

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018110103

李雁, 郭昌胜, 侯嵩, 等. 固体废物焚烧过程中二噁英的排放和生成机理研究进展[J]. 环境化学, 2019, 38(4): 746-759.

LI Yan, GUO Changsheng, HOU Song, et al. The formation mechanisms and emission of dioxin during the solid waste incineration process[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(4): 746-759.

## 固体废物焚烧过程中二噁英的排放和生成机理研究进展\*

李 雁<sup>1,2</sup> 郭昌胜<sup>2</sup> 侯 嵩<sup>2\*\*</sup> 高建峰<sup>1</sup> 徐 建<sup>2</sup>

(1. 中北大学理学院, 太原, 030051; 2. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京, 100012)

**摘 要** 二噁英作为一类持久性有机污染物,因其具有强毒性和生物累积性而被广泛关注,为减少二噁英对生态环境造成的影响,研究环境中二噁英的来源及生成机理尤为重要.固体废物焚烧是二噁英在环境中的主要来源之一.本文综述了固体废物焚烧过程中产生二噁英的浓度水平,着重分析了不同因素对二噁英生成情况的影响,同时结合近年来量子化学在研究燃烧过程中二噁英生成机理方面的应用,系统阐述了典型二噁英前驱物燃烧生成二噁英的反应路径,并对深入研究固体废物焚烧中产生的二噁英对周边环境的危害提出了建议.

**关键词** 固体废物, 二噁英, 焚烧, 生成机理, 量子化学.

### The formation mechanisms and emission of dioxin during the solid waste incineration process

LI Yan<sup>1,2</sup> GUO Changsheng<sup>2</sup> HOU Song<sup>2\*\*</sup> GAO Jianfeng<sup>1</sup> XU Jian<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, College of Science, North University of China, Taiyuan, 030051, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing, 100012, China)

**Abstract:** As a group of persistent organic pollutants, dioxins have drawn much attention because of their high toxicity and bioaccumulation potency. In order to reduce the adverse effect of dioxins on the ecological environment, it is important to investigate the sources and formation mechanisms of dioxins in the environment. The incineration of solid waste is one of the main sources of dioxins. In this paper the concentration of dioxins formed during the solid waste incineration process was reviewed, and the influencing parameters on dioxin formation was analyzed. The reaction pathways of dioxin formation from the combustion of typical dioxin precursors were also systemically elaborated, based on the application of quantum chemistry on the dioxin formation mechanisms studies in recent years. Further study on the effect of dioxins produced by solid waste incineration to the surrounding environment was proposed as well.

**Keywords:** solid waste, dioxins, incineration, formation mechanisms, quantum chemistry.

二噁英是多氯二苯并-对-二噁英 (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin, PCDD) 和多氯二苯并呋喃 (polychlorinated dibenzofuran, PCDF) 的总称,根据氯原子取代位置及数目的不同,共有 210 种同系物.其

2018 年 11 月 1 日收稿 (Received: November 1, 2018).

\* 国家自然科学基金 (41703122) 资助.

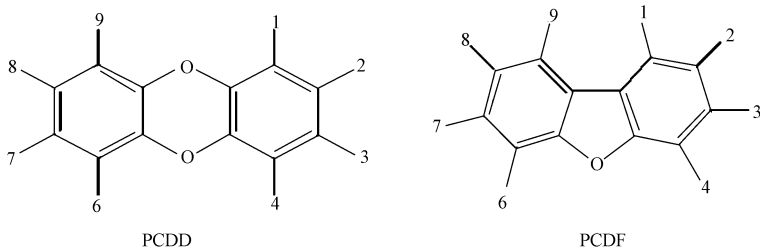
Supported by the National Natural Science Foundation of China (41703122).

\*\* 通讯联系人, Tel: 010-84915103, E-mail: housong@craes.org.cn

Corresponding author, Tel: 010-84915103, E-mail: housong@craes.org.cn

中,在 2,3,7,8 这些位置上有氯原子取代的四氯二苯并二噁英毒性较强,以 2,3,7,8-TeCDD 毒性为最,其毒性相当于氰化钾(KCN)毒性的 1000 倍,因此被称为“地球上毒性最强的毒物”<sup>[1-2]</sup>.1968 年,日本米糠油受二噁英污染,导致 16 人死亡,14000 多人受伤,死者体内二噁英浓度达到 154 ng·kg<sup>-1</sup>.1961—1975 年美国军队在越南北方喷洒大量含二噁英的落叶剂“橙剂 (Agent Orange)”,由于二噁英的生物累积性导致该区域出现动物生殖系统异常,孕妇先天性流产的情况<sup>[3]</sup>.1976 年,意大利塞维索农药厂发生爆炸,2 kg 二噁英泄漏,导致 450 多人急性中毒,1100 多只动物死亡,许多儿童面颊出现水疱<sup>[4]</sup>.随着二噁英“事故性污染”报道的逐渐频繁,二噁英对环境及人类健康的危害也受到国际社会的广泛关注<sup>[5-6]</sup>.2001 年 5 月 23 日,联合国环境规划署正式将二噁英列入《关于持久性有机污染物 (POP) 的斯德哥尔摩公约》<sup>[7]</sup>.

PCDD/F 结构式:



电子固体废物、医疗废物、含氯城市垃圾、生活垃圾以及污水厂污泥等固体废物的焚烧处置是环境中二噁英的主要来源<sup>[8]</sup>.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 年中国固废焚烧产生的二噁英排放量为 1757.6 g 毒性当量 (toxic equivalent quantity, TEQ),占全国向空气排放总量的 12.1%, 占有源排放总量的 17.2%.一些学者在实验室条件下以电子垃圾中常见的二噁英前驱物氯酚 (chlorophenol, CP) 和氯苯 (chlorobenzene, CBz) 作为反应物来模拟二噁英在焚烧过程中的生成情况.Vogg 等<sup>[9]</sup>以五氯酚为反应物,在温度为 300 ℃、氧气浓度为 1%—10% (体积分数) 的条件下,发现 PCDD/F 浓度最高可达 13.07 μg·g<sup>-1</sup>.随着对二噁英在环境中的浓度及毒性当量研究的深入,二噁英在焚烧过程中的生成机理成为了近年来学者关注的重点.

本文系统梳理了在垃圾焚烧过程中及实验室焚烧条件下二噁英的生成情况,分析了氧气浓度、催化剂种类及其他因素对二噁英生成的影响,重点阐述了典型二噁英前驱物在焚烧过程中二噁英的生成机理,以期对相关领域的研究者提供参考借鉴.

1 固体废物焚烧排放的二噁英在不同介质中污染现状 (Pollution status of dioxins in different matrices from the emission of solid waste incineration)

1.1 固体垃圾焚烧厂周边大气中二噁英的污染情况

固体垃圾的焚烧是环境中二噁英的主要来源之一<sup>[10-15]</sup>,目前国内外对垃圾焚烧厂周边大气环境中二噁英的排放情况已有较多报道 (表 1).Bie 等<sup>[16]</sup>对循环流化床垃圾焚烧炉烟气中二噁英的排放进行了研究,结果显示烟气中二噁英的排放浓度为 0.02 ng I-TEQ·m<sup>-3</sup>.在杭州某城市垃圾焚烧厂周边大气中,二噁英主要以 TCDF 为主,在 6 组样品中,TCDF 占总 PCDD/F 的百分比最高可达 41%<sup>[10]</sup>.张刚<sup>[11]</sup>对我国实际工程领域内废物焚烧过程中二噁英的排放进行了研究,发现垃圾焚烧产生的烟气中 2,3,4,7,8-PeCDF 的毒性当量排第一位,占总的二噁英毒性当量的 45%—55%,其次为 2,3,4,6,7,8-HxCDF,占 13%—28%.在韩国富川某城市垃圾焚烧厂周边大气中,二噁英主要以 OCDD 为主<sup>[12]</sup>.Ni 等<sup>[17]</sup>研究了中国 19 个城市固体废物焚烧炉尾气中 PCDD/F 的生成情况,发现 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、OCDD 和 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 为尾气中 PCDD/F 的主要产物,分别占 PCDD/F 总量的 14.3%±1.6%, 27.2%±5.4% 和 15.8%±2.7%.由表 1 可看出,垃圾焚烧过程烟道气中检出的二噁英浓度明显高于释放到周围大气中二噁英浓度,且焚烧过程中生成的二噁英多为高氯代二噁英 (Cl≥4).

1.2 固体垃圾焚烧厂周边土壤中二噁英的污染情况

固体垃圾焚烧厂周边大气中的二噁英通过大气干沉降和湿沉降转移到地面,进而进入到土壤中,导致周边土壤遭受二噁英污染.Caserini 等<sup>[18]</sup>选取 3 个不同垃圾焚烧厂周围的土壤作为研究对象,对样品

中的二噁英浓度进行检测,发现这三类土壤样品中的二噁英浓度分别为 0.7—1.5、1.1—1.4、0.08—1.2 pg I-TEQ·g<sup>-1</sup>,即工业用地受二噁英污染比农业用地严重,当对烟气控制技术进行优化后,二噁英污染能得到较大程度的减缓.为研究 PCDD/F 在西班牙加泰罗尼亚地区的污染情况,Schuhmacher 等<sup>[19-20]</sup>在距离一个垃圾焚烧厂 7 km 范围内,选取了 40 个土壤样品作为研究对象,检测到城市土壤及周边农村土壤中二噁英的浓度范围分别为 0.63—24.2 ng I-TEQ·g<sup>-1</sup>和 0.08—8.4 ng I-TEQ·g<sup>-1</sup>,距离垃圾焚烧厂较近的城市土壤样品中 PCDD/F 浓度明显高于农村土壤样品中 PCDD/F 浓度.Cheng 等<sup>[14]</sup>对中国台湾新竹城市固体废弃物焚烧炉周边土壤中的二噁英进行了调查,发现土壤样品中二噁英毒性当量为 0.524—5.020 ng I-TEQ·g<sup>-1</sup>.垃圾焚烧排放产生的二噁英是土壤环境中二噁英的主要来源之一.

