的作用。薛章涵^[86]于2017年使用 Aspen Plus 对 SO_2/CO_2 联脱工艺进行了模拟和优化，工艺中烟气依次进入硫化炉和碳化炉由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液脱除酸性气体，如图4所示。作者分析了弛放率、钙碳比和钙硫比等对煅烧能耗的影响，并进一步考虑了其热力系统的集成方案。2020年，Coppola 和 Scala^[78]基于粉状燃料锅炉厂安装的 CaL 系统对同时捕集 SO_2 和 CO_2 进行了初步的技术经济性分析，认为 CaL 装置的安装虽然导致投资成本上升，但脱硫装置的拆除和实现同步脱硫脱碳也有利于限制运行成本，CaL 技术在未来有望成为电厂烟气净化系统的替代策略。

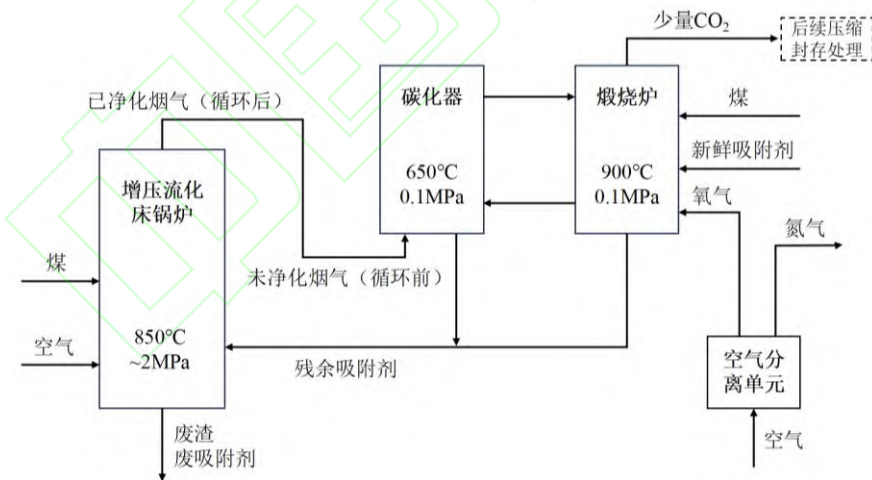


图3 硫化前碳化/煅烧的钙法联脱工艺示意图^[82]

总之，在燃煤电厂安装 CaL 系统实现联合捕获 SO_2 和 CO_2 是可能的。目前，关于钙基吸收剂脱除酸性气体的循环吸收特性已有较多讨论，但钙法联脱技术还处于前期起步阶段，缺乏脱硫脱碳布置次序和循环吸收次数等对联脱工艺性能影响的机理研究，工艺强化设计和可行性分析工作需要进一步开展。

2.2 氨法联合脱硫脱碳技术

氨水作为一种碱性溶液，能够与烟气中的各种酸性气体发生中和反应。近年来，氨水所具备的联合脱除 SO_2 和 CO_2 并产生增值化学品的潜力使其成为烟气净化技术研究的热点之一。

2.2.1 氨法联合脱碳脱硫反应机理

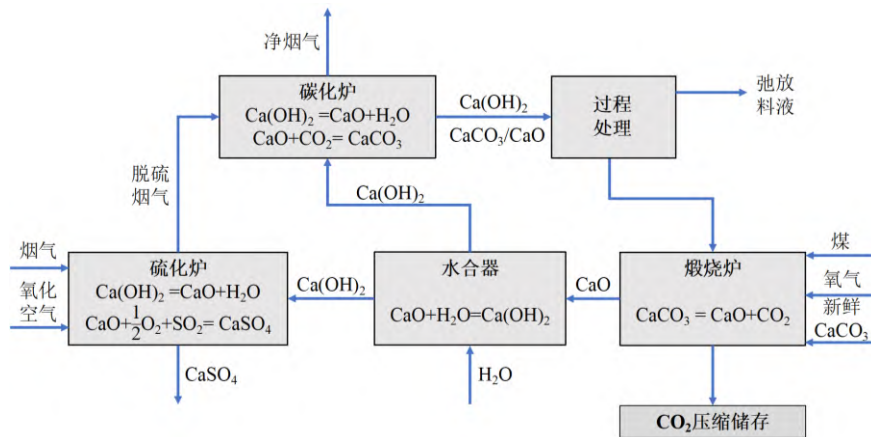
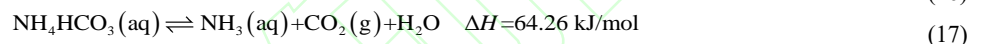
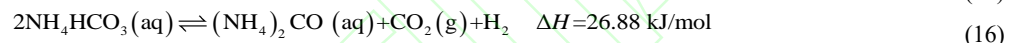
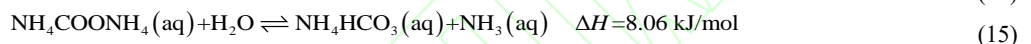
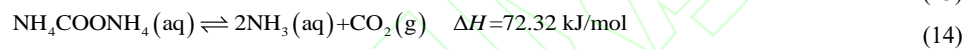
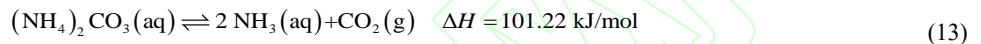


图4 硫化后碳化/煅烧的钙法联脱工艺示意图^[86]

氨水吸收 CO_2 的过程主要涉及反应(8)-(12)^[87]。反应条件的变化使得氨水与 CO_2 的反应在不同阶段生成了不同的产物。早期反应阶段，溶液 PH 较高， NH_3 浓度较高，此时反应产物以 $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ 为主。随着吸收的 CO_2 逐步增多，溶液 PH 下降， HCO_3^- 浓度逐步升高。 CO_3^{2-} 浓度始终较低^[88]。



氨水吸收 SO_2 时发生的主要反应见式(18)-(20)^[89]。在脱硫塔内，溶液中的亚硫酸氨吸收 SO_2 生成亚硫酸氢氨，而后亚硫酸氢氨与补充的氨水发生中和反应重新生成亚硫酸氨形成循环反应过程。循环中溶液成分大部分是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ，少部分为 NH_4HSO_3 ， NH_3 几乎不存在^[90]。



2.2.2 氨法联合脱硫脱碳工艺

氨水由于吸收性强、腐蚀性小、价格低廉、再生能耗较低等优势，在单独脱除烟气 SO_2 或 CO_2 方面获得了广泛的研究与应用^[87]。这些优势促使大量学者基于氨水开发了不同类型的联脱工艺。

2011 年，Yu 等^[91]基于澳大利亚 Munmorah 电站建造的中试工厂探究了实际烟气条件下氨水溶液捕获 CO_2 和 SO_2 等多种酸性气体的潜力。如图 5 所示，系统包含一个预处理塔、两个可以串联或并联运行的吸收塔、一个再生器、热交换器、泵和一个额外的冷却系统，其中每个吸收塔顶部各配有单独的洗涤塔和汽提塔。预处理塔与水洗塔负责烟气降温和 SO_2 脱除，吸收塔负责脱碳，水洗塔可回收预处理塔脱硫后挥发出来的 NH_3 以及吸收塔尾气中的 NH_3 。研究证实了“双塔联脱”（“塔”指仅用于酸性气体脱除的吸收塔）的可行性，并发现即使氨水浓度降低至 6%，其对 CO_2 的脱除率（通常指 CO_2 脱除量占 CO_2 排放量的比例）也可超过 85%，而烟气中 95% 以上的 SO_2 可在预处理塔中被去除。2013 年，齐国杰等^[92]采用 Aspen plus 软件探究了氨水溶液联合脱除 CO_2 和 SO_2 的可行性与经济性，工艺流程如图 6 所示。与典型的 PCC 系统类似，该系统中烟气中的 CO_2 和 SO_2 在同一吸收塔中被氨水溶液吸收，吸收塔底部流出的富液通过解吸塔再生释放 CO_2 ， SO_2 由于与氨水形成了热稳定性盐故而采取结晶的方式去除。模拟结果验证了“单塔联脱”的可行性和高效性，并指出其相比梯级脱硫脱碳工艺可降低总成本约 17.4%。除了基于同一塔器开发联脱工艺外，在不同塔器中分别捕集 SO_2 和 CO_2 的集成工艺设计也引起业界较多关注。2016 年，Li 等^[93]探究了与某 650MW 燃煤电站集成的氨水捕集工艺的技术经济性，如图 6 所示。该工艺包括一个 NH_3 循环和 SO_2 去除单元、 CO_2 捕集单元和 CO_2 压缩单元，其中， CO_2 捕集单元集成了级间冷却、富液分流解吸和再生塔塔级再热三项改进工艺。研究证明了该“单塔两级联脱”工艺的技术经济优势。2020 年，Jiang 等^[94]将 NO_x/SO_2 脱除整合到了 NH_3 捕集 CO_2 的工艺中，如图 8 所示。使用亚氯酸钠 (NaClO_2) 溶液洗涤烟气中的

