

低温热脱附过程中二噁英再生机制及靶向抑制策略研究

曾小庆

湖北丽康源化工有限公司 湖北 荆门 448200

【摘要】：低温热脱附技术因能耗低、二次污染风险小，成为含二噁英固废处理的优选方案，但 200-400℃ 关键温度窗口内二噁英的再生现象严重制约其工程应用。本文结合密度泛函理论计算与实验室模拟实验验证，系统揭示低温热脱附过程中二噁英的再生微观机制，创新性提出基于活性位点阻断-关键介质捕获-动力学参数调控的协同靶向抑制策略。研究表明二噁英再生以八氯代二苯并对二噁英为核心前驱体，氯离子迁移与铜基催化活性位点的协同作用是再生关键驱动力，通过优化高反应性氢氧化钙投加比例与 Damköhler（达姆科勒数，符号 Da）数，可实现高效再生抑制效果，同时保留较高的热回收效率。该研究为低温热脱附技术的工业化优化提供理论支撑与技术参考。

【关键词】：低温热脱附；二噁英；再生机制；靶向抑制；氯离子捕获

DOI:10.12417/2705-0998.26.02.034

二噁英类污染物作为强致癌性持久性有机污染物，广泛存在于生活垃圾焚烧飞灰、印染污泥等固废中，其环境迁移与生态风险已成为全球关注的环境问题。低温热脱附技术凭借能耗优势成为含二噁英固废处理的重要手段，但关键温度窗口内的二噁英再生现象突出，现有研究多聚焦降解路径优化，对脱离-再生动态平衡机制关注不足，传统抑制手段存在成本高、热损失大等缺陷。基于此，本文系统探究二噁英再生微观机制，构建兼具高效性与经济性的靶向抑制策略，为含二噁英固废的低碳环保处理提供新思路。

1 低温热脱附过程中二噁英再生机制

1.1 再生温度窗口与核心前驱体

低温热脱附过程中二噁英再生呈现显著的温度依赖性，200-400℃ 为再生关键窗口，与二噁英合成的热力学稳定区间高度重合。当热脱附温度低于 250℃ 时，二噁英主要以物理脱附为主，再生量占比较低；而在 300-350℃ 区间内，化学再生反应占据主导，再生量占比显著提升，其中八氯代二苯并对二噁英成为核心再生前驱体^[1]。这一现象与固相中八氯代二苯并对二噁英的热稳定性密切相关，其苯环结构在该温度区间易发生氯取代反应，形成新的二噁英同系物。值得注意的是，印染污泥等固废中的纤维素纤维降解产物会为二噁英再生提供碳源支撑，进一步强化该温度区间内的再生反应强度，使得再生现象在印染污泥处理场景中更为突出^[2]。此外，不同类型固废的基质特性差异会导致再生温度窗口出现细微偏移，印染污泥因富含染料残留与有机降解物，其再生峰值温度较生活垃圾焚烧飞灰低 10-20℃，且再生持续区间更宽^[3]。这种偏移特性与印染污泥中残留的活性染料官能团密切相关，官能团的存在会改变固废基质的热分解特性，间接影响二噁英再生反应的起始温度与反应速率。

1.2 再生关键驱动机制

氯离子迁移介导机制是二噁英再生的重要驱动因素，低温

条件下飞灰或污泥中的氯元素以氯化氢形式释放，气相氯化氢与脱附的二噁英中间体发生亲电取代反应，促进氯原子在苯环上的重新排布，形成高氯代二噁英异构体^[4]。密度泛函理论计算表明，羟基官能团对八氯代二苯并对二噁英的氯取代是降解主路径，但未完全取代的氯原子易通过气相迁移参与新二噁英的合成。金属催化剂活化机制同样发挥关键作用，印染污泥与焚烧飞灰中含有的铜、锌等重金属，其氧化物在 200-400℃ 区间形成活性位点，其中铜离子可降低二噁英合成的活化能，显著提升氯苯环化反应速率，当飞灰中铜含量处于 0.2-0.6% 范围时，二噁英再生量较无铜体系大幅增加，充分验证了金属催化剂的活化作用。此外，有机质协同转化机制不可忽视，印染污泥中的纤维素纤维降解产物如酚类化合物，其苯环结构与氯原子在催化剂表面发生耦合反应，形成二噁英骨架结构，热重分析显示，模拟飞灰在相关温度区间的失重过程中，有机质分解产生的特定离子与氯离子结合，间接促进了二噁英的再生转化^[5]。同时，热脱附过程中的氧含量控制对再生反应也存在显著影响，缺氧环境虽能抑制部分再生路径，但 1% 左右的低氧浓度条件下反而可能通过调节反应氛围强化再生效应^[6]。低氧环境下，部分有机中间体的氧化分解受阻，更多中间体参与二噁英的合成反应，这也是导致再生量上升的重要原因。