表 1 部分地区垃圾焚烧炉周围大气及烟道气中二噁英浓度

| Table 1 Dioxin concentration in atmosphere around waste incinerators and flue gas in some areas |                 |                                                  |                                      |                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| 国家/地区<br>Country/Region                                                                         | 检测对象<br>Objects | 主要二噁英种类<br>Dioxins                               | 毒性当量<br>Toxic Equivalent Quantity    | 参考文献<br>References |
| 中国杭州                                                                                            | 周围大气            | OCDD/F                                           | 0.059—3.03 pg I-TEQ·m <sup>-3</sup>  | [10]               |
| 中国台湾                                                                                            | 周围大气            | 除 2,3,7,8-TeCDD 和 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF 之外的 PCDD/F | 0.08—3.01 pg I-TEQ·m <sup>-3</sup>   | [11]               |
| 中国新竹                                                                                            | 周围大气            | 1,2,3,7,8,9-HxCDD、OCDD 和 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD     | 0.058—0.127 pg I-TEQ·m <sup>-3</sup> | [11]               |
| 韩国富川                                                                                            | 周围大气            | OCDD                                             | 0.22—1.16 pg I-TEQ·m <sup>-3</sup>   | [12]               |
| 中国                                                                                              | 烟道气             | OCDD 和 HpCDD                                     | 0.042—2.46 ng I-TEQ·m <sup>-3</sup>  | [13]               |
| 中国                                                                                              | 烟道气             | 2,3,4,7,8-PeCDF                                  | 0.0042—7.9 ng I-TEQ·m <sup>-3</sup>  | [14]               |
| 韩国                                                                                              | 烟道气             | OCDD                                             | 0.073—5.6 ng I-TEQ·m <sup>-3</sup>   | [15]               |

1.3 固体垃圾焚烧厂周边水环境中二噁英的污染情况

目前,关于焚烧厂周围水体中二噁英的污染情况报道较为少见,但一些学者对河流中二噁英的其他来源进行了报道.在智利某城市的工业区和居民区附近以及距离该城市 30 km 处的河流沉积物中,研究发现,前者 PCDD/F 的浓度平均值为 942 ng·kg<sup>-1</sup>,而后者浓度平均值为 124 ng·kg<sup>-1</sup>,表明该地区工业生产和城市垃圾是二噁英的主要产生源<sup>[21]</sup>.Götz 等<sup>[22]</sup>分析了德国易北河从 20 世纪 40 年代到现在的水环境中二噁英浓度变化情况,由于早期易北河附近存在镁工厂,致使水体中二噁英浓度高达 1.5 I-TEQ·g<sup>-1</sup>,随着 1945 年该厂停运后,河水中二噁英的浓度也逐渐降低,表明该工厂是当地二噁英的主要排放源.工业排放及城市垃圾的焚烧处置所释放的二噁英对周边水体的影响不容忽视.

2 二噁英生成的影响因素 (Factors influencing the formation of dioxins)

在固体废物焚烧过程中,氧气浓度、催化剂种类、氯离子浓度等因素都会影响二噁英的生成<sup>[23]</sup>,目前国内外学者对二噁英生成的影响因素研究主要集中在氧气浓度、催化剂种类及温度这三方面,本文主要讨论氧气浓度和催化剂种类对二噁英生成的影响,此外,也介绍了影响二噁英生成的其他因素.

2.1 氧气浓度对二噁英生成的影响

反应系统中氧气浓度是影响二噁英生成的重要因素<sup>[24]</sup>.Pekárek 等<sup>[25]</sup>研究了城市固体废物焚烧过程二噁英的生成情况,发现 PCDD/F 的浓度在 0%—10% (体积分数)的 O<sub>2</sub> 浓度范围内随着 O<sub>2</sub> 浓度的减少而降低,且生成的 PCDF 浓度远高于 PCDD 浓度(表 2).Zhang 等<sup>[26]</sup>以城市固体废物焚烧产生的烟气作为研究对象,分析了烟气中的 4 到 8 氯取代的 PCDD/F 的生成浓度,发现 O<sub>2</sub> 水平从 6.0% 增加到 10.5% 时,PCDD/F 的浓度从 16.9 ng·m<sup>-3</sup> 增加到 34.3 ng·m<sup>-3</sup>.一些学者在实验室条件下仅改变 O<sub>2</sub> 浓度,进一步明确了 O<sub>2</sub> 浓度对 PCDD/F 在焚烧过程中生成浓度的影响.Chang 等<sup>[24]</sup>通过控制 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的体积比,调节 O<sub>2</sub> 体积分数为 1%—100%,发现当 O<sub>2</sub> 为 7.5% 时 PCDD/F 的浓度最高,且随着 O<sub>2</sub> 浓度 (0.0%—7.5%) 增加,PCDD/PCDF 比例逐渐升高.陆胜勇等<sup>[27]</sup>报道了 340 ℃ 时 O<sub>2</sub> 浓度对二噁英从头合成过程的影响,研究发现 O<sub>2</sub> 浓度对生成的二噁英同系物种类有较大影响,当 O<sub>2</sub> 的体积分数为 0.1% 时,OCDD 和 Hp-CDF、OCDF 占总 PCDD/F 的 92%,而当 O<sub>2</sub> 体积分数上升到 10% 时,该比例下将到 71%,可见 O<sub>2</sub> 浓度

增加更利于低氯代二噁英同系物的生成.孙敬龙等<sup>[5]</sup>在不同 O<sub>2</sub> 浓度条件下对生活垃圾进行了热解实验,结果表明,在无氧条件下 PCDD/F 生成浓度较低,当 O<sub>2</sub> 浓度在 0%—33% 体积分数范围内,PCDD/F 的生成浓度随 O<sub>2</sub> 浓度的升高而升高,而当 O<sub>2</sub> 浓度过高(>33% 体积分数)时,PCDD/F 浓度与 O<sub>2</sub> 浓度呈现负相关.陈帅帅等<sup>[28]</sup>选取电视机塑料壳、洗衣机塑料壳以及线路板作为焚烧物,研究氧气浓度与焚烧过程中二噁英生成浓度的关系,发现当氧气浓度在 0%—30% 时,二噁英浓度随氧气浓度升高而升高,当氧气浓度高于 30% 时,则相反.综上所述,在燃烧过程中 O<sub>2</sub> 浓度的升高在一定范围内有利于 PCDD/F 的生成,但随着 O<sub>2</sub> 浓度的增加,反应系统的燃烧效率得到提高进而导致二噁英前驱物的浓度降低,反而抑制了 PCDD/F 的生成.

表 2 不同 O<sub>2</sub> 浓度下城市固体废物焚烧过程中 PCDD/F 生成情况(温度:340 ℃,单位:ng·g<sup>-1</sup>)<sup>[25]</sup>

| Table 2 Formation of PCDD/F during municipal solid waste incineration under different O <sub>2</sub> concentrations (Temperature: 340 ℃, Unit: ng·g <sup>-1</sup> ) <sup>[25]</sup> |                   |                  |                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------|------------------|
| 同系物 Homologues                                                                                                                                                                      | 10%O <sub>2</sub> | 1%O <sub>2</sub> | 0%O <sub>2</sub> |
| PCDD                                                                                                                                                                                | 4654              | 1106             | 229              |
| PCDF                                                                                                                                                                                | 12650             | 4438             | 1208             |
| 总 PCDD/F                                                                                                                                                                            | 17304             | 5544             | 1437             |
| PCDD/PCDF                                                                                                                                                                           | 0.37              | 0.25             | 0.19             |

2.2 催化剂对二噁英生成的影响

一些过渡金属(Cu、Fe、Zn、Ni、Cr、Al 等)及其无机盐类化合物在污染物焚烧过程中具有较强的催化作用<sup>[29-33]</sup>,其中以金属 Cu 及其化合物的催化效果最为显著,因此常被作为催化剂用于苯酚和多氯苯酚(PCP)等二噁英前驱物的燃烧生成二噁英实验中<sup>[33]</sup>.与其他金属离子相比,二价铜离子在二噁英生成中表现出极强的催化活性<sup>[30,32]</sup>.Zhang 等<sup>[34]</sup>将活性炭、氯化钠及二氧化硅研磨制成飞灰,并以此飞灰作为反应物,在温度为 350 ℃ 的实验室条件下,研究了 Cu、Cr、Ni、Zn、Cd 等多种金属化合物对 PCDD 从头合成过程的影响,实验发现在五种金属氯化物的催化剂中 CuCl<sub>2</sub> 活性最高,其次是 CrCl<sub>3</sub>、NiCl<sub>2</sub> 和 ZnCl<sub>2</sub>;金属氧化物催化剂中,CuO 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活性较高.Gullett 等<sup>[35]</sup>研究了 Cu、Fe、Ni 和 Al 的氧化物对氯酚高温燃烧生成 PCDD/F 的影响,发现 CuO 催化效果最好,NiO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZnO 催化效果相近.为研究不同类型的金属盐对 PCDD/F 合成的催化效果,Kuzuhara 等<sup>[36]</sup>在温度为 300 ℃,O<sub>2</sub> 体积分数为 2.5% 的条件下,分别加热含有 KCl、CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(作为氯源和催化剂)的石墨碳并定量生成的 PCDD/F 浓度,发现 CuCl<sub>2</sub> 的催化效果最好,其次是 FeCl<sub>3</sub>、CaCl<sub>2</sub> 和 KCl.在含有 1% 活性炭和 1% KCl 的 Mg-Al-硅酸盐城市垃圾焚烧过程中,当温度为 300 ℃ 时,以 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 为催化剂且 Cu(II) 所占的百分含量为 0.08% 时,PCDD 和 PCDF 的浓度分别为 100 ng·g<sup>-1</sup> 和 760 ng·g<sup>-1</sup>,而相同条件下未添加 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O,生成的 PCDD 和 PCDF 浓度分别为 4.5 ng·g<sup>-1</sup> 和 22.6 ng·g<sup>-1</sup>,可见 Cu(II) 对城市垃圾中 PCDD/F 生成的催化效果显著<sup>[37]</sup>.