NO_x/SO₂，并利用反应后所得酸性溶液清除排出烟气携带的大部分 NH₃。使用基于氨水的循环吸收再生过程实现高效的碳捕集。研究表明，“双塔两级联脱”通过同时控制多污染物排放可实现巨大的资本和节能优势。

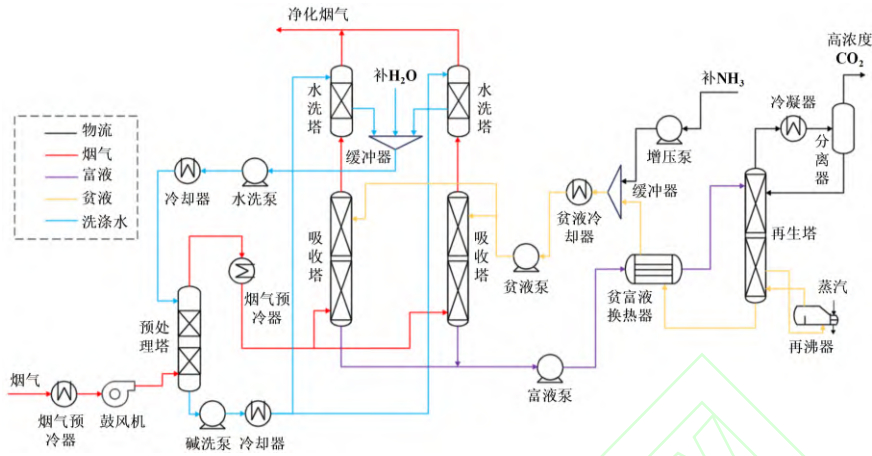


图5 Munmorah 试验工厂基于氨水的“双塔联脱”工艺示意图^[91]

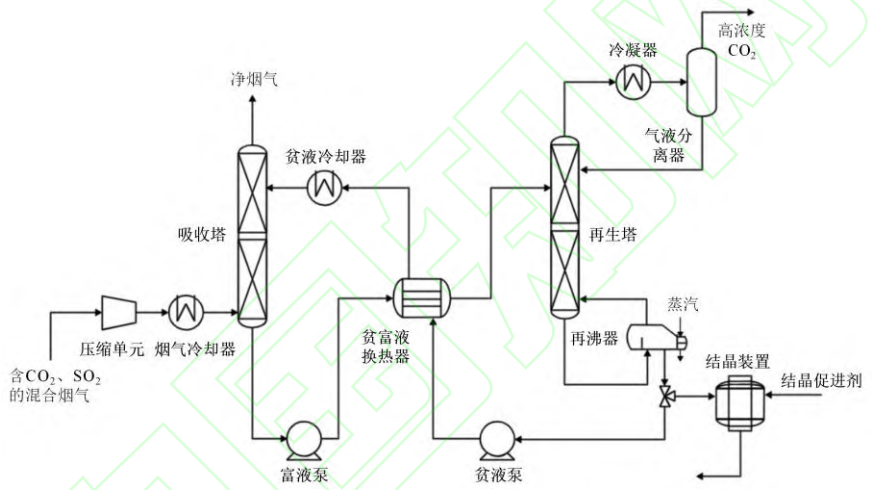


图6 基于氨水的“单塔联脱”工艺示意图^[92]

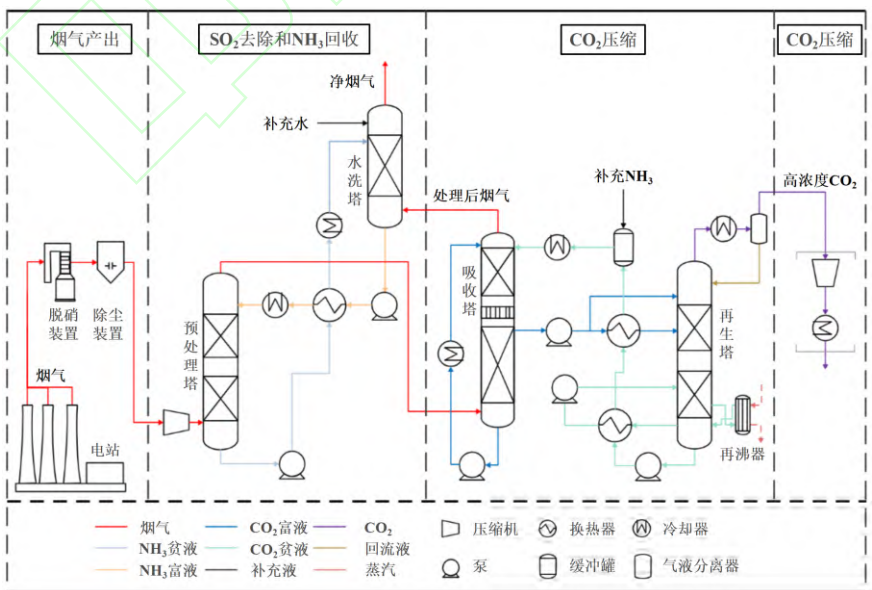


图7 新建燃煤电站集成基于氨水的“单塔两级联脱”工艺示意图^[93]

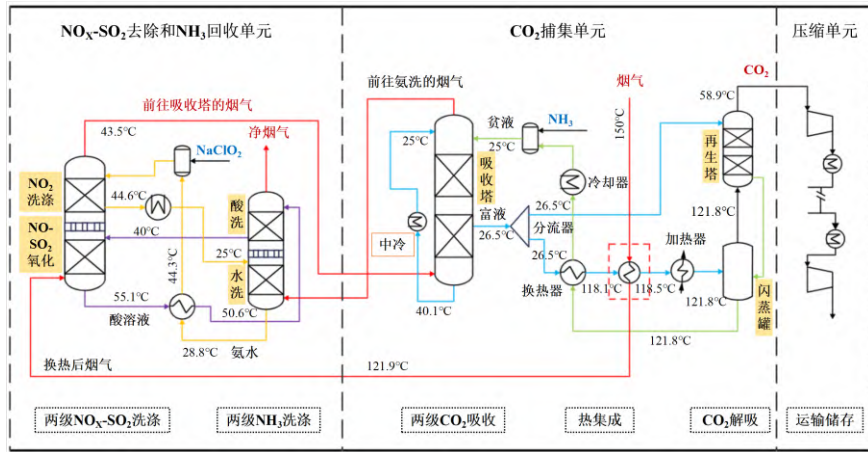


图8 基于氨水的“双塔两级联脱”工艺示意图^[94]

目前，基于氨水的联脱工艺设计较为成熟，其思路通常为基于传统的氨法碳捕集系统增建氨溶剂水洗回路，利用预处理器和水洗器搭配完成 SO_2 的脱除。为强化脱除效果并降低过程能耗，在工艺中可采用多种优化配置，譬如增加级间冷却、富液分流或塔级再热环节，也可增设吸收器或采用闪蒸汽提塔甚至辅以其他吸收剂等，由此形成“单塔”、“双塔”、“单塔两级”和“双塔两级”等“联脱”工艺。虽然已有大量研究表明氨法联脱系统具有技术和成本方面的优势，但与梯级脱硫脱碳系统相比，该类系统各部分间的传热传质更频繁，各部件间的联系更紧密，而强耦合性对整体工艺的正负效果尚未获得全面分析，系统的参数控制与优化工作有待下一步深入开展。

2.3 胺法联合脱硫脱碳技术

与氨水类似，有机胺溶剂作为碱性溶液对多种酸性气体均有良好的反应特性。由于选择性强、吸收容量大、吸收速率快等优点，有机胺法在目前被视作脱碳技术商业化应用的首选。在脱硫技术中，虽然钙法是最主流的湿法脱硫技术，但胺法碳捕集技术的成熟或使其在联脱技术中抢占先机。另外，胺法相比镁法脱硫可实现较低能耗的循环使用，也可避免氨法脱硫带来的氨污染、强腐蚀等问题，在适用区域方面远远广于海水法脱硫^[95]。总之，有机胺作为联脱剂具有较大的竞争力和商业应用价值。

2.3.1 胺法联合脱碳脱硫反应机理

有机胺与 SO_2 发生的反应如下^[96]：



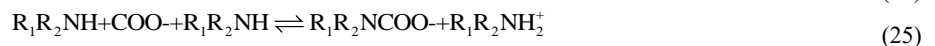
总反应可表示为：



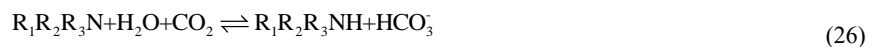
上式中 R 代表有机胺。式 (23) 为可逆反应，降温有利于反应的正向进行，升温则有利于逆反应发生。基于反应 (23) 表现的吸收与再生间的化学平衡关系，有机胺可在常温下吸收 SO_2 ，在高温下发生解吸，从而达到胺吸收剂循环利用和 SO_2 连续脱除的目的。

