

# 飞灰中二噁英类污染物的低温热解降解特性分析

刘倩<sup>1</sup> 朱守兵<sup>2</sup> 汪盼盼<sup>2</sup> 曾高翔\*<sup>2</sup>

1. 浙江桃花源环保科技有限公司 浙江 杭州 311102

2. 浙江联运智慧科技有限公司 浙江 杭州 311102

**摘要:** 本文聚焦于飞灰中二噁英类污染物的低温热解降解特性。首先阐述了二噁英的来源、危害以及飞灰作为其重要载体所面临的处置难题。接着深入剖析低温热解技术的原理及在二噁英降解方面的优势。通过研究不同因素(温度、时间、气氛等)对低温热解降解二噁英的影响,揭示其降解特性规律。同时探讨低温热解过程中二噁英的降解机理,包括可能的反应路径和中间产物。最后对低温热解技术在实际应用中的前景与挑战进行展望,旨在为飞灰中二噁英污染物的有效治理提供理论支持和技术参考。

**关键词:** 飞灰; 二噁英; 低温热解; 降解特性

## 1 引言

### 1.1 二噁英的来源与危害

二噁英是一类含有两个或一个氧桥连接两个苯环的含氯有机化合物,包括多氯二苯并二噁英(PCDDs)和多氯二苯并呋喃(PCDFs)等。其来源广泛,主要分为自然来源和人为来源。自然来源包括森林火灾、火山喷发等,但这类来源产生的二噁英量相对较少。人为来源则是二噁英进入环境的主要途径,其中垃圾焚烧是最主要的来源之一。在垃圾焚烧过程中,由于焚烧温度不均匀、燃烧不充分以及垃圾中含有大量的含氯有机物等因素,会导致二噁英的生成。此外,金属冶炼、造纸工业、化工生产等过程也会产生一定量的二噁英。二噁英具有极强的毒性和环境持久性,被称为“地球上毒性最强的物质之一”。它具有致癌、致畸、致突变等“三致”效应,对人体的免疫系统、生殖系统和内分泌系统等都会造成严重的损害。即使极低浓度的二噁英长期暴露在环境中,也会在生物体内逐渐积累,通过食物链的放大作用,对人类健康和生态环境构成潜在威胁。

### 1.2 飞灰中二噁英的处置难题

飞灰是垃圾焚烧过程中产生的细小颗粒物,富含大量的重金属和二噁英等有毒有害物质。由于飞灰中的二噁英含量较高,且具有高毒性、难降解等特点,如何安全、有效地处置飞灰中的二噁英成为了当前环境领域亟待解决的难题。传统的飞灰处置方法主要包括水泥固化、沥青固化、化学稳定化等,但这些方法只能在一定程度上降低二噁英的浸出毒性,无法从根本上破坏二噁

英的分子结构,实现其彻底降解。此外,这些方法还存在处置成本高、二次污染风险大等问题。因此,寻找一种高效、环保、经济的飞灰中二噁英处置技术具有重要的现实意义。

### 1.3 低温热解技术的引入

低温热解技术是一种在相对较低的温度(通常为200-600℃)下,通过加热使飞灰中的有机物发生热分解反应,从而实现污染物降解的技术。与高温焚烧等传统处理方法相比,低温热解技术具有诸多优势。首先,低温热解可以有效避免二噁英在高温条件下的重新合成。在高温焚烧过程中,当温度降低到200-400℃时,飞灰中的残留碳和氯源会重新反应生成二噁英,而低温热解由于温度较低,不会出现这种二次合成现象。其次,低温热解可以降低能耗,减少处理成本。此外,低温热解产生的烟气量较少,且烟气中的污染物浓度较低,有利于后续的烟气净化处理。因此,低温热解技术在飞灰中二噁英的降解方面具有广阔的应用前景。

## 2 低温热解技术原理及优势

### 2.1 低温热解技术原理

低温热解是一个复杂的热化学反应过程,主要包括传热、传质和化学反应三个阶段。在传热阶段,热量从热源传递到飞灰颗粒表面,再通过热传导和对流等方式进入颗粒内部,使飞灰温度逐渐升高。随着温度的升高,飞灰中的有机物开始发生物理和化学变化,如挥发分的析出、大分子链的断裂等<sup>[1]</sup>。在传质阶段,挥发分从飞灰颗粒内部向表面扩散,并与周围的气体发生物质交换。在化学反应阶段,挥发分在高温下发生裂解、重整等反应,生成小分子的气体、液体和固体产物。对于飞灰中的二噁英,低温热解主要通过热分解反应破坏其分

**通讯作者:** 曾高翔, 1993年8月生, 现就职于浙江联运智慧科技有限公司, 男, 汉, 浙江省湖州市人, 研究生, 中级工程师, 研究方向: 固废处理、化学工程

子结构，使其转化为无害或低毒的物质。

## 2.2 低温热解技术在二噁英降解方面的优势

### 2.2.1 抑制二噁英的二次合成

如前文所述，高温焚烧过程中容易出现二噁英的二次合成现象，而低温热解由于温度较低，不会为二噁英的二次合成提供适宜的条件。在低温热解过程中，飞灰中的有机物主要以热分解反应为主，生成的中间产物难以进一步反应生成二噁英，从而有效避免了二噁英的二次污染。