目前,在实验室条件下利用单一有机物研究其高温热解生成二噁英的研究中,多以陶瓷管、玻璃管及石英管等耐高温材质的材料作为燃烧试验的反应装置.上述材料均含有痕量的过渡金属杂质,浓度见表 3.由于这些过渡金属杂质的催化作用,将导致二噁英前驱物在较低的温度下燃烧生成二噁英.Hou 等<sup>[38]</sup>分别使用氧化铝陶瓷管、高纯石英管以及内壁涂有氧化硼的高纯石英管等 3 种不同反应器研究 4-氯联苯(4-chlorobiphenyl,4-CB)高温燃烧生成 PCDD/F 的情况,发现在含有 Cu、Fe、Ni、Al 等痕量过渡金属的氧化铝陶瓷管和高纯石英管中,均在温度为 450 ℃ 时,首次观测到 PCDD 和 PCDF 的生成,其浓度分别为 38 ng·g<sup>-1</sup> 和 29 ng·g<sup>-1</sup>;相同实验条件下,在内壁镀有氧化硼涂层的高纯石英管中,在温度为 600 ℃ 时,首次观测到 PCDD/F 生成,造成这一差异的主要原因是氧化硼涂层阻止了反应物与含有过渡金属杂质的石英管内壁相接触,使得反应在无催化干扰的纯气相条件下进行.由此可见,反应系统中痕量的过渡金属杂质对实验结果的影响不容忽视,这些过渡金属杂质的存在,将导致反应势垒减小,从而降低了初始反应发生的温度,因此在较低的温度下也能观测到 PCDD/F 的生成.

表 3 氧化铝和石英管中所含主要过渡金属

Table 3 Main transition metals in alumina and quartz materials of the reactors

| 过渡金属含量<br>Transition metal content/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Al | Ca  | Cu    | Fe    | K   | Li  | Mg  | Ni   | Ti  | Zr  | Zn  |
|-----------------------------------------------------------|----|-----|-------|-------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| 石英反应管 Quartz reactor                                      | 14 | 0.4 | <0.05 | 0.2   | 0.6 | 0.6 | 0.1 | <0.1 | 1.1 | 0.8 | -   |
| 陶瓷反应管 Alumina reactor                                     | -  | -   | 200   | <3000 | -   | -   | 100 | -    | 300 | -   | 600 |

已有研究表明,在研究固体废弃物燃烧生成二噁英的过程中,催化剂的种类对生成的二噁英种类有一定影响.在温度为 340 ℃,氧气浓度为 0.1%的条件下,当 Fe<sup>3+</sup>作为催化剂时,固体废弃物燃烧过程中释放的 PCDD/F 以 OCDD、HpCDF、OCDF 为主;相同条件下,当 Cu<sup>+</sup>作为催化剂时,PCDD/F 以 PCDD、TeCDF、HpCDF、PCDF 为主,且 PCDF 的生成浓度明显高于 PCDD<sup>[27]</sup>.Hell 等<sup>[39]</sup>在温度范围为 250 ℃—400 ℃的条件下,用 2,4,6-TriCP 和 2,3,4,6-TeCP 作为反应物,在以硅酸镁复合飞灰为催化剂的条件下进行热解实验,发现 PCDD 生成浓度最大时的温度为 300 ℃,而 PCDF 在 350 ℃时生成浓度最大,且 PCDF 的浓度小于 PCDD,说明在硅酸镁作为催化剂时,PCDD 较 PCDF 容易生成.Yang 等<sup>[40]</sup>将含有活性炭和 NaCl 的飞灰在温度为 350 ℃,O<sub>2</sub>体积分数为 21%的条件下加热 1 h,以 NiO 和 NiCl<sub>2</sub>作为催化剂时,生成的 PCDD/F 毒性当量分别为 0.076 ng I-TEQ·g<sup>-1</sup>和 26 ng I-TEQ·g<sup>-1</sup>,说明同一种金属的不同化合物,催化生成 PCDD/F 的效果仍有不同.

2.3 其他因素对二噁英生成的影响

在含过渡金属及其氧化物的反应系统中,当反应温度满足一定条件时将在过渡金属及其氧化物表面激发生成单线态氧(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>O<sub>2</sub>).<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>O<sub>2</sub>在气相条件中,寿命最高可达 72 min,足够参与完整的化学反应,且由于其活跃的化学性质,能够在较低温度下与反应物发生反应,进而降低初始反应发生的温度<sup>[41]</sup>.据报道,当温度为 313 ℃时,石英反应器中<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>O<sub>2</sub>的平衡浓度达到 2.5×10<sup>9</sup> molecule·cm<sup>-3</sup>,且在温度高于 350 ℃时,更利于<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>O<sub>2</sub>的形成<sup>[41]</sup>.Shcherbakov 等<sup>[42]</sup>和 Romanov 等<sup>[43]</sup>在 25 ℃—450 ℃的温度范围内,研究了多种金属氧化物表面激发生成的<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>O<sub>2</sub>浓度,其中氧化钼(MoO<sub>3</sub>)表面<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>O<sub>2</sub>浓度最高,在 450 ℃时达 200×10<sup>12</sup> molecule·cm<sup>-3</sup>;纯硅胶(SiO<sub>2</sub>)和氧化铜表面也生成了较高浓度<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>O<sub>2</sub>,分别为 80×10<sup>12</sup> molecule·cm<sup>-3</sup>和 70×10<sup>12</sup> molecule·cm<sup>-3</sup>.Summoogum<sup>[44]</sup>等指出,在氧化铝陶瓷反应器中,当反应停留时间为 5 s 时,在氧化铝陶瓷表面激发产生的<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>O<sub>2</sub>在 300 ℃即可破坏联苯中连接两个苯环的碳-碳键(理论值 600 ℃<sup>[45]</sup>),并在此温度下被氧化生成其他产物.为研究燃烧反应系统中<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>O<sub>2</sub>对实验的影响,Hou 等<sup>[38]</sup>在石英管反应器内壁镀氧化硼膜以隔绝系统中氧气与石英管中过渡金属杂质接触,从而避免实验过程中氧气激发生成<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>O<sub>2</sub>,同时,在未镀氧化硼膜的石英管反应器中进行对照实验,发现在未镀膜的高纯石英管中在 300 ℃即可观测到 PCDD/F 的生成,而在氧化硼镀膜的石英管反应器中,PCDD/F 生成的初始温度为 550 ℃.由此可见,<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>O<sub>2</sub>能够降低反应能量势垒,促使 PCDD/F 在较低温度下生成.

除单线态氧外,反应系统中的一些其他因素如尿素、HCl、Cl<sub>2</sub>、水蒸气和硫(S)、氮(N)元素的存在,均会对有机物热解过程中二噁英的生成产生影响<sup>[46-48]</sup>.其中 HCl、Cl<sub>2</sub>及 H<sub>2</sub>O 的存在对二噁英的从头合成具有促进作用,而 SO<sub>2</sub>具有抑制作用<sup>[49-50]</sup>.Takacs 等<sup>[46]</sup>提出在城市固体废物焚烧过程中加入尿素可以抑制二噁英的生成.章骥等<sup>[47]</sup>在 350 ℃的条件下研究垃圾焚烧过程中水对二噁英生成的影响,表明水的存在对二噁英的生成具有促进作用.Wikström 等<sup>[51]</sup>将城市固体垃圾置于反应器中,通过改变反应系统温度,以及 H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>和 Cl<sub>2</sub>的浓度来研究影响二噁英从头合成的因素,发现反应系统中 H<sub>2</sub>O 浓度的增加有利于低氯代 PCDF 的生成,Cl<sub>2</sub>浓度的增加有利于高氯代 PCDF 的生成,且 O<sub>2</sub>浓度的增加能够增加高氯代 PCDD 的生成.Shao 等<sup>[52]</sup>以包含氯化铜的五种不同碳源(活性炭,三种炭黑和石墨)为研究对象,在 300 ℃的条件下研究 SO<sub>2</sub>对 PCDD/F 从头合成机理的影响,研究发现 SO<sub>2</sub>对 PCDD/F 的形成具有抑制作用.Zhan 等<sup>[48]</sup>将 SiO<sub>2</sub>、活性炭、CuCl<sub>2</sub>、NaCl 以及含有 S 和 N 的干污泥进行研磨制成模拟飞灰,并在 850 ℃的条件下加热此模拟飞灰,发现 S 元素对 PCDD 的生成具有抑制作用.