有机胺与 CO_2 发生的反应如下^[97]：

A. 伯/仲胺与 CO_2 通过以下两步反应生成胺基甲酸盐和质子化胺：



B. 叔胺由于不含氢原子，故通常作为催化剂加快 CO_2 与 H_2O 反应生成碳酸氢盐和质子化胺：



2.3.2 有机胺联合脱硫脱碳工艺

目前，基于胺的联脱工艺研究还相对较少。2009年，Yu 等^[98]基于能量集成提出了 MEA 吸收环节与烟气余热回收环节、压缩级间冷却环节的热回收耦合过程，其中脱碳和脱硫可以在吸收器内同时进行（类似于图6的“单塔联脱”）。与典型 MEA 吸收工艺相比，新工艺可减少9%的热能。另外，研究表明烟损失相比原工艺减少了15.48%~20.75%，进一步证明了创新工艺的合理性和有效性。晋旭东和马晓峰^[99]于2015年

初步探讨了基于 MEA-MDEA 混合胺溶剂的“单塔两级联脱-双塔再生”工艺，如图9所示。烟气由底部进入吸收塔一级喷淋层，利用混合胺的选择性首先脱除其中的 SO_2 ，富集 SO_2 的胺溶液经贫/富液换热器送入脱硫胺再生塔完成 SO_2 解吸和回收利用。 CO_2 的脱除在烟气进入二级喷淋层后实现，后续处理流程与 SO_2 脱除相似。2019年，Cousins 等^[21]基于联邦科学与工业研究组织 (CSIRO) 提出的 MEA 组合捕获工艺 CS-Cap 进行了详细模拟和经济评估。如图10所示，该工艺使富 CO_2 和富 SO_2 溶剂部分回流来提升 SO_2 脱除效果，并分别对富 CO_2 和富 SO_2 溶剂进行热再生和反应结晶（添加 KOH ）实现溶剂循环利用。研究发现总能源需求并不会因增加 SO_2 脱除而受到显著影响，但去除硫酸盐结晶会带来额外的成本。

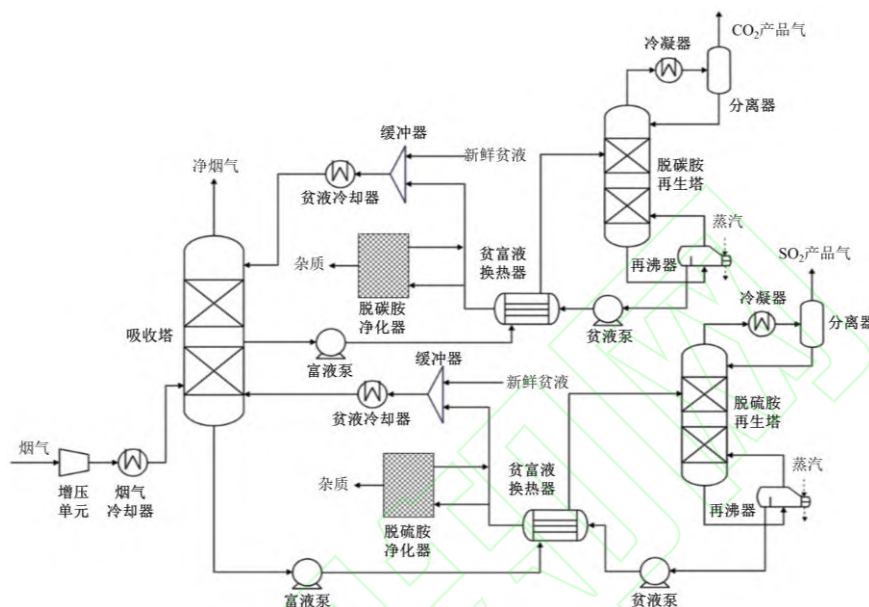


图9 基于有机胺的“单塔两级联脱-双塔再生”工艺示意图^[99]

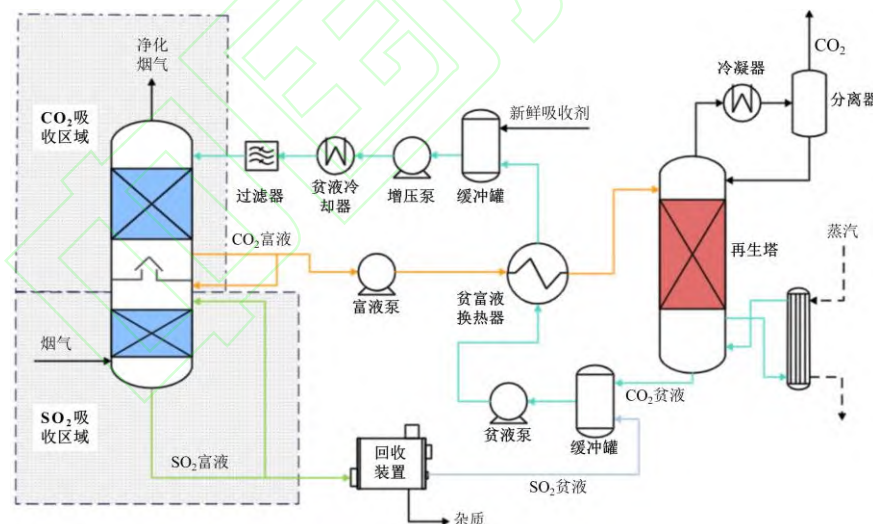


图10 基于有机胺的组合捕获工艺 CS-Cap 示意图^[21]

与基于氨水的联脱工艺类似，胺法联脱技术同样基于典型碳捕集工艺展开设计，类型也包括“单塔”、“单塔两级”等“联脱”方案。但由于有机胺对 SO_2 的选择性远远强于 CO_2 ，富液对两种气体的负载差别较大，因此富 CO_2 溶剂和富 SO_2 溶剂的再生通常分开进行。目前，胺法联脱技术报道偏少，一些节能优化配置需更充分的可行性或经济性分析，与电站系统的集成及子系统耦合带来的系列问题有待进一步开展。

2.4 其他联合脱硫脱碳技术

除上述基于钙基吸收剂、氨水和有机胺溶剂的联脱技术外，离子液体、氧化吸收剂、天然气水合物以及多种吸收剂的混合等在联脱方面的潜力也引起了部分研究者关注。

离子液体在室温下是一种液态有机盐类，由于溶解性好、稳定性强、结构可修饰、易与有机溶剂混合

等优点在烟气净化技术研究中具有重要地位^[100]。Misiak 等^[29]提出了一种同时脱除烟气 SO₂ 和 CO₂ 的 PCC 工艺——CASPER，使用丙氨酸钾盐溶液作为吸收剂，通过探究硫酸盐溶解度、汽液平衡数据、连续结晶工艺设计及电厂系统的热集成完成了 CASPER 的原理验证，并指出相较于 30% MEA 的典型捕集工艺，CASPER 能量损失减少约 0.7%。García 等^[101]研究了由 1-乙基-3-甲基咪唑啉双亚胺阳离子和五种不同阴离子耦合组成的离子液体用于捕集 SO₂ 和 CO₂，基于密度泛函理论进行分析发现，该阳离子耦合醋酸根离子 ([EMIM][AC]) 具有最佳性能。考虑到离子液体品种繁多，筛选与设计工作需要大量的时间和资本成本，Wang 等^[102]建立了一种用于离子液体脱除烟气 SO₂ 和 CO₂ 的筛选与设计策略，包括计算汽液相平衡下的吸收-选择性-解吸指标、多组分气体分离流程、热力学和物性约束以及工艺模拟。该研究推荐 1-(2-羟基乙基)-3-甲基咪唑啉双(三氟甲磺酰基)亚胺 ([C₂OHIM][Tf₂N]) 耦合 1-乙基吡啶二氰胺盐 ([C₂PY][DCA]) 可作为最佳离子吸收剂在溶剂需求和能耗方面发挥作用。氧化吸收剂可将烟气中的酸性气体氧化为易溶于碱性溶液的酸根离子，在联脱方面效果显著。王大洪等^[13]采用 H₂O₂、O₂ 和 NaClO₂ 作为氧化剂，分别与 NH₃·H₂O、MDEA 和 NaOH 三种吸收剂搭配构成 9 种氧化吸收策略，通过化学热力学原理分析得出 NaClO₂-MDEA 效果最好。天然气水合物结晶法分离 CO₂ 是一种脱除 CO₂ 的新方法，在烟气、合成气、天然气和沼气等净化领域已有一定研究积累。考虑到含硫烟气中 SO₂ 水合物容易对 CO₂ 水合物形成竞争优势，Chen 等^[103]使用四正丁基溴化铵 (TBAB) 作为水合物形成促进剂，基于气体水合物工艺对从模拟烟气中同时捕获 CO₂ 和 SO₂ 进行了实验研究，发现 95% 的 SO₂ 可通过该法去除，初始条件和水合物浓度对 CO₂ 捕集的影响更多。除了单一吸收剂的联脱外，将不同类别吸收剂混合以发挥协同作用是开发新型高效吸收剂的可行途径。罗沁澜等^[104]使用由 MDEA 和二甲基亚砷 (DMSO) 氧化剂组成的复合胺砷溶液进行了对 SO₂、CO₂ 和 NO_x 的循环吸收-解吸实验，验证了胺砷溶液同时脱硫脱碳脱氮的可行性，并考察了不同浓度下的吸收解吸特性。Choi 等^[105]提出在 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP) 溶液中加入 NH₃ 提高连续吸收、再生过程中 CO₂ 和 SO₂ 的同时脱除效率。经验证，30wt% AMP+3wt% NH₃ 的组合可使 CO₂ 和 SO₂ 的脱除效率达到 90% 以上。Li 等^[106]提出一种双水相系统，上相采用有机碱 N-羟乙基哌嗪溶液同时吸收烟气中的 CO₂ 和 SO₂，下相采用无机碱 K₂CO₃/KHCO₃ 水溶液和 KHCO₃ 沉淀物解吸 CO₂。结果表明，该双碱系统可在维持 90% 吸收率的基础上大幅降低能量损失。