### 2.2.2 降低能耗和成本

高温焚烧需要消耗大量的燃料来维持高温环境，能耗较高。而低温热解所需的温度相对较低，可以显著降低能源消耗。此外，低温热解设备的投资和运行成本也相对较低，因为其不需要复杂的高温耐火材料和高温密封装置等，从而降低了处理成本。

### 2.2.3 减少烟气排放和污染物浓度

低温热解产生的烟气量较少，且烟气中的污染物浓度较低。这是因为低温热解过程中有机物的分解相对温和，不会产生大量的挥发性有机物和颗粒物。同时，低温热解可以有效减少氮氧化物、硫氧化物等污染物的生成，有利于后续的烟气净化处理，降低烟气净化设备的负荷和运行成本。

### 2.2.4 资源回收潜力大

低温热解过程中产生的气体和液体产物具有一定的热值，可以作为燃料进行回收利用。此外，热解后的固体残渣中富含金属元素，可以通过进一步的分离和提纯工艺回收有价金属，实现资源的循环利用。

## 3 不同因素对低温热解降解二噁英的影响

### 3.1 温度的影响

温度是低温热解过程中影响二噁英降解效果的关键因素之一。研究表明，随着热解温度的升高，二噁英的降解率逐渐增加。在较低温度下，二噁英的热分解反应速率较慢，降解效果不明显。当温度升高到一定程度时，二噁英分子获得足够的能量，其化学键开始断裂，发生热分解反应<sup>[2]</sup>。例如，当热解温度从300℃升高到500℃时，二噁英的降解率可能会从20%提高到60%以上。然而，温度过高也会导致一些问题，如能耗增加、设备损耗加剧等。因此，需要选择一个合适的热解温度，以实现二噁英的高效降解和能源的合理利用。

### 3.2 时间的影响

热解时间也是影响二噁英降解效果的重要因素。在热解初期，随着热解时间的延长，二噁英的降解率迅速增加。这是因为此时飞灰中的二噁英浓度较高，热分解

反应较为剧烈。随着时间的进一步延长，二噁英的降解率增加趋势逐渐变缓，最终趋于稳定。这是因为当大部分二噁英已经被降解后，剩余的二噁英可能具有较强的稳定性，难以进一步降解。因此，在实际应用中，需要根据飞灰中二噁英的初始含量和处理要求，选择合适的热解时间，以提高处理效率和降低处理成本。

### 3.3 气氛的影响

热解气氛对二噁英的降解也有显著影响。常见的热解气氛包括惰性气氛（如氮气）、氧化性气氛（如空气）和还原性气氛（如氢气、一氧化碳等）。在惰性气氛下，二噁英主要发生热分解反应，生成小分子的气体和固体产物。在氧化性气氛下，二噁英除了发生热分解反应外，还会与氧气发生氧化反应，生成二氧化碳和水等无害物质。然而，氧化性气氛可能会导致部分二噁英前体物的氧化合成，从而增加二噁英的生成风险。在还原性气氛下，二噁英的降解效果通常较好。还原性气体可以与二噁英分子发生反应，破坏其化学键，促进二噁英的降解。例如，氢气可以与二噁英中的氯原子发生取代反应，生成氯化氢和低氯代产物，从而降低二噁英的毒性。

### 3.4 飞灰性质的影响

飞灰的性质（如粒径、含碳量、含氯量等）也会对低温热解降解二噁英的效果产生影响。一般来说，飞灰粒径越小，其比表面积越大，与热解气氛的接触面积也越大，有利于热量的传递和反应物的扩散，从而提高二噁英的降解率。含碳量较高的飞灰在热解过程中可以提供更多的碳源，促进二噁英的热分解反应。然而，含碳量过高也可能导致二噁英的吸附和包裹，阻碍其降解<sup>[3]</sup>。含氯量是影响二噁英生成和降解的重要因素之一。高含氯量的飞灰在热解过程中可能会生成更多的二噁英前体物，增加二噁英的生成风险。因此，在处理高含氯量的飞灰时，需要采取相应的措施，如添加脱氯剂等，以降低二噁英的生成和排放。

## 4 低温热解过程中二噁英的降解机理

### 4.1 热分解反应路径

低温热解过程中，二噁英主要通过热分解反应破坏其分子结构。二噁英分子中的C-Cl键和C-C键在高温下会发生断裂，生成自由基中间体。这些自由基中间体可以进一步发生反应，生成小分子的气体（如二氧化碳、氯化氢、一氧化碳等）和固体产物（如碳黑、金属氧化物等）。例如，多氯二苯并二噁英（PCDDs）在热解过程中可能会发生脱氯反应，生成低氯代的二噁英同系物，最终降解为无害的物质。