3 焚烧过程中二噁英生成机理 (Mechanism of dioxin formation during incineration)

3.1 二噁英生成机理概述

3.1.1 二噁英从头合成机理

二噁英的从头合成反应系指在低温条件下(200—400 ℃),碳、氢、氧和氯等元素通过基元反应生成二噁英的反应<sup>[53]</sup>(图 1<sup>[55]</sup>),是垃圾焚烧炉尾部低温区生成 PCDD/F 的重要途径之一。

Gullett 等<sup>[35]</sup>在 200—500 ℃ 且有 CuCl<sub>2</sub> 存在的条件下,在石英反应器中加热氯酚混合物(由 2,3,4-TriCP、2,3,5-TriCP、2,3,6-TriCP 和 2,3,5,6-TeCP 组成),并提出二噁英从头合成的反应机理:(1)HCl 和 O<sub>2</sub> 在金属催化作用下生成 Cl<sub>2</sub>; (2)Cl<sub>2</sub> 通过取代反应氯化芳香环; (3)再次通过金属催化反应形成双环结构.Huang 等<sup>[54]</sup>结合实际情况中焚烧炉中二噁英类物质的测量数据和实验室模拟实验得到的数据,将燃烧系统中的二噁英生成机理描述为两阶段:(1)碳形成:在燃烧区中形成碳颗粒;(2)碳氧化:未燃烧的碳颗粒在低温后燃烧区继续氧化,通过从头合成反应生成 PCDD/F。

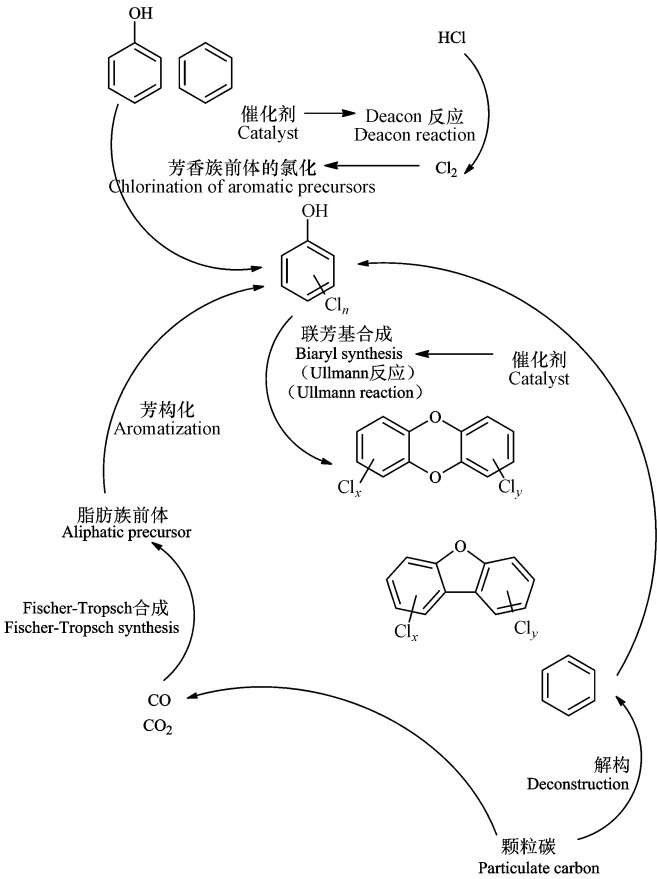


图 1 从头合成二噁英的可能途径<sup>[55]</sup>

Fig.1 De novo synthesis mechanism of dioxins<sup>[55]</sup>

3.1.2 前驱物生成二噁英机理

在 300 ℃—600 ℃ 的温度范围内,一些 PCDD/F 前驱物如氯酚、氯苯及多氯联苯容易在含有过渡金属杂质的飞灰表面被催化生成 PCDD/F.Cains 等<sup>[56]</sup>在反应温度为 312 ℃ 且通有 Cl<sub>2</sub> 的条件下,以苯酚作为反应物,飞灰(含 Cu、Fe、Mg、Cr、Al 等过渡金属)作为催化剂,研究催化条件下 PCDD/F 的生成机理,提出苯酚分子首先通过缩合反应生成二苯并呋喃,二苯并呋喃进一步氯化生成 PCDF.Addink 等<sup>[33]</sup>和 Tuppurainen 等<sup>[57]</sup>以含有 CuCl<sub>2</sub> 的飞灰作为催化剂,在 350 ℃ 的条件下以氯苯和氯酚为反应物进行燃烧实验,研究表明氯苯和氯酚均可在燃烧过程中产生 PCDD 和 PCDF,但 PCDD 和 PCDF 的生成途径不同:PCDD 主要通过表面催化氯酚的偶联反应以及环的闭合等多步反应生成;PCDF 主要是由氯苯和多氯联苯通过 Cu、Fe 等催化的 Pschorr 型环的闭合反应生成.Fernández 等<sup>[58]</sup>通过计算阐述了 2-CP 在 CuCl 催化条件下通过缩合反应生成 PCDD 的机理:Cu<sup>+</sup>破坏 2-CP 中的羟基,促使 HCl 消除;Cu 插入到 C—Cl 键

中促使氧桥形成,随后 CuCl 分子消除形成 PCDD,反应机理如图 3.

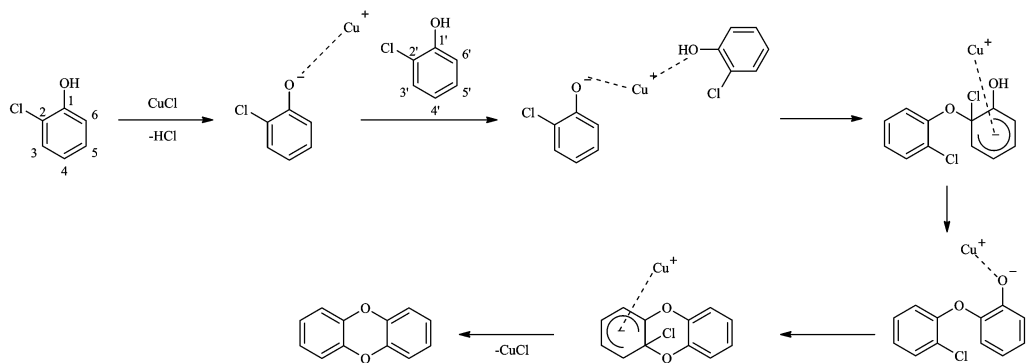


图 2 CuCl 催化条件下氯酚缩合生成 PCDD 机理<sup>[58]</sup>  
Fig.2 Mechanism of PCDD formation by condensation of chlorophenol under CuCl catalytic conditions<sup>[58]</sup>

3.1.3 气相条件下二噁英前驱物高温生成二噁英的机理研究

在气相条件下,结构相对简单的短链氯化碳氢化合物(如二氯甲烷、三氯乙烯等)首先通过缩合和环化作用生成氯苯,氯苯进行双分子聚合反应转化为多氯联苯(polychlorinated biphenyls,PCB),PCB 在 500—800 ℃ 的温度范围内通过羟基取代以及脱氯反应生成 PCDF,部分 PCDF 通过加氢反应进一步生成 PCDD<sup>[59]</sup>(图 4).

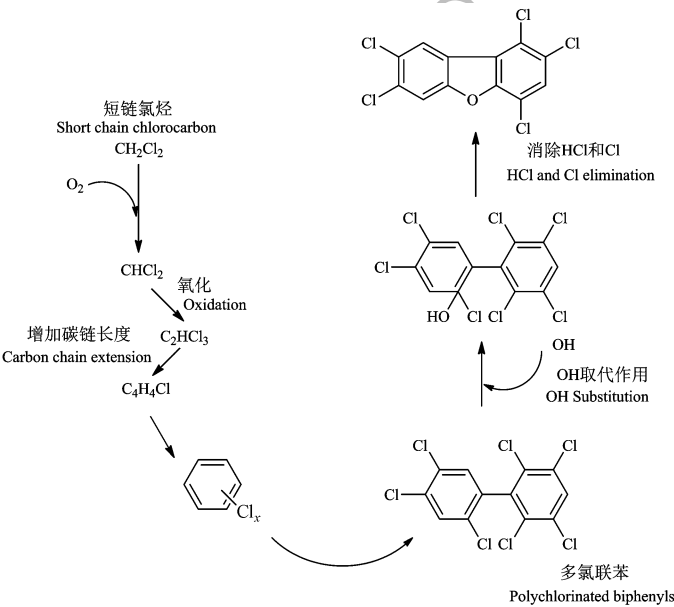


图 3 PCDD/Fs 均相气相生成机理途径<sup>[55]</sup>  
Fig.3 Mechanism of the PCDD/Fformation in the gas phase<sup>[55]</sup>

氯酚是一类典型的二噁英前驱物<sup>[60]</sup>,在高温气相条件下较易生成 PCDD/F.在 300—1000 ℃ 的温度范围内,2-CP 作为反应物在氧气浓度为 20% 的高温焚烧过程中可生成 PCDD/F,其中在温度为 400 ℃ 时,1-MCDD 是唯一观察到的 PCDD/F 产物;在温度为 500 ℃ 和 900 ℃ 之间检测到 4-MCDF、二苯并-对-二噁英(Dibenzo-*p*-dioxin,DD)、二苯并呋喃(Dibenzofuran,DF)和 4,6-DCDF,最大浓度分别为 6.072、1.76、11.616、82.72 ng·L<sup>-1</sup>.温度高于 900 ℃ 时,未检测到 PCDD/F 的存在.在无氧条件下,2-氯苯酚高温焚烧的主要产物为 DD、DF 和 1-MCDD,且在 700 ℃ 时达最大浓度,分别为 4.928、2.816、0.792 ng·L<sup>-1</sup><sup>[61-62]</sup>.Sidhu 等<sup>[63]</sup>在 300—800 ℃ 的温度范围内,以干燥空气作为载气加热 2,4,6-TriCP,发现 2,4,6-TriCP 通过双分子缩合反应首先生成五氯代苯氧基醚,随后通过环内消除 HCl 进一步生成了 1,3,6,8-TeCDD 和 1,3,7,9-TeCDD.Born 等<sup>[64]</sup>在气相条件下研究了苯酚和邻、间、对 3 种单氯苯酚的高