总体而言，基于离子液体、氧化吸收剂、天然气水合物及混合吸收剂等的联脱技术研究还相对较少，在材料成本、反应条件、脱除效率和工艺开发等方面仍有许多难题需要突破。

综上，联脱技术基于不同吸收剂的单一酸性气体捕集工艺形成了多种工艺方法。钙法联脱技术研究多集中于材料的循环吸收-解吸特性，少数研究涉及的工艺设计由成熟钙法 FGD 工艺改进而来，其中 SO₂ 和 CO₂ 吸收反应通常被分隔在不同空间内进行，但脱硫脱碳次序的潜在影响尚未获得仔细分析。氨法联脱技术主要基于典型的 PCC 工艺进行改进，目前已形成“单塔联脱”、“双塔联脱”、“单塔两级联脱”和“双塔两级联脱”等类型，是研究最成熟的联脱技术，但该类工艺较为复杂，对于联合脱除增益效果的定量化评估以及进一步的参数控制与优化研究还比较欠缺。胺法联脱技术同样源于 PCC 工艺，也出现了“单塔”、“单塔两级”的设计方案，但富硫和富碳溶剂更适合单独再生，胺溶剂的高再生能耗是阻碍其发展的一大难题。基于其他类别吸收剂的联脱技术距离成熟还有大量工作需要开展。另外，多数联脱技术均面临硫酸盐结晶、循环运行时性能下降、缺乏与电站系统集成等问题，需要通过不断优化工艺、完善机理来实现更高效和低能耗的联合脱除。

3 烟气协同脱硫脱碳技术评估

3.1 技术比较

在本文中，我们回顾了燃煤烟气协同脱硫脱碳技术的进展。梯级脱硫脱碳技术脱胎于早期的 PCC 改造或建设项目。如表 2 所示，在一些国内外具有代表性的燃煤烟气碳捕集、利用与封存 (CCUS) 项目中，无论是国外实施 PCC 改造的先行者美国 DOW 化学公司，还是国内最早布局 PCC 技术的华能集团，均选择了在电厂原有 FGD 系统的基础上增设 PCC 系统^[107,108]。这是由于梯级脱硫脱碳技术具有这些优势：易于在已建成的电厂中实施、技术成熟、可脱除超过 90% 的 CO₂ 排放等。然而，澳大利亚在 PCC 改造项目中却倾向于另一种选择——从烟气中同时脱除 SO₂ 和 CO₂，即联脱技术。因为澳大利亚的煤电厂一般采用低硫

煤源，并不装设 FGD 装置，这意味着任意类型的 PCC 改造均需要巨大投资，而联脱技术可避免安装 FGD 系统带来的额外支出^[109]。由此可见，PCC 改造技术类型的选择与电站是否存在 FGD 系统密不可分，需要慎重评估。

表3概述了两类技术的优缺点。遗憾的是，目前绝大多数示范项目的详细数据或成本分析均属于内部专有，在公开发表的文献中无法获得。因此，关于 PCC 商业化中最关心的电厂改造成本问题还没有量化的数据用以支撑明确的结论。Mantripragada 等^[110]对类似于 Boundary Dam (BD) 和 Petro Nova (PN) 电厂的 PCC 工艺配置进行了技术经济评价，其中 PN 电厂采用额外的联合循环发电机组 (CCGT) 为 PCC 系统供电，BD 电厂则通过抽取原厂机组的蒸汽和电力满足 PCC 运行需求。结果表明，PN 电厂的 PCC 改造方案与 BD 电厂相比更适合在新建电厂部署，但 CCGT 造成的碳排放有待进一步评估。Garg 等^[111]通过 Aspen Plus 对某450MW 黑煤电厂和某2100MW 褐煤电厂的 PCC 改造技术进行了模拟评估，发现改造技术的类型对于两个电厂的投资成本影响均较小，但考虑运营成本时，采用联脱技术相比梯级脱硫脱碳技术可使总成本最多降低44%（与煤种、硫含量和再生工艺有关）。

表2 国内外运行中的燃煤烟气 CCUS 项目

地点	名称	规模	溶剂类型	能耗 (GJ/t CO ₂)	时间
美国	Warrior Run 示范项目	150t/d	MEA	-	2000
	Petro Nova 碳捕集项目	140万吨/年	KS-1	2.4	2017
德国	Staudinger 电站中试项目	-	氨基酸	2.7	2009
	Wilhelmshaven 电站中试项目	70t/d	二甘醇胺	2.7	2012
加拿大	Boundary Dam 项目	100万吨/年	MEA	-	2014
澳大利亚	Hazelwood 电站中试项目	1t/d	碳酸钾	2.5	2011
	华能北京热电厂中试项目	3000t/a	MEA	-	2008
中国	华能上海石洞口示范项目	12万吨/年	MEA	3	2009
	胜利发电厂100吨/天 CO ₂ 捕集纯化工程	100t/d	新型 MSA 复合吸收剂	5.95	2012
	长春热电厂相变型碳捕集工业装置	1000t/a	相变吸收剂	2.3	2020
	国能锦界15万吨/年 CCUS 示范项目	15万吨/年	复合胺（多氨基胺及位阻胺）	2.4	2021
	齐鲁石化-胜利油田百万吨级 CCUS 项目	1t/a	新型 MSA 复合吸收剂	-	2022

表3 不同协同脱硫脱碳技术的对比

技术类型	优点	缺点
梯级脱硫脱碳技术	<ol style="list-style-type: none"> 1. 技术成熟，工程经验丰富。 2. 易于在已有电站改造（无论是否有 FGD 系统）。 3. 脱硫和脱碳系统便于各自调控实现高脱除率。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 占地空间大，不易维护。 2. 能耗高。 3. 烟气成分对脱碳剂的影响大。
联合脱硫脱碳技术	<ol style="list-style-type: none"> 1. 节能潜力大。 2. 占地空间小，运行维护方便。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 技术不成熟，工程经验极少。 2. 不适合已有 FGD 系统的电站改造。 3. 单一吸收剂的用量更大，使吸收效率受影响，设备更易腐蚀、胺损耗更严重等。

总的来说，梯级脱硫脱碳技术目前被装设 FGD 系统的电厂视为首选。对于新建或无 FGD 系统的电厂，联脱技术可能更具成本优势。实际电厂在选择 PCC 改造路线时需从燃煤类型、当前烟气净化水平、捕集与发电、CO₂运输与储存或利用、碳税政策等多个方面综合考虑。

3.2 前景分析

大气污染物脱除技术和 CCUS 技术是煤电行业应对环境污染和气候变化的关键技术。传统的脱硫和脱碳技术存在投入高而处理对象单一的问题，因此，应用灵活、性能先进、经济可行的协同脱除技术是行业未来关注的重点。

IEA 此前发布了能源领域实现“净零排放”（NZE）的路线规划^[112]。2030年前，全球碳捕集能力有望扩大8倍，从目前4500万吨/年到4亿吨/年。这意味着国内外 PCC 工程示范项目将迎来迅速增长，电厂对于碳捕集改造的需求也在加速扩大。考虑到现有煤电基数巨大，且多数煤电厂均配有 FGD 设施，梯级脱硫脱