#### 4.2 可能的中间产物

在低温热解过程中，二噁英的降解会产生一系列中间产物。这些中间产物的种类和含量与热解条件（如温度、时间、气氛等）密切相关。常见的中间产物包括多氯联苯（PCBs）、氯苯、氯酚等。这些中间产物有些仍然具有一定的毒性，需要进一步降解处理<sup>[4]</sup>。因此，深入研究低温热解过程中二噁英的中间产物生成规律和降解机制，对于优化热解工艺、提高二噁英的降解效果具有重要意义。

#### 4.3 反应动力学分析

通过对低温热解过程中二噁英降解反应的动力学分析，可以深入了解反应的速率规律和影响因素。一般来说，二噁英的热分解反应符合一级反应动力学模型。反应速率常数与温度密切相关，遵循阿伦尼乌斯方程。通过实验测定不同温度下的反应速率常数，可以计算出反应的活化能和指前因子等动力学参数。这些参数可以为低温热解工艺的设计和优化提供理论依据。

### 5 低温热解技术的实际应用前景与挑战

#### 5.1 实际应用前景

##### 5.1.1 垃圾焚烧飞灰处理

低温热解技术在垃圾焚烧飞灰处理方面具有广阔的应用前景。随着我国垃圾焚烧发电行业的快速发展，垃圾焚烧飞灰的产生量也在不断增加。低温热解技术可以有效降解飞灰中的二噁英，同时实现资源的回收利用，符合国家对固体废物处理的无害化、减量化和资源化原则。

##### 5.1.2 工业危险废物处理

除了垃圾焚烧飞灰外，工业危险废物中也可能含有一定量的二噁英等有毒有害物质。低温热解技术可以作为一种有效的处理手段，对工业危险废物进行安全、环保的处置，减少其对环境的污染。

##### 5.1.3 土壤修复

在一些受二噁英污染的土壤修复项目中，低温热解技术也可以发挥重要作用。通过将受污染的土壤进行低温热解处理，可以降解土壤中的二噁英，降低其毒性，恢复土壤的生态功能。

#### 5.2 面临的挑战

##### 5.2.1 技术成熟度有待提高

目前，低温热解技术在处理飞灰中二噁英方面仍处于研究和发展阶段，技术成熟度有待进一步提高。在实际应用中，还存在一些问题需要解决，如热解设备的稳定性和可靠性、热解产物的处理和处置等。

##### 5.2.2 成本问题

虽然低温热解技术相比高温焚烧等传统处理方法具

有一定的成本优势，但在大规模应用时，其设备投资、运行成本等仍然较高。如何进一步降低成本，提高技术的经济性，是低温热解技术推广应用的关键问题之一。

##### 5.2.3 标准和规范不完善

目前，我国对于低温热解技术处理飞灰中二噁英的相关标准和规范还不完善。缺乏统一的技术指标、排放标准 and 检测方法等，给技术的推广应用和监管带来了一定的困难。因此，需要加快制定和完善相关标准和规范，促进低温热解技术的健康发展。

##### 5.2.4 公众认知度和接受度较低

由于低温热解技术是一种新兴的污染物处理技术，公众对其认知度和接受度较低。一些人担心低温热解过程中会产生二次污染，对环境和人体健康造成危害。因此，需要加强对低温热解技术的宣传和科普，提高公众的认知度和接受度，为技术的推广应用营造良好的社会氛围。

### 结语

本文系统分析了飞灰中二噁英类污染物的低温热解降解特性。低温热解作为新兴污染物处理技术，在降解飞灰中二噁英方面优势显著，能有效抑制二噁英二次合成，降低能耗、成本及烟气排放，还有较大资源回收潜力。温度、时间、气氛、飞灰性质等因素对低温热解降解二噁英效果影响明显，优化这些因素可提高降解率，实现高效环保处理。该过程中二噁英经热分解破坏分子结构，生成中间产物后降解为无害或低毒物质，反应动力学分析为工艺设计优化提供理论支撑。低温热解技术在多领域应用前景广阔，但实际应用面临技术成熟度不足、成本高、标准规范不完善、公众认知度低等挑战。需加强技术研发创新、降低成本、完善标准规范、加强宣传科普，相信其不久后将成为飞灰中二噁英治理的重要手段，助力环境保护与人类健康。

### 参考文献

- [1]高锦创,除去飞灰中二噁英的工艺.江西省,江西盖亚环保科技有限公司,2023-10-01.
- [2]李唯实,文卓钰,李丽,等.热处理法降解生活垃圾焚烧飞灰中二噁英的技术现状[J].环境卫生工程,2024,32(01):128.
- [3]毛慧,张宗祥,于建飞.某生活垃圾焚烧厂排放废气、飞灰、环境空气和土壤中各二噁英类单体分布特征[J].环境化学,2024,43(08):2758-2768.
- [4]李唯实,李丽,文卓钰,等.低温热处理生活垃圾焚烧飞灰中二噁英的降解机理[J].环境科学研究,2023,36(06):1227-1235.