温热解生成 PCDD/F 的反应机理,发现当温度为 600 ℃ 时,主要产物为 DF,未观察到 DD 生成;反应温度 500 ℃ 时,加入硝基甲烷可以生成 DF,表明苯酚和一氯苯酚到 DF 的热解转化也可以通过添加合适的自由基前体生成物质来实现,且苯氧基是关键中间体。Weber<sup>[65]</sup> 在密封的石英安瓿中进行邻-氯苯酚的热解实验,在温度高于 340 ℃ 时,发现有 PCDD 和 PCDF 生成,且反应路径为第一步形成苯氧基自由基,苯氧基自由基经过自身缩合进一步生成 PCDD 和 PCDF。气相反应在温度较高(600 ℃ 以上)的区域发生,但存在单线态氧时,在温度高于 300 ℃ 的条件下就可以检测到 PCDD/F,表明单线态氧的存在可以降低生成二噁英的温度<sup>[66]</sup>。

### 3.2 基于理论计算的焚烧过程中 PCDD/F 生成机理

#### 3.2.1 二噁英生成的动力学模型研究

近年来,越来越多的学者将实验数据结果与理论计算结果相结合,以期进一步得到更准确的 PCDD/F 生成路径。以 Dioxins 和 mechanism、Dioxins 和 Quantum Mechanical Study 为关键索引词,在 Scopus 等数据库中查询了近十年有关于二噁英生成机理的研究成果,发现相关文献有 1200 篇以上,其中,查到基于量子化学计算的有 15 篇,主要的研究机构包括山东大学、加州大学、中国科学院大学以及阿尔伯塔大学等。Shaub 和 Tsang<sup>[67]</sup> 以活塞流模型(S-T 模型)为基础,进行气相条件下垃圾焚烧模拟实验,但 S-T 模型计算的 PCDD/F 浓度与实验中产生的 PCDD/F 浓度相比偏小,说明在垃圾焚烧过程中,由于一些具有催化作用的金属杂质存在,会促进 PCDD/F 的生成,因此异相催化反应是 PCDD/F 生成的主要途径,而通过气相反应途径生成的 PCDD/F 占比例较小。Babushok 等<sup>[68]</sup> 提出 PCDD/F 在气相条件下的生成机理可分为两阶段:(1)二噁英前驱物氯酚的形成;(2)氯酚进一步生成 PCDD/F。为研究气相条件下 2,4,6-TriCP 氧化生成 PCDD/F 的反应机理,Khachatryan 等<sup>[69]</sup> 研究了氯代苯酚气相形成 PCDF 的基元反应动力学模型,建立了 30 个关于高温氧化三氯苯酚均相生成 PCDF 反应的动力学模型,提出 PCDF 的生成步骤首先为 H 原子取代 2,4,6-TriCP 的一个氯原子,使 2,4,6-TriCP 转化为 2,4-DCP,2,4-DCP 与羟基自由基反应形成 2,4-二氯苯氧基自由基(D-CP\*)的酮共振结构,随后通过自由基-自由基途径反应进一步生成 PCDF。Xu 等<sup>[70]</sup> 和 Altarawneh 等<sup>[71]</sup> 也均使用变分过渡态理论(CVT)并加以小曲率隧道效应(SCT)计算了  $2\text{-CP} + \text{OH} \longrightarrow 2\text{-CPR} + \text{H}_2\text{O}$  反应的动力学参数,分别为  $2.51 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $3.73 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,他们的结果为 2-氯苯酚分子向 2-氯苯氧基自由基转化提供了有力的动力学依据。

#### 3.2.2 量子化学计算法确定焚烧过程中二噁英生成机理的研究

量子化学计算已经成为了研究焚烧过程 PCDD/F 生成机理的主要手段之一。Zhang 等<sup>[72]</sup> 以 2-CP 为前驱物,采用高水平分子轨道理论计算法,在 MPWB1K/6-311+G(3f,2p) 水平下对 2-CP 化合物生成 PCDD/F 的反应机理进行研究,主要提出 DD 和 1-MCDD 的形成途径,分别为:2-CP 失去羟基氢生成 2-氯苯氧基(2-CPR),2-CPR 通过双分子耦合生成醚,随后在 H、Cl 或 OH 等自由基的协助下消除联苯醚上的 Cl,形成 2'-氯-2-氧代联苯醚自由基,2'-氯-2-氧代联苯醚自由基的 2 位氧进攻 2'位碳,取代氯原子,同时成环生成 DD;2'-氯-2-氧代联苯醚自由基的 2 位氧进攻 6'位碳发生加成反应,随后通过脱氢反应直接得到产物 1-MCDD(图 4)。Altarawneh 等<sup>[73]</sup> 在 B3LYP 计算水平下研究了 2-氯苯酚热解生成 DD 和 1-MCDD 的途径(图 5)。Altarawneh 等<sup>[73]</sup> 与 Zhang 等<sup>[73]</sup> 在不同计算水平下计算了 2-CP 气相生成 PCDD/F 的反应路径,两者所提出机理存在以下不同:(1)前者提出的以氧为中心的自由基中间体与邻位碳氢中心自由基中间体的偶联需要穿过  $9.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  的势垒,而在后者的研究中这个过程是无障碍的;(2)前者提出的机理中 H 或 Cl 取代所需的势垒低于后者。

Zhang 等<sup>[74]</sup> 采用分子轨道理论计算得出了 2,4,6-TriCP、2,4,5-TriCP 以及 2,4-DCP 作为前驱物生成 PCDD/F 的机理(表 4)。由表 4 可知:(1)2,4,5-TriCP 作为反应物生成 PCDD/F 的过程中,PCDF 形成控速步骤的势垒比 PCDD 形成控速步骤的势垒高,因此 2,4,5-TriCP 作为前驱物时更易生成 PCDD;(2)2,4,6-TriCP 作为反应物时,与 1,3,6,8-TeCDD 的形成相比,1,3,7,9-TeCDD 的形成涉及两个更基本的步骤(Smiles 重排),但生成 1,3,6,8-TeCDD 控速步骤的势垒比 1,3,7,9-TeCDD 形成控速步骤的势垒高,因此,1,3,6,8-TeCDD 和 1,3,7,9-TeCDD 的生成具有竞争力,由此计算结果可推测实验中以 2,4,6-TriCP 作为前驱物时,1,3,6,8-TeCDD 和 1,3,7,9-TeCDD 的生成浓度相近;(3)2,4-DCP 作为前驱

物时,生成 1,3,6,8-TeCDD 速控步骤所需势垒相对较高,因此优先生成 2,7-DCDD,2,8-DCDD,1,3,8-TriCDD 和 1,3,7-TriCDD.Weber 等<sup>[65]</sup>研究表明,PCDF 的形成主要基于氯苯氧自由基的邻-邻耦合以形成邻,邻-二羟基联苯(DOHB)中间体,如果酚的两个邻位被氯取代,则 DOHB 中间体的形成被完全抑制,因此,2,4,6-TriCP 的自身聚合不能生成 PCDF.DOHB 中间体可以由 2,4-DCPR 的邻-邻位偶合形成.因此,两种 PCDF 同系物 2,4,6,8-TeCDF 和 2,4,8-TriCDF 可由 2,4-DCP 前体生成.

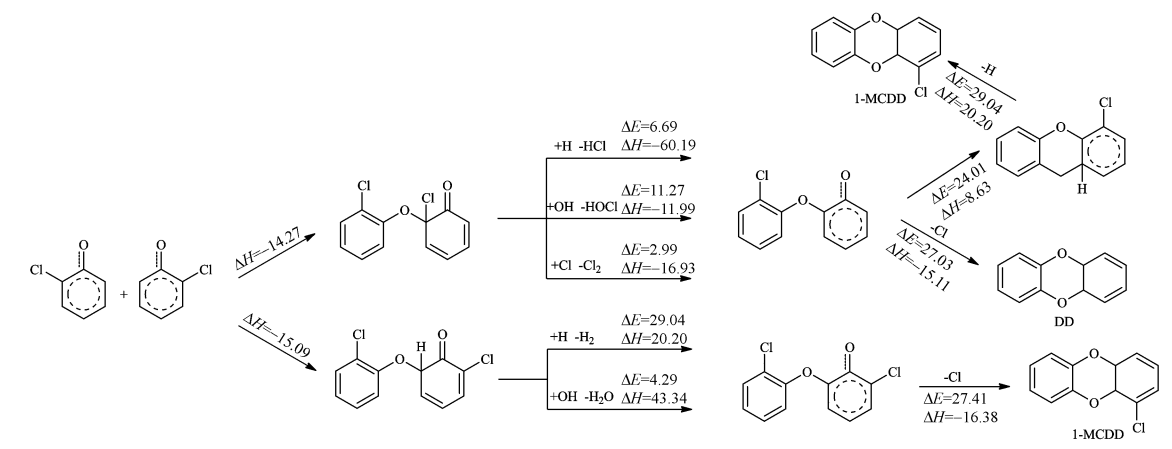


图 4 MPWB1K/6-311+G(3f,2p)计算水平下 2-CP 生成 PCDD 的路径<sup>[72]</sup>(单位:kcal·mol<sup>-1</sup>)