碳技术将迎来广阔的应用空间。联脱技术由于尚不成熟和改造要求高，除了可能受到澳大利亚等少数地区的煤电青睐，在其它地区的商业化进程存在较大阻力。然而，趋于成熟的联脱技术对于新建或尚未实现超低排放的煤电机组仍是极具竞争力的方案。

IEA 指出，2050年只有约2%的总发电量由配备 CCUS 的化石发电厂提供^[13]。在这一进程中，煤电占比将持续下降并趋于平稳，而实现 NZE 的煤电数量也将达到峰值。届时，碳捕集改造需求预计很难实现新的增长。但 CCUS 可以避免年轻的煤电资产过早退役，低排放且稳定供应的煤电也可降低可再生能源电网的故障风险，这些作用将持续支持 CCUS 在煤电行业的部署。此外，电厂的 FGD 和 PCC 改造不仅需要一次性环保投资，还需要高昂的持续运行费用，环保政策的进步也使 FGD 和 PCC 系统面临后续更新需求。从实现更长期的经济部署来看，不局限于 SO₂ 和 CO₂ 的多污染物协同脱除技术将成为未来烟气净化技术的主流。

4 结语与展望

本文全面综述了燃煤烟气 SO₂ 和 CO₂ 湿法协同脱除技术的研究进展。就烟气梯级脱硫脱碳技术而言，基于胺的 PCC 系统按“先脱硫后脱碳”的次序与 FGD 系统耦合。工业实践表明，SO₂ 对胺降解通常表现为促进作用，但对其作用机理的研究不甚完善，尚未形成统一共识。缓解 SO₂ 对胺的降解作用是该类技术研究的重要课题，强化脱硫技术可作为长期解决方案在工艺上游实现 SO₂ 近零排放，而开发降解抑制剂在短期内更易实现成本效益。就烟气联合脱硫脱碳技术而言，SO₂ 和 CO₂ 可基于单一类别吸收剂实现循环吸收-解吸，其中：氨法联脱技术获得了最广泛的研究，相应的工艺设计较为成熟；钙法、胺法联脱技术分别基于典型钙法脱硫和胺法脱碳工艺而发展迅速；有关其他类别吸收剂的联脱技术研究还极少。目前，烟气 SO₂ 和 CO₂ 协同脱除技术发展仍面临一些问题，建议在未来研究工作中对以下内容进行重点关注：

(1) 发挥梯级脱硫脱碳技术中 SO₂ 对胺的降解机理在开发预防降解措施中的作用。借助先进分析测试手段更精准地进行降解产物的定量分析，推动降解动力学模型的开发以预测胺降解结果。探究不同体系下 SO₂ 促进和抑制胺降解的浓度转折点，基于此适时调整脱硫强度为胺吸收剂提供最佳反应条件，这也可作为 SO₂ 超低排放改造目标。

(2) 聚焦联合脱硫脱碳技术在理论基础和实际需求间的研究弱项。深入研究并阐明同时脱除 SO₂ 和 CO₂ 的基本机理、动力学和不同反应的相互作用，为设计优化联脱工艺提供理论基础。推进包括电站各子系统的全流程建模研究，着重关注烟气联脱系统与电站系统的连接及相应放大技术，构建综合动力学模型以便后续的可靠性、经济性和灵活性评估。

(3) 在实现高效脱除 SO₂ 和 CO₂ 的同时，简化工艺设计，降低耦合带来的额外能耗和污染。

(4) 在推进建设碳捕集中试或示范项目的同时，加强全面技术经济性评估，为权衡不同脱除技术路线和规划未来的大型 CCUS 项目提供研究基础。

参考文献

- [1] HAO Yu, WANG Lingou, FAN Weiyang, et al. What determines China's electricity consumption? New evidence using the logarithmic mean Divisia index method[J]. Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2018, 10(1): 015909.
- [2] LIN Boqiang, OMOJU Oluwasola E, OKONKWO Jennifer U. Factors influencing renewable electricity consumption in China[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 55: 687-696.
- [3] 中华人民共和国国家统计局. 中国第三产业统计年鉴-2012[M]. 北京: 中国统计出版社, 2012.
National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. China statistical yearbook of the tertiary industry[M]. Beijing: China Statistics Press, 2012.
- [4] 顾晨, 赵瑜. 中国燃煤电厂大气污染物排放研究进展[J]. 煤炭学报, 2022, 47(12): 4352-4361.
GU Chen, ZHAO Yu. Research progress of air pollutant emissions of Chinese coal-fired power plants[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(12): 4352-4361.
- [5] 国家能源局西北监管局. 2022年我国煤炭消费量占能源消费总量 56.2%[EB/OL]. (2023-03-28) [2023-12-23].
<http://xbj.nea.gov.cn/website/Aastatic/news-239659.html>.

- Northwest Supervision Bureau of the National Energy Administration . China's coal consumption accounts for 56.2% of total energy consumption in 2022[EB/OL]. (2023-03-28) [2023-12-23]. <http://xbj.nea.gov.cn/website/Aastatic/news-239659.html>.
- [6] GUO Yiqi, ZHU Lisha, WANG Xiaopeng, et al. Assessing environmental impact of NO_x and SO₂ emissions in textiles production with chemical footprint[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 831: 154961.
- [7] FANG Mengxiang, YI Ningtong, DI Wentao, et al. Emission and control of flue gas pollutants in CO₂ chemical absorption system—A review[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2020, 93: 102904.
- [8] 武春锦, 吕武华, 梅毅, 等. 湿法烟气脱硫技术及运行经济性分析[J]. *化工进展*, 2015, 34(12): 4368-4374.
WU Chunjin, LÜ Wuhua, MEI Yi, et al. Application and running economic analysis of wet flue gas desulfurization technology[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(12): 4368-4374.
- [9] 温嵩, 韩伟, 车春霞, 等. 燃烧后二氧化碳捕集技术与应用进展[J]. *精细化工*, 2022, 39(8): 1584-1595, 1632.
WEN He, HAN Wei, CHE Chunxia, et al. Progress of post-combustion carbon dioxide capture technology development and applications[J]. *Fine Chemicals*, 2022, 39(8): 1584-1595, 1632.
- [10] 王军锋, 李金, 徐惠斌, 等. 湿法脱硫协同去除细颗粒物的研究进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(7): 3402-3411.
WANG Junfeng, LI Jin, XU Huibin, et al. Advances in research on wet desulfurization and synergistic removal of fine particles[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(7): 3402-3411.
- [11] WANG Zhiping, LUN Liyong, TAN Zhongchao, et al. Simultaneous wet desulfurization and denitration by an oxidant absorbent of NaClO₂/CaO₂[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(28): 29032-29040.
- [12] DESHWAL Bal Raj, LEE Si Hyun, JUNG Jong Hyeon, et al. Study on the removal of NO_x from simulated flue gas using acidic NaClO₂ solution[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(1): 33-38.
- [13] 王大洪, 赵兵涛, 张梓均, 等. 氧化吸收法同步脱除燃烧烟气中 SO₂, NO_x 和 CO₂ 的化学热力学及其评价[J]. *上海理工大学学报*, 2019, 41(2): 130-136.
WANG Daqi, ZHAO Bingtao, ZHANG Zijun, et al. Thermodynamics and assessment of simultaneous removal of SO₂, NO_x and CO₂ from combustion flue gas by oxidation-absorption method[J]. *Journal of University of Shanghai for Science and Technology*, 2019, 41(2): 130-136.
- [14] WU Ye, CHEN Xiaoping. The negative effects of SO₂ on CO₂ capture with K₂CO₃/Al₂O₃[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 122(2): 1041-1049.
- [15] COPPOLA Antonio, ESPOSITO Alessandro, MONTAGNARO Fabio, et al. The combined effect of H₂O and SO₂ on CO₂ uptake and sorbent attrition during fluidised bed calcium looping[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(4): 4379-4387.
- [16] KIM Chaehoon, CHOI Woosung, CHOI Minkee. SO₂-resistant amine-containing CO₂ adsorbent with a surface protection layer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(18): 16586-16593.
- [17] GAO Jubao, WANG Shujuan, WANG Jian, et al. Effect of SO₂ on the amine-based CO₂ capture solvent and improvement using ion exchange resins[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 37: 38-45.
- [18] 张成芳. 醇胺溶液吸收硫化氢和二氧化碳 第二部份 同时吸收和吸收的选择性[J]. *石油与天然气化工*, 1984, 13(6): 10-19.
ZHANG Chengfang. Selectivity of simultaneous absorption and absorption of the second part of hydrogen sulfide and carbon dioxide absorbed by ethanolamine solution[J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas*, 1984, 13(6): 10-19.
- [19] NOLAN Paul S. Combined flue gas desulfurization and carbon dioxide removal system: US6399030 [P]. 2002-06-04.
- [20] CIFERNO Jared, P, SKONE Timothy, J, RAMEZAN Massood. Carbon capture at an existing power plant[J]. *Power Engineering*, 2008, 112(5): 68-69.
- [21] COUSINS Ashleigh, PEARSON Pauline, PUXTY Graeme, et al. Simulating combined SO₂ and CO₂ capture from combustion flue gas[J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2019, 9(6): 1087-1095.
- [22] 联合国. 联合国气候变化框架公约京都议定书[R]. (1997-12-11) [2023-12-24]. <https://unfccc.int/documents/2409>.
United Nations. Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change [R]. (1997-12-11) [2023-12-24]. <https://unfccc.int/documents/2409>.
- [23] 闫静, 吴晓清, 罗志云, 等. 国外大气污染防治现状综述[J]. *中国环保产业*, 2016(2): 56-60.