Fig.4 Formation routes of PCDD from the 2-CP precursor established by the MPWB1K/6-311+G(3f,2p) level (Unit: kcal·mol<sup>-1</sup>)<sup>[72]</sup>

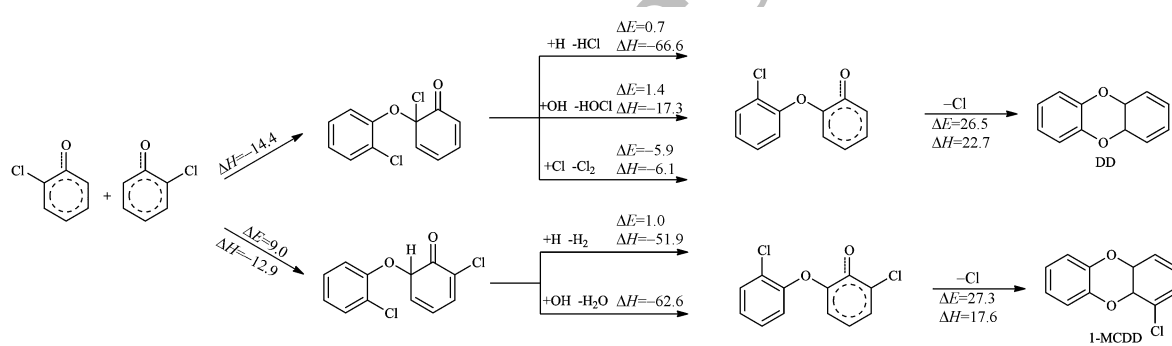


图 5 B3LYP 计算水平下 2-CP 生成 PCDD 的路径(单位:kcal·mol<sup>-1</sup>)<sup>[72]</sup>

Fig.5 Formation routes of PCDD from the 2-CP precursor established by the B3LYP level (Unit: kcal·mol<sup>-1</sup>)<sup>[73]</sup>

表 4 2,4,6-TriCP、2,4,5-TriCP 及 2,4-DCP 作为先驱物生成 PCDD/F 的机理<sup>[74-75]</sup>

Table 4 Formation pathway of PCDD/F from 2,4,6-TriCP, 2,4,5-TriCP and 2,4-DCP as precursors<sup>[74-75]</sup>

| 反应物<br>Reactants | 生成物<br>Resultants | 反应路径<br>Reaction pathways                                        | 控速步骤<br>Rate determining step | 控速步骤能量势垒<br>Potential barriers of the rate determining step/(kcal·mol <sup>-1</sup> ) |
|------------------|-------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 2,4,5-TriCP      | 2,3,7,8-TeCDD     | 2,4,5-TriCPR 二聚化、Cl 或氢抽提、闭环、Cl 或 H 消除                            | 闭环过程                          | 26.27                                                                                 |
|                  | 1,2,4,7,8-PeCDD   |                                                                  | 闭环过程                          | 27.25                                                                                 |
|                  | 1,2,4,6,7,9-HxCDD |                                                                  | 单分子氢消除                        | 32.52                                                                                 |
|                  | 1,2,4,6,8,9-HxCDF | 2,4,5-TriCPR 的邻位碳原子—邻位碳原子耦合、H 原子或 OH 自由基的氢抽提反应、H 迁移异构化、闭环及 OH 消除 | 闭环过程                          | 54.31                                                                                 |
|                  |                   | 2,4,5-TriCPR 的邻位碳原子—邻位碳原子耦合、双氢原子迁移异构化、H 抽提、闭环、OH 消除              | 双氢原子迁移异构化                     | 19.68                                                                                 |

续表4

| 反应物<br>Reactants | 生成物<br>Resultants | 反应路径<br>Reaction pathways                      | 控速步骤<br>Rate determining step | 控速步骤能量势垒<br>Potential barriers of the rate determining step/( kcal·mol <sup>-1</sup> ) |
|------------------|-------------------|------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 2,4,6-TriCP      | 1,3,6,8-TeCDD     | 2,4,6-TriCP 的自身耦合,Cl 抽提,闭环和 Cl 的环内消除           | 闭环和 Cl 的环内消除                  | 30.00                                                                                  |
|                  | 1,3,7,9-TeCDD     | 2,4,6-TriCP 的自身耦合,Cl 抽提,Smiles 重排,闭环和 Cl 的环内消除 | 闭环和 Cl 的环内消除                  | 27.20                                                                                  |
| 2,4-DCP          | 2,7-DCDD          | 2,4-DCP 二聚化、Cl 或 H 抽提、闭环、Cl 环内消除               | 闭环和 Cl 环内消除                   | 28.10                                                                                  |
|                  | 1,3,8-TriCDD      | 2,4-DCP 二聚化、Cl 或 H 抽提、闭环、H 环内消除                | H 环内消除                        | 29.70                                                                                  |
|                  |                   | 2,4-DCP 二聚化、Cl 或 H 抽提、闭环、Cl 环内消除               | 闭环和 Cl 环内消除                   | 28.50                                                                                  |
|                  | 1,3,7-TriCDD      | 2,4-DCP 二聚化、Cl 或 H 抽提、Smiles 重排、闭环、H 环内消除      | H 环内消除                        | 29.90                                                                                  |
|                  |                   | 2,4-DCP 二聚化、Cl 或 H 抽提、Smiles 重排、闭环、Cl 环内消除     | Cl 环内消除                       | 26.00                                                                                  |
|                  | 2,8-DCDD          | 2,4-DCP 二聚化、Cl 或 H 抽提、Smiles 重排、闭环、Cl 环内消除     | Cl 环内消除                       | 27.00                                                                                  |
|                  | 1,3,6,8-TeCDD     | 2,4-DCP 二聚化、Cl 或 H 抽提、闭环、H 环内消除                | H 环内消除                        | 30.10                                                                                  |
|                  | 1,3,7,9-TeCDD     | 2,4-DCP 二聚化、Cl 或 H 抽提、Smiles 重排、闭环、H 环内消除      | H 环内消除                        | 30.10                                                                                  |

除氯酚外,氯苯、多氯联苯及其他反应物也能够 在高温气相条件下生成 PCDD/F<sup>[76-77]</sup>.李善青<sup>[78]</sup> 使用以密度泛函理论为基础的 M06-2X-GD3 方法,计算得出在 298—1500 K 条件下苯炔分子可以通过与 苯自由基、苯氧自由基、过氧苯自由基、苯酚以及过氧苯酚的双分子缩合反应得到 DD 和 DF.Li 和 Zhang 等<sup>[79]</sup>利用 M06-2X-GD3 方法计算了气相条件下邻苯二甲酸作为反应物,DD 和 DF 的均相生成路径,发 现苯氧基、苯基过氧基自由基和苯基氢过氧化物均可以与邻苯二甲酸分子进行反应并直接生成 DF 或 DD.Hou 等<sup>[80]</sup>以 4,4'-二氯联苯为前驱物,使用 Gaussian09 程序对其焚烧过程中 PCDD/F 的生成路径进 行高精度分子轨道理论计算,提出了 3,7-DCDF 的形成途径,如图 6.

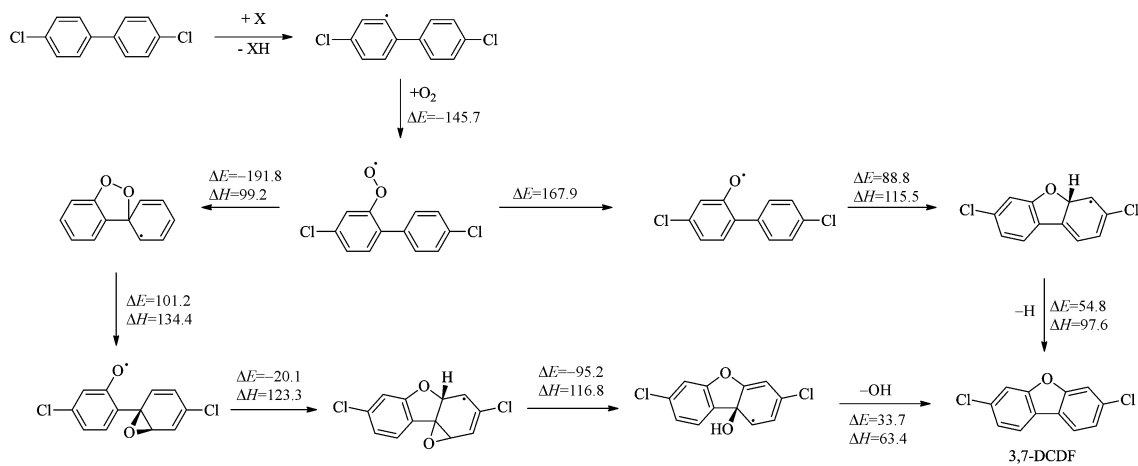


图 6 4,4'-二氯联苯作为前驱生成 3,7-DCDF 的机理(单位:kcal·mol<sup>-1</sup>)<sup>[80]</sup>

Fig.6 Formation routes of 3,7-DCDF from 4,4'-dichlorobiphenyl as precursor (Unit: kcal·mol<sup>-1</sup>)<sup>[80]</sup>

4 结论与展望 (Conclusions and prospects)

焚烧是处理固体废物的的重要手段之一,但焚烧过程常伴有二噁英等有毒有害物的排放,对周边人居环境产生潜在危害.为了能够从源头控制二噁英的生成,许多学者深入研究焚烧过程中二噁英的生成机理,利用量子化学的手段深入解析了生成二噁英的反应路径.然而,目前对焚烧过程中二噁英生成机理

的报道多集中在较理想的实验条件下单一污染物焚烧生成二噁英的反应路径,而固体废物在实际焚烧过程中常常是多个污染物参与反应,二噁英的生成机理远比目前的理论研究复杂。此外,已发表的关于在固体废物焚烧厂等实际焚烧条件下获取的二噁英浓度及分布规律等数据尚未被充分挖掘利用,鲜有实际焚烧过程中二噁英生成机理的报道。与此同时,目前对固体废物焚烧过程中释放的二噁英在水环境中的浓度水平研究较少,缺乏对焚烧地点周围水环境中二噁英分布规律的科学解析。

通过对相关研究进行总结,今后可从以下几个方面开展研究工作:(1)实验室条件下以多种目标物为污染物,模拟实际焚烧条件,进行二噁英生成浓度及生成路径的研究;(2)利用已发表的固体废物在实际焚烧过程中生成二噁英的数据和规律,结合实验室模拟条件下得到的数据,开展实际焚烧过程中二噁英的生成机理的研究;(3)对固体废物焚烧厂周边水体中二噁英的浓度水平开展调查,解析焚烧过程中产生的二噁英在水体中的分布规律。

#### 参考文献 (References)

- [1] DOMINGO J L, GRANERO S, SCHUHMACHER M. Congener profiles of PCDD/Fs in soil and vegetation samples collected near to a municipal waste incinerator[J]. *Chemosphere*, 2001, 43(4-7): 517-524.
- [2] OLIE K, VERMEULEN P L, HUTZINGER O. Chlorodibenzo-*p*-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands[J]. *Chemosphere*, 1977, 6(8): 455-459.
- [3] 吴永宁, 江桂彬. 重要有机污染物痕量与超痕量检测技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.  
WU Y N, JIANG G B. Trace and ultra-trace detection technology for important organic pollutants[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007 (in Chinese).
- [4] 王晓玲, 郑云雁, 李小芳. 二噁英事件及其影响(综述)[J]. 中国食品卫生杂志, 1999, 11(5): 46-48.  
WANG X L, ZHENG Y Y, LI X F. Dioxin events and their effects (review)[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 1999, 11(5): 46-48 (in Chinese).
- [5] 孙敬龙. 城市生活垃圾焚烧过程二噁英合成机理及拟制方法实验研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.  
SUN J L. Experimental study on the mechanism and inhibition of synthesis of PCDD/Fs in municipal waste incinerators[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012 (in Chinese).
- [6] 陈彤. 城市生活垃圾焚烧过程中二噁英的形成机理及控制技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.  
CHEN T. Mechanism and experimental study on PCDD/Fs formation and control during municipal solid wastes incineration[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006 (in Chinese).
- [7] HAGEN P E, WALLS M P. The Stockholm convention on persistent organic pollutants[J]. *Review of European Community and International Environmental Law*, 2003, 11(3): 328-342.
- [8] MUKHERJEE A, DEBNATH B, GHOSH S K. A review on technologies of removal of dioxins and furans from incinerator flue gas[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2016, 35: 528-540.
- [9] VOGG H. Recent findings on the formation and decomposition of PCDD/PCDF in municipal solid waste incineration[J]. *Waste Management & Research*, 1987, 5(3): 285-294.
- [10] 徐梦侠. 城市生活垃圾焚烧厂二噁英排放的环境影响研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.  
XU M X. Environmental impact study on PCDD/F emissions from the municipal solid waste incineration plant[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009 (in Chinese).
- [11] 张刚. 城市固体废物焚烧过程二噁英与重金属排放特征及控制技术研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.  
ZHANG G. Study on PCDD/F and heavy metal emission characteristics and control technology during municipal solid waste incineration [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013 (in Chinese).
- [12] OH J E, CHOI S D, LEE S J, et al. Influence of a municipal solid waste incinerator on ambient air and soil PCDD/Fs levels[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(4): 579-587.
- [13] HU S W, CHANGCHIEN G P, CHAN C C. PCDD/Fs levels in indoor environments and blood of workers of three municipal waste incinerators in Taiwan[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(4): 611-620.
- [14] CHENG P S, HSU M S, MA E, et al. Levels of PCDD/Fs in ambient air and soil in the vicinity of a municipal solid waste incinerator in Hsinchu[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(9): 1389-1396.
- [15] LEE S J, CHOI S D, JIN G Z, et al. Assessment of PCDD/F risk after implementation of emission reduction at a MSWI[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(5): 856-863.
- [16] BIE R, LI S, WANG H. Characterization of PCDD/Fs and heavy metals from MSW incineration plant in Harbin[J]. *Waste Management*, 2007, 27(12): 1860-1869.
- [17] NI Y, ZHANG H, FAN S, et al. Emissions of PCDD/Fs from municipal solid waste incinerators in China[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(9): 1153-1158.

- [18] CASERINI S, CERNUSCHI S, GIUGLIANO M, et al. Air and soil dioxin levels at three sites in Italy in proximity to MSW incineration plants[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(9): 1279-1287.
- [19] SCHUHMACHER M, GRANERO S, LLOBET J M, et al. Assessment of baseline levels of PCDD/F in soils in the neighbourhood of a new hazardous waste incinerator in Catalonia, Spain[J]. *Chemosphere*, 1997, 35(9): 1947-1958.
- [20] SCHUHMACHER M, AGRAMUNT M C, RODRIGUEZLARENA M C, et al. Baseline levels of PCDD/Fs in soil and herbage samples collected in the vicinity of a new hazardous waste incinerator in Catalonia, Spain[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(9): 1343-1350.
- [21] 胡兰芳, 王凤仙. 二恶英类化合物污染的研究及风险评价[J]. *中国科技信息*, 2011(16): 21-22.  
HU L F, WANG F X. Study on the pollution of dioxin-like compounds and its risk assessment[J]. *China Science and Technology Information*, 2011(16): 21-22. (in Chinese).
- [22] GÖTZ R, BERGEMANN M, STACHEL B, et al. Dioxin in the river Elbe[J]. *Chemosphere*, 2017, 183: 229-241.
- [23] 唐娜, 李馥琪, 罗伟铿, 等. 废物焚烧及工业金属冶炼烟气中二噁英的排放水平及同系物分布[J]. *安全与环境学报*, 2018, 18(4): 1496-1502.  
TANG N, LI F Q, LUO W K, et al. Concentrations and congener distributions of PCDD/Fs in the flue gas from combustion and metallurgical processing[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2018, 18(4): 1496-1502.
- [24] CHANG M B, HUANG T F. The effects of temperature and oxygen content on the PCDD/PCDFs formation in MSW fly ash[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(2): 159-164.
- [25] PEKÁREK V, GRABIC R, MARKLUND S, et al. Effects of oxygen on formation of PCB and PCDD/F on extracted fly ash in the presence of carbon and cupric salt[J]. *Chemosphere*, 2001, 43(4): 777-782.
- [26] ZHANG H J, NI Y W, CHEN J P, et al. Influence of variation in the operating conditions on PCDD/F distribution in a full-scale MSW incinerator[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(4): 721-730.
- [27] 陆胜勇, 严建华, 李晓东, 等. 废弃物焚烧飞灰中从头合成二噁英的试验研究——氧、碳、催化剂的影响[J]. *中国电机工程学报*, 2003, 23(11): 178-183.  
LU S Y, YAN J H, LI X D, et al. Mechanism and experimental study on PCDD/Fs formation emission and control during solid waste and coal combustion processes[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2003, 23(11): 178-183 (in Chinese).
- [28] 陈帅帅. 电子垃圾处理过程中二噁英检测与减排研究[D]. 常州: 江苏理工学院, 2018.  
CHEN S S. Research on dioxin detection and emission reduction in electronic waste treatment process[D]. Changzhou: Jiangsu University of Technology, 2018 (in Chinese).
- [29] NGANAI S, LOMNICKI S, DELLINGER B. Formation of PCDD/Fs from oxidation of 2-monochlorophenol over an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /silica surface[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(3): 371-376.
- [30] QIAN Y, ZHENG M, LIU W, et al. Influence of metal oxides on PCDD/Fs formation from pentachlorophenol[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(7): 951-958.
- [31] YAMADA M, WAKI I, SAKAIRI M, et al. Real-time-monitored decrease of trichlorophenol as a dioxin surrogate in flue gas using iron oxide catalyst[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(10): 1475-1480.
- [32] GULLETT B K, BRUCE K R, BEACH L O. The effect of metal catalysts on the formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and polychlorinated dibenzofuran precursors[J]. *Chemosphere*, 1990, 20(10): 1945-1952.
- [33] ADDINK R, CNUBBEN P A J P, OLIE K. Formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans on fly ash from precursors and carbon model compounds[J]. *Carbon*, 1995, 33(10): 1463-1471.
- [34] ZHANG M, YANG J, BUEKENS A, et al. PCDD/F catalysis by metal chlorides and oxides[J]. *Chemosphere*, 2016, 159: 536-544.
- [35] GULLETT B K, BRUCH K R, BEACH L O, et al. Mechanistic steps in the production of PCDD and PCDF during waste combustion[J]. *Chemosphere*, 1992, 25(7-10): 1387-1392.
- [36] KUZUHARA S, SATO H, E. KASAI A, et al. Influence of metallic chlorides on the formation of PCDD/Fs during low-temperature oxidation of carbon[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(11): 2431-2435.
- [37] STIEGLITZ L, ZWICK G, BECK J, et al. On the de-novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators[J]. *Chemosphere*, 1989, 18(1): 1219-1226.
- [38] HOU S, MACKIE J C, KENNEDY E M, et al. Comparative study on the formation of toxic species from 4-chlorobiphenyl in fires: Effect of catalytic surfaces[J]. *Procedia Engineering*, 2013, 62: 350-358.
- [39] HELL K, STIEGLITZ L, ALTWICKER E R, et al. Reactions of 2,4,6-trichlorophenol on model fly ash: oxidation to CO and  $\text{CO}_2$ , condensation to PCDD/F and conversion into related compounds[J]. *Chemosphere*, 2001, 42(5-7): 697-702.
- [40] YANG J, MI Y, LI X, et al. Formation of dioxins on NiO and  $\text{NiCl}_2$  at different oxygen concentrations[J]. *Chemosphere*, 2015, 133: 97-102.
- [41] DEROSA M C, CRUTCHLEY R J. Photosensitized singlet oxygen and its applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2002, 233-234(2): 351-371.
- [42] SHCHERBAKOV N V, EMEL'YANOV A N, KHAULA E V, et al. Photo-and thermogeneration of singlet oxygen by the metal ions deposited on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2006, 80(5): 799-802.