- YAN Jing, WU Xiaoqing, LUO Zhiyun, et al. Review of air pollution prevention and control status in foreign countries[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2016(2): 56-60.
- [24] 张萍, 潘卫国, 郭瑞堂, 等. 燃煤烟气污染物协同控制技术的研究进展[J]. *应用化工*, 2017, 46(12): 2447-2450.
ZHANG Ping, PAN Weiguo, GUO Ruitang, et al. Advances in pollutants collaborative control technologies from coal-fired flue gas[J]. *Applied Chemical Industry*, 2017, 46(12): 2447-2450.
- [25] 乔二浪, 乔林艳, 王有斌, 等. 浅析烟气脱硫工艺的优劣性[J]. *江西化工*, 2022, 38(1): 92-94.
QIAO Erlang, QIAO Linyan, WANG Youbin, et al. A brief analysis of the advantages and disadvantages of the flue gas desulfurization process[J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 2022, 38(1): 92-94.
- [26] WANG William, RAMKUMAR Shwetha, LI Songgeng, et al. Subpilot demonstration of the carbonation-Calcination reaction (CCR) process: High-temperature CO₂ and sulfur capture from coal-fired power plants[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(11): 5094-5101.
- [27] 刘飞, 关键, 祁志福, 等. 燃煤电厂碳捕集、利用与封存技术路线选择[J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2022, 50(7): 1-13.
LIU Fei, GUAN Jian, QI Zhifu, et al. Technology route selection for carbon capture utilization and storage in coal-fired power plants[J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2022, 50(7): 1-13.
- [28] WANG Meihong, JOEL Atuman S, RAMSHAW Colin, et al. Process intensification for post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A critical review[J]. *Applied Energy*, 2015, 158: 275-291.
- [29] MISIAK Katarzyna, SANCHEZ Cristina Sanchez, VAN OS Peter, et al. Next generation post-combustion capture: Combined CO₂ and SO₂ removal[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 1150-1159.
- [30] 张琳, 瞿如敏, 王霞, 等. SO₂对膜吸收法捕集烟气中CO₂的影响[J]. *中国电机工程学报*, 2015, 35(12): 3047-3053.
ZHANG Lin, QU Rumin, WANG Xia, et al. Experimental study on the effect of SO₂ on the absorption of CO₂ by membranes[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2015, 35(12): 3047-3053.
- [31] 陆诗建, 耿春香, 赵东亚, 等. 基于AEEA的二元复合胺试剂吸收CO₂降解性能研究[J]. *高校化学工程学报*, 2017, 31(6): 1442-1451.
LU Shijian, GENG Chunxiang, ZHAO Dongya, et al. Study on the degradation of AEEA based mixed amines in CO₂ absorption[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2017, 31(6): 1442-1451.
- [32] 雷轩邈, 王甫, 朱先会, 等. 胺法碳捕集胺的降解与抑制方式的研究进展[J]. *高校化学工程学报*, 2021, 35(6): 966-978.
LEI Xuanmiao, WANG Fu, ZHU Xianhui, et al. Review on degradation and inhibition of amine from amine carbon capture processes[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2021, 35(6): 966-978.
- [33] YAMADA Mutsuo, MURAKAMI Kazumi, ODA Naoki, et al. CO₂ removal technology from flue gases containing SO₂ at thermal power plants[J]. *Journal of the Japan Institute of Energy*, 1996, 75(8): 732-741.
- [34] WILSON M, TONTIWACHWUTHIKUL P, CHAKMA A, et al. Test results from a CO₂ extraction pilot plant at boundary dam coal-fired power station[J]. *Energy*, 2004, 29(9/10): 1259-1267.
- [35] KNUDSEN Jacob N, JENSEN Jørgen N, VILHELMOSEN Poul-Jacob, et al. Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents[J]. *Energy Procedia*, 2009, 1(1): 783-790.
- [36] SHAW Devin. Cansolv CO₂ capture: The value of integration[J]. *Energy Procedia*, 2009, 1(1): 237-246.
- [37] GAO Jubao, WANG Shujuan, ZHAO Bo, et al. Pilot-scale experimental study on the CO₂ capture process with existing of SO₂: Degradation, reaction rate, and mass transfer[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(12): 5802-5809.
- [38] THOMPSON Jesse G, FRIMPONG Reynolds, REMIAS Joseph E, et al. Heat stable salt accumulation and solvent degradation in a pilot-scale CO₂ capture process using coal combustion flue gas[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2014, 14(2): 550-558.
- [39] CHAHEN Ludovic, HUARD Thierry, CUCCIA Lorena, et al. Comprehensive monitoring of MEA degradation in a post-combustion CO₂ capture pilot plant with identification of novel degradation products in gaseous effluents[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2016, 51: 305-316.
- [40] UYANGA Ito J, IDEM Raphael O. Studies of SO₂- and O₂-induced degradation of aqueous MEA during CO₂ capture from power plant flue gas streams[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(8): 2558-2566.

- [41] SUPAP T, IDEM R, TONTIWACHWUTHIKUL P, et al. Kinetics of sulfur dioxide-and oxygen-induced degradation of aqueous monoethanolamine solution during CO₂ absorption from power plant flue gas streams[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2009, 3(2): 133-142.
- [42] 高巨宝, 王淑娟, 周珊, 等. SO₂对碳捕集过程影响的实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2011, 31(5): 52-57.
GAO Jubao, WANG Shujuan, ZHOU Shan, et al. Experimental study on the influence of SO₂ on the CO₂ capture process[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2011, 31(5): 52-57.
- [43] ZHOU Shan, WANG Shujuan, SUN Chenchen, et al. SO₂ effect on degradation of MEA and some other amines[J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 896-904.
- [44] SUN Chenchen, WANG Shujuan, ZHOU Shan, et al. SO₂ effect on monoethanolamine oxidative degradation in CO₂ capture process[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 23: 98-104.
- [45] LIU Chang, ZHAO Zhongyang, SHAO Lingyu, et al. Experimental study and modified modeling on effect of SO₂ on CO₂ absorption using amine solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 448: 137751.
- [46] ROONEY P C, DUPART M S, BACON T R. Oxygen's role in alkanolamine degradation[J]. *Hydrocarbon Processing*, 1998, 77(7): 109-113.
- [47] MARIIA Pasichnyk, PETR Stanovsky, PETR Polezhaev, et al. Membrane technology for challenging separations: Removal of CO₂, SO₂ and NO_x from flue and waste gases[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023: 323.
- [48] ZHAO Y, ZHANG J, NIELSEN C P. The effects of energy paths and emission controls and standards on future trends in China's emissions of primary air pollutants[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(17): 8849-8868.
- [49] HOFELSAUER J, NOTTER W, MAROCCO L, et al. Improvement of SO₂ removal with application of wall rings and advanced CFD modelling-The FGD plant in the megalopolis power plant[J]. *VGB Powertech*, 2008, 88(3): 85-89.
- [50] 史贵君. 魏家崙电厂660MW超临界机组脱硫超低排放改造研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2018.
SHI Guijun. Study on desulfurization ultra-low emissions renovation of 660MW supercritical unit in Weijiamao power plant[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2018.
- [51] 梁磊. 高浓度SO₂石灰石-石膏湿法脱硫系统升级改造及应用[J]. *电力科学与工程*, 2016, 32(4): 71-74, 78.
LIANG Lei. Upgrading reconstruction and application of high concentration SO₂ limestone gypsum wet desulfurization system[J]. *Electric Power Science and Engineering*, 2016, 32(4): 71-74, 78.
- [52] 李兴华, 何育东. 燃煤火电机组SO₂超低排放改造方案研究[J]. *中国电力*, 2015, 48(10): 148-151, 160.
LI Xinghua, HE Yudong. Study on modification of ultra-low SO₂ emission in coal-fired power plants[J]. *Electric Power*, 2015, 48(10): 148-151, 160.
- [53] 卢泓越. 燃煤机组烟气污染物超低排放研究[J]. *电力科技与环保*, 2014, 30(5): 8-11.
LU Hongyue. Research of the domestic 600MW supercritical coal-fired units ultra in low emissions of flue gas[J]. *Power Technology and Environmental Protection*, 2014, 30(5): 8-11.
- [54] 吴琼艳, 邹锐, 何佳, 等. 600MW“W”火焰炉超低排放改造方案研究与优化[C]// 2023年电力行业技术监督工作交流会暨专业技术论坛论文集(下册). 南宁, 2023: 1002-1007.
WU Qiongyan, ZOU Rui, HE Jia, et al. Research and optimization of ultra-low emission transformation plan for 600MW "W" flame furnace[C]// *Proceedings of the 2023 Power Industry Technical Supervision Work Exchange Meeting and Professional Technical Forum (Next Book)*. Nanning, 2023: 1002-1007.
- [55] 张赢丹, 丁俊, 丁宏. 单塔双区脱硫技术在燃煤电厂中的应用[J]. *浙江电力*, 2018, 37(3): 73-76.
ZHANG Yingdan, DING Jun, DING Hong. Application of single tower and double zone desulphurization technology in coal-fired power plants[J]. *Zhejiang Electric Power*, 2018, 37(3): 73-76.
- [56] 何永胜, 高继贤, 陈泽民, 等. 单塔双区湿法高效脱硫技术应用[J]. *环境影响评价*, 2015, 37(5): 52-56.
HE Yongsheng, GAO Jixian, CHEN Zemin, et al. Application of "one-absorber two-sections" high efficiency wet flue gas desulfurization technology[J]. *Environmental Impact Assessment*, 2015, 37(5): 52-56.
- [57] 霍玉涛, 刘丹丹. 单塔双循环技术在山西某超低排放项目上的应用[J]. *当代化工研究*, 2023(3): 98-100.
HUO Yutao, LIU Dandan. Single tower double cycle technology application in an ultra-low emission project in Shanxi