- [43] ROMANOV A N, RUFOV Y N, KORCHAK V N. Thermal generation of singlet oxygen ( $^1\Delta_g O_2$ ) on ZSM-5 zeolite [J]. *Mendeleeev Communications*, 2000, 10(3): 116-117.
- [44] SUMMOOGUM S, DLUGOGORSKI B Z, KENNEDY E M, et al. Low temperature oxidation of biphenyl in an alumina reactor: Possible initiation by  $O_2(^1\Delta)$  [J]. *Combustion Institute Australian & New Zealand*, 2011, 9: 183-186.
- [45] 赵英, 赵毅, 马双忱. 亲核取代——热分解法破坏多氯联苯[J]. 华北电力大学学报, 1997, 24(1): 63-68.  
ZHAO Y, ZHAO Y, MA S C. Nucleophilic substitution-the destruction of PCBs by thermal decomposition [J]. *Journal of North China Electric Power university*, 1997, 24(1): 63-68 (in Chinese).
- [46] TAKACS L, MOILANEN G. Simultaneous control of PCDD/PCDF, HCl and NOX emissions from municipal solid waste incinerators with ammonia injection [J]. *Air Repair*, 1991, 41(5): 716-722.
- [47] 章曦. 水对二噁英从头合成影响的试验研究及二噁英从头合成的模型验证 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006.  
ZHANG J. Experimental and modeling study on the role of water in de novo synthesis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006. (in Chinese).
- [48] ZHAN M, CHEN T, FU J, et al. High temperature suppression of dioxins [J]. *Chemosphere*, 2016, 146: 182-188.
- [49] RYAN S, TOUATI A, WIKSTRÖM E, et al. Gas-and solid-phase partitioning of PCDDs/Fs on MSWI fly ash and the effects of sampling [J]. *Organohalogen Compounds*, 2003, 63: 45-58.
- [50] 张智平, 倪余文, 杨志军, 等. 垃圾焚烧过程二噁英生成的研究进展 [J]. 化工进展, 2004, 23(11): 1161-1168.  
ZHANG Z P, NI Y W, YANG Z J, et al. Research progress on dioxin formation during waste incineration [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2004, 23(11): 1161-1168 (in Chinese).
- [51] WIKSTRÖM E, RYAN S, TOUATI A, et al. Origin of carbon in polychlorinated dioxins and furans formed during sooting combustion [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3778-3784.
- [52] SHAO K, YAN J H, LI X D, et al. Inhibition of de novo synthesis of PCDD/Fs by  $SO_2$  in a model system [J]. *Chemosphere*, 2010, 78(10): 1230-1235.
- [53] STIEGLITZ L, VOGG H. On formation conditions of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators [J]. *Chemosphere*, 1987, 16(8): 1917-1922.
- [54] HUANG H, BUEKENS A. On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes [J]. *Chemosphere*, 1995, 31(9): 4099-4117.
- [55] 罗阿群, 刘少光, 林文松, 等. 二噁英生成机理及减排方法研究进展 [J]. 化工进展, 2016, 35(3): 910-916.  
LUO A Q, LIU S G, LIN W S, et al. Progress of formation mechanisms and emission reduction methods of PCDD/Fs [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(3): 910-916 (in Chinese).
- [56] CAINS P W, MCCAUSLAND L J, FERNANDES A R, et al. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans formation in incineration: Effects of fly ash and carbon source [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3): 776-785.
- [57] 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.
- [58] FERNÁNDEZ P Y, SUÁREZ E, LÓPEZ R, et al. The role of CuCl on the mechanism of dibenzo-*p*-dioxin formation from poly-chlorophenol precursors: A computational study [J]. *Chemosphere*, 2016, 145: 77-82.
- [59] MCKAY G. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2002, 86(3): 343-368.
- [60] 郁万妮. 以卤代苯酚为前体物的二噁英气相形成机理研究 [D]. 济南: 山东大学, 2013.  
YU W N. Mechanism study on the homogeneous gas-phase formation of PXDD/Fs from halogenated phenols as precursors [D]. Jinan: Shandong University, 2013 (in Chinese).
- [61] EVANS C S, DELLINGER B. Mechanisms of dioxin formation from the high-temperature pyrolysis of 2-chlorophenol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5574-5580.
- [62] 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.
- [63] SIDHU S S, MAQSUD L, DELLINGER B, et al. The homogeneous, gas-phase formation of chlorinated and brominated dibenzo-*p*-dioxin from 2,4,6-trichloro- and 2,4,6-tribromophenols [J]. *Combustion & Flame*, 1995, 100(1-2): 11-20.
- [64] BORN J G P, LOUW R, MULDER P. Formation of dibenzodioxins and dibenzofurans in homogenous gas-phase reactions of phenols [J]. *Chemosphere*, 1989, 19(1-6): 401-406.
- [65] WEBER R, HAGENMAIER H. Mechanism of the formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans from chlorophenols in gas phase reactions [J]. *Chemosphere*, 1999, 38(3): 529-549.
- [66] ROMANOV A N, BYKHOVSKII M Y, RUFOV Y N, et al. Thermal generation of singlet oxygen on Zeolite ZSM-5 [J]. *Kinetics & Catalysis*, 2000, 41(6): 782-786.
- [67] SHAUB W M, TSANG W. Dioxin formation in incinerators [J]. *Environmental Science & Technology*, 1983, 17(12): 721-730.
- [68] BABUSHOK V I, TSANG W. Gas-phase mechanism for dioxin formation [J]. *Chemosphere*, 2003, 51(10): 1023-1029.
- [69] KHACHATRYAN L, ASATRYAN R, DELLINGER B. An elementary reaction kinetic model of the gas-phase formation of polychlorinated

- dibenzofurans from chlorinated phenols[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 108(44): 9567-9572.
- [70] XU F, WANG H, ZHANG Q, et al. Kinetic properties for the complete series reactions of chlorophenols with OH radicals-relevance for dioxin formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1399-1404.
- [71] ALTARAWNEH M, DLUGOGORSKI B Z, KENNEDY E M, et al. Quantum chemical and kinetic study of formation of 2-chlorophenoxy radical from 2-chlorophenol: unimolecular decomposition and bimolecular reactions with H, OH, Cl, and O<sub>2</sub> [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(16): 3680-3692.
- [72] ZHANG Q, LI S, QU X, et al. A quantum mechanical study on the formation of PCDD/Fs from 2-chlorophenol as precursor[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(19): 7301-7308.
- [73] ALTARAWNEH M, DLUGOGORSKI B Z, KENNEDY E M, et al. Quantum chemical investigation of formation of polychlorodibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans from oxidation and pyrolysis of 2-Chlorophenol[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(13): 2563-2573.
- [74] ZHANG Q, YU W, ZHANG R, et al. Quantum chemical and kinetic study on dioxin formation from the 2,4,6-TCP and 2,4-DCP precursors[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(9): 3395-3403.
- [75] 屈小辉. 量子化学方法研究典型有毒有机污染物的形成与降解机理[D]. 济南:山东大学, 2009.
- QU X H. The Formation and degradation mechanisms of the typical toxic organic pollutants studied with quantum chemical methods[D]. Jinan: Shandong University, 2009. (in Chinese).
- [76] ZHAO Z, NI M, LI X, et al. PCDD/F formation during thermal desorption of chlorobenzene contaminated soil[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2017, 24(29): 23321-23330.
- [77] BUSER H R. Formation of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) from the pyrolysis of individual PCB isomers[J]. *Chemosphere*, 1979, 8(3): 157-174.
- [78] 李善青. 焚烧过程二噁英形成机理的密度泛函研究[D]. 济南:山东大学, 2015.
- LI S Q. Density functional theory study on the formation mechanism of dioxins in incineration[D]. Jinan: Shandong University, 2015. (in Chinese).
- [79] LI S, ZHANG Q. Mechanistic studies on the dibenzofuran and dibenzo-*p*-dioxin formation reactions from *o*-benzyne precursor[J]. *Computational & Theoretical Chemistry*, 2015, 1061(3): 80-88.
- [80] HOU S, ALTARAWNEH M, KENNEDY E M, et al. Formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) from oxidation of 4,4'-dichlorobiphenyl[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2018, 21(58): 1-8.