Province[J]. *Modern Chemical Research*, 2023(3): 98-100.

- [58] 刘同干. 单塔双循环脱硫技术在1000MW 燃煤机组上的应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2019.
LIU Tonggan. Application of single-tower double-cycle desulfurization technology in 1000MW coal-fired unit[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2019.
- [59] NIE Peng fei. Study of the capacity extension scheme for 600 MW unit wet flue gas desulfurization in a power plant[J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1092/1093: 917-922.
- [60] 高广军, 赵家涛, 王玉祥, 等. 双塔双循环技术在火电厂脱硫改造中的应用[J]. *江苏电机工程*, 2015, 34(4): 79-80.
GAO Guangjun, ZHAO Jiatao, WANG Yuxiang, et al. Application of two tower-two cycle technique for desulphurization retrofit of coal-fired thermal power units[J]. *Jiangsu Electrical Engineering*, 2015, 34(4): 79-80.
- [61] 郭健. 任丘电厂湿法脱硫双塔串联系统改造研究及应用[D]. 北京: 华北电力大学, 2018.
GUO Jian. Research and application of reformation for twin towers series system of wet desulphurization in Renqiu power plant[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2018.
- [62] 张彦明. 火电燃煤机组脱硫超净改造工程实践研究[J]. *资源节约与环保*, 2018(5): 17-18.
ZHANG Yanming. Practical study on ultra-clean desulfurization reconstruction project of thermal power coal-fired units[J]. *Resources Economization & Environmental Protection*, 2018(5): 17-18.
- [63] 钟洪禄, 刘涛, 杨利军, 等. 湿法烟气脱硫吸收塔顶升改造方案[J]. *中国资源综合利用*, 2020, 38(3): 176-180.
ZHONG Honglu, LIU Tao, YANG Lijun, et al. Wet flue gas desulfurization absorption tower uplifting transformation scheme[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2020, 38(3): 176-180.
- [64] 李健. 某燃煤电厂烟气超低排放改造工程案例[J]. *安徽化工*, 2023, 49(3): 123-127.
LI Jian. A case study of flue gas ultra-low emission transformation project of a coal-fired power plant[J]. *Anhui Chemical Industry*, 2023, 49(3): 123-127.
- [65] 郭静静, 陈帅, 王匡. 火电厂湿法烟气脱硫系统技术改造实践[J]. *冶金能源*, 2022, 41(5): 61-64.
GUO Jingjing, CHEN Shuai, WANG Kuang. Technical reform practice of flue gas desulfurization system in thermal power plant[J]. *Energy for Metallurgical Industry*, 2022, 41(5): 61-64.
- [66] 孙昀, 王辉. 兰州石化公司燃煤锅炉超低排放技术改造[J]. *化工安全与环境*, 2023, 36(4): 47-52.
SUN Yun, WANG Hui. Technical transformation of ultra-low emission of coal-fired boilers in Lanzhou Petrochemical Company[J]. *Chemical Safety & Environment*, 2023, 36(4): 47-52.
- [67] GOFF George S, ROCHELLE Gary T. Oxidation inhibitors for copper and iron catalyzed degradation of monoethanolamine in CO₂ capture processes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(8): 2513-2521.
- [68] IDEM Raphael, TONTIWACHWUTHIKUL Paitoon, SAIWAN Chintana, et al. Method for inhibiting amine degradation during CO₂ capture from a gas stream: US8105420 [P]. 2012-01-31.
- [69] SUPAP Teeradet, IDEM Raphael, TONTIWACHWUTHIKUL Paitoon, et al. Investigation of degradation inhibitors on CO₂ capture process[J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 583-590.
- [70] ZHAO Zhijun, DONG Haifeng, HUANG Ying, et al. Ionic degradation inhibitors and kinetic models for CO₂ capture with aqueous monoethanolamine[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 39: 119-128.
- [71] SEXTON Andrew J. Amine oxidation in carbon dioxide capture processes[D]. Austin: The University of Texas at Austin, 2008.
- [72] SEXTON Andrew J, ROCHELLE Gary T. Catalysts and inhibitors for oxidative degradation of monoethanolamine[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2009, 3(6): 704-711.
- [73] KOHL Arthur L, NIELSEN R. Gas purification[M]. Elsevier, 1997.
- [74] ISLAS Jorge, GRANDE Genice. Abatement costs of SO₂- control options in the Mexican electric-power sector[J]. *Applied Energy*, 2008, 85(2/3): 80-94.
- [75] HUTSON Nick D, KRZYZYNSKA Renata, SRIVASTAVA Ravi K. Simultaneous removal of SO₂, NO_x, and Hg from coal flue gas using a NaClO₂-enhanced wet scrubber[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(16): 5825-5831.
- [76] 张佩文. 多孔材料负载离子液体在吸收 SO₂、NO₂、CO₂中的应用[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2019.
ZHANG Peiwen. Application of porous material loaded ionic liquids in absorption of SO₂, NO₂, CO₂[D]. Shijiazhuang: Hebei

University of Science and Technology, 2019.

- [77] 陈姝晖, 伍岳, 张文祥, 等. 离子型有机多孔聚合物的制备及其烟气脱硫耦合脱碳性质[J]. 化工进展, 2023, 42(2): 1028-1038.
CHEN Shuhui, WU Yue, ZHANG Wenxiang, et al. Preparation of ionic organic porous polymer and its coupled desulfurization and decarbonization properties in flue gas[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(2): 1028-1038.
- [78] COPPOLA Antonio, SCALA Fabrizio. A preliminary techno-economic analysis on the calcium looping process with simultaneous capture of CO₂ and SO₂ from a coal-based combustion power plant[J]. Energies, 2020, 13(9): 2176.
- [79] 王海堂, 张莹, 李挺, 等. 钙基脱硫剂在烟气脱硫中的研究现状分析[J]. 广东化工, 2023, 50(7): 159-160, 167.
WANG Haitang, ZHANG Ying, LI Ting, et al. Analysis of the research status of calcium-based desulfurizers in flue gas desulfurization[J]. Guangdong Chemical Industry, 2023, 50(7): 159-160, 167.
- [80] 况文娟, 考宏涛, 任斌, 等. 钙基吸收剂循环吸收 CO₂ 技术的研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(6): 1356-1360.
KUANG Wenjuan, KAO Hongtao, REN Bin, et al. Research progress of cyclic absorbing CO₂ technology with Ca-based sorbents[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(6): 1356-1360.
- [81] 高生军, 段俊, 赵玲. 燃煤烟气脱硫脱硝脱碳一体化技术的研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(7): 2234-2245.
GAO Shengjun, DUAN Jun, ZHAO Ling. Research progress on integrated technology for desulfurization, denitration and decarbonization of coal-fired flue gas[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(7): 2234-2245.
- [82] SUN Ping, GRACE John R, LIM C Jim, et al. Sequential capture of CO₂ and SO₂ in a pressurized TGA simulating FBC conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(8): 2943-2949.
- [83] 郭名女, 张力, 唐强, 等. CaO/MgO 和 CaO/Ca₉Al₆O₁₈ 同时捕集 CO₂/SO₂ 的循环吸收特性[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(6): 757-762.
GUO Mingnü, ZHANG Li, TANG Qiang, et al. Cyclic adsorption characteristic of CaO/MgO and CaO/Ca₉Al₆O₁₈ for simultaneous CO₂/SO₂ capture[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(6): 757-762.
- [84] 陈鸿伟, 赵争辉, 王为力. 石灰石联合脱碳脱硫影响因素及表面结构的分析[J]. 动力工程学报, 2013, 33(3): 210-217.
CHEN Hongwei, ZHAO Zhenghui, WANG Weili. Factors influencing simultaneous CO₂/SO₂ capture by Ca-based sorbent and evolution of the limestone surface structure[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2013, 33(3): 210-217.
- [85] BASINAS Panagiotis, WU Yinghai, GRAMMELIS Panagiotis, et al. Effect of pressure and gas concentration on CO₂ and SO₂ capture performance of limestones[J]. Fuel, 2014, 122: 236-246.
- [86] 薛章涵. 燃煤锅炉烟气脱硫脱碳单元与热力系统集成优化[D]. 北京: 华北电力大学, 2017.
XUE Zhanghan. Integrated optimization of flue gas desulphurization and decarbonization unit and power generation system in a coal-fired power plant[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2017.
- [87] 余景文. 氨水溶液脱除燃煤电站烟气中二氧化碳能耗研究[D]. 北京: 清华大学, 2016.
YU Jingwen. Study on energy requirement for CO₂ capture with aqueous ammonia solution[D]. Beijing: Tsinghua University, 2016.
- [88] KIM You Jeong, YOU Jong Kyun, HONG Won Hi, et al. Characteristics of CO₂ absorption into aqueous ammonia[J]. Separation Science and Technology, 2008, 43(4): 766-777.
- [89] 陈坡一. 氨法脱硫副产物亚硫酸铵浆液氧化技术[J]. 广州化工, 2013, 41(18): 149-151, 168.
CHEN Poyi. The oxidation technology of ammonia desulfurization by-product ammonium sulfite slurry[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(18): 149-151, 168.
- [90] GAO Xiang, DING Honglei, DU Zhen, et al. Gas-liquid absorption reaction between (NH₄)₂SO₃ solution and SO₂ for ammonia-based wet flue gas desulfurization[J]. Applied Energy, 2010, 87(8): 2647-2651.
- [91] YU Hai, MORGAN Scott, ALLPORT Andrew, et al. Results from trialling aqueous NH₃ based post-combustion capture in a pilot plant at Munmorah power station: Absorption[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2011, 89(8): 1204-1215.
- [92] 齐国杰, 王淑娟, 余景文, 等. 氨水溶液联合脱除燃煤烟气中 CO₂ 和 SO₂ 的模拟和经济性分析[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(17): 16-23, 6.
QI Guojie, WANG Shujuan, YU Jingwen, et al. Modeling and economic analysis on combined capture of CO₂ and SO₂ in flue

- gas using aqueous ammonia[J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(17): 16-23, 6.
- [93] LI Kangkang, YU Hai, YAN Shuiping, et al. Technoeconomic assessment of an advanced aqueous ammonia-based postcombustion capture process integrated with a 650-MW coal-fired power station[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(19): 10746-10755.
- [94] JIANG Kaiqi, YU Hai, CHEN Linghong, et al. An advanced, ammonia-based combined NO_x/SO_x/CO₂ emission control process towards a low-cost, clean coal technology[J]. Applied Energy, 2020, 260: 114316.
- [95] 徐学基. 可循环胺类吸收剂用于烟气脱硫脱碳的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
XU Xueji. The study on recyclable amine absorber used for flue gas desulfurization decarburization[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2017.
- [96] 梁锋. 有机胺法脱除二氧化硫工艺技术进展[J]. 硫酸工业, 2019(10): 14-19.
LIANG Feng. Technological progress of sulphur dioxide removal by organic amines method[J]. Sulphuric Acid Industry, 2019(10): 14-19.
- [97] 符乐, 杨阳, 徐文青, 等. 新型相变有机胺吸收捕集 CO₂技术研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(4): 2068-2080.
FU Le, YANG Yang, XU Wenqing, et al. Research progress in CO₂ capture technology using novel biphasic organic amine absorbent[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(4): 2068-2080.
- [98] YU Y S, LI Y, LI Q, et al. An innovative process for simultaneous removal of CO₂ and SO₂ from flue gas of a power plant by energy integration[J]. Energy Conversion and Management, 2009, 50(12): 2885-2892.
- [99] 晋旭东, 马晓峰. 利用有机胺进行烟气中 SO₂和 CO₂双脱的探讨[J]. 山西电力, 2015(6): 66-69.
JIN Xudong, MA Xiaofeng. Using organic amine to remove SO₂ and CO₂ from flue gas[J]. Shanxi Electric Power, 2015(6): 66-69.
- [100] LIU Yu, ZHAO Ercheng, ZHU Wentao, et al. Determination of four heterocyclic insecticides by ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction in water samples[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(6): 885-891.
- [101] GARCÍA Gregorio, ATILHAN Mert, APARICIO Santiago. Simultaneous CO₂ and SO₂ capture by using ionic liquids: A theoretical approach[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(7): 5411-5422.
- [102] WANG Kai, XU Weijie, WANG Qinglian, et al. Rational design and screening of ionic liquid absorbents for simultaneous and stepwise separations of SO₂ and CO₂ from flue gas[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(6): 2548-2561.
- [103] CHEN Zhaoyang, CHEN Chao, ZHANG Yu, et al. Carbon dioxide and sulfur dioxide capture from flue gas by gas hydrate based process[J]. Energy Procedia, 2017, 142: 3454-3459.
- [104] 罗沁澜, 张义锋, 李娜, 等. 复合胺砷溶液同时吸收并分部解吸 CO₂/SO₂/NO_x 循环实验研究[J]. 工程热物理学报, 2016, 37(6): 1237-1242.
LUO Qinlan, ZHANG Yifeng, LI Na, et al. Experimental studies on absorption and regeneration performance of compound amine sulphone solvents on CO₂, SO₂ and NO_x capture[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2016, 37(6): 1237-1242.
- [105] CHOI Won-Joon, MIN Byoung-Moo, SHON Byung-Hyun, et al. Characteristics of absorption/regeneration of CO₂-SO₂ binary systems into aqueous AMP+ ammonia solutions[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 15(5): 635-640.
- [106] LI Yang, WANG H Paul, LIAO Changyu, et al. Dual alkali solvent system for CO₂ capture from flue gas[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(15): 8824-8831.
- [107] 刘克峰, 刘陶然, 蔡勇, 等. 二氧化碳捕集技术研究和工程示范进展[J/OL]. 化工进展, 1-15 [2023-12-29]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2023-0730>.
LIU Kefeng, LIU Taoran, CAI Yong, et al. Progress in research and engineering demonstration of CO₂ capture technology[J/OL]. Chemical Industry and Engineering Progress, 1-15 [2023-12-29]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2023-0730>.
- [108] DAVOODI Shadfar, AL-SHARGABI Mohammed, WOOD David A, et al. Review of technological progress in carbon dioxide capture, storage, and utilization[J]. Gas Science and Engineering, 2023, 117: 205070.
- [109] WAPPEL David, KHAN Ash, SHALLCROSS David, et al. The effect of SO₂ on CO₂ absorption in an aqueous potassium carbonate solvent[J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 125-131.
- [110] MANTRIPRAGADA Hari C, ZHAI Haibo, RUBIN Edward S. Boundary Dam or Petra Nova—Which is a better model for CCS

energy supply?[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, 82: 59-68.

- [111] GARG Bharti, HAQUE Nawshad, COUSINS Ashleigh, et al. Techno-economic evaluation of amine-reclamation technologies and combined CO₂/SO₂ capture for Australian coal-fired plants[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2020, 98: 103065.
- [112] IEA. Net Zero Roadmap: A global pathway to keep the 1.5°C goal in reach[R/OL]. (2023-09) [2023-12-31]. <https://www.iea.org/reports/net-zero-roadmap-a-global-pathway-to-keep-the-15-0c-goal-in-reach>.
- [113] IEA. CCUS policies and business models: building a commercial market[R/OL]. (2023-11) [2023-12-31]. <https://www.iea.org/reports/ccus-policies-and-business-models-building-a-commercial-market>.