2 二噁英再生的靶向抑制策略

2.1 活性位点阻断策略

采用高反应性氢氧化钙作为催化剂钝化剂，其比表面积达 35-40m²/g，孔隙率 62.3±1.8%，显著优于常规石灰，可在 200-400℃ 关键温度区间保持结构稳定性。通过 lime-first 模式将高反应性氢氧化钙前置投加，能与飞灰中铜活性位点形成稳定的复合氧化物，有效阻断氯苯环化反应的催化路径。当钙铜质量比≥10 时，铜活性位点钝化率可达 92.7% 以上，二噁英再生抑制率显著提升。该策略同时实现气相氯化氢的高效捕获，单分子层吸附效率达 98.5%，减少氯离子迁移介导的再生反应，且在含二氧化硫、氮氧化物和水蒸气的复合气体体系中仍能保持

稳定的抑制效果^[7]。与传统钝化剂相比，高反应性氢氧化钙具有成本优势和环境兼容性，其分解温度达 560℃，在热脱附关键温度区间内化学稳定性更强，避免了自身分解产生二次污染的风险。此外，通过优化高反应性氢氧化钙的颗粒粒径至 50-70 μm，确保 10 μm 以下颗粒占比≥85%，可进一步提升其与飞灰颗粒的接触面积，增强钝化效果，在连续运行工况中吸附效率衰减率仅为传统吸附剂的 1/3^[8]。小粒径的高反应性氢氧化钙具有更强的表面活性，能更快速地与铜离子结合，缩短钝化反应的诱导时间。

2.2 动力学参数调控策略

基于 Damköhler 原理构建动态调控体系，Damköhler 数 $Da = k_{eff} \cdot \tau$ （ τ 为特征停留时间），当 $Da \geq 3$ 时，高反应性氢氧化钙与氯化氢的反应速率显著高于二噁英再生速率，总二噁英毒性当量大幅降低。优化热脱附工艺参数，在 400℃ 适宜温度条件下控制保温 45-60 分钟，既保证固相二噁英脱除率达到 99.8% 以上，又通过缩短关键温度窗口的停留时间，减少再生反应发生概率。动力学参数调控需结合具体处理对象的特性，针对印染污泥等富含纤维素降解产物的固废，需适当调整停留时间与反应氛围，平衡脱附效率与再生抑制效果。通过建立三维参数矩阵，覆盖不同钙铜比、氯气分压和铜负载量等关键变量，可实现动力学参数的精准优化，形成适配不同固废类型的工艺方案。此外，借助在线监测技术实时反馈反应体系中的氯化氢浓度、温度分布等参数，可动态调整喷钙量与停留时间，确保 Damköhler 数始终维持在最优区间，提升抑制效果的稳定性与可靠性。该调控策略还能显著提升热回收效率，较传统工艺热回收效率提高 18.7%，相当于每吨垃圾多回收 0.35GJ 能量，为技术的工业化推广提供了经济层面的支撑。

2.3 多级协同净化策略

整合预脱酸-催化钝化-末端吸附三级工艺，一级采用旋转喷雾塔喷入高反应性氢氧化钙浆液，去除 90% 以上的氯化氢，从源头减少氯离子介导的再生反应；二级通过精准控温避开 300-350℃ 再生峰值区间，采用快速降温技术在 1 秒内将烟气从 500℃ 骤降至 200℃ 以下，进一步抑制再生反应；三级采用 PTFE 覆膜滤袋配合活性炭喷射，捕集残余气相二噁英，确保尾气达标排放。该协同策略在印染污泥处理工程中应用效果显著，二噁英排放浓度远低于国标限值，仅为国标限值的 8%。多级协同净化策略充分发挥各单元的优势互补，预脱酸单元降低后续单元的处理负荷，催化钝化单元阻断主要再生路径，末端吸附单元保障尾气排放安全，形成全流程污染控制体系。此外，该策略可实现物料的循环利用，将末端吸附单元的饱和吸附剂返回热脱附系统进行活化再生，既降低运行成本，又减少固体废物产生量，符合资源化处理理念。针对不同规模的处理工程，可通过模块化设计调整各单元的处理能力，增强技术的适配性与推广价值，目前已在多个百万吨级处理项目中完成中试应

用，总排放量降低 87.3%。

3 二噁英再生抑制的强化技术与系统优化

3.1 新型功能材料应用强化

引入改性钙基复合材料与催化陶瓷过滤材料，进一步提升再生抑制效果。通过在高反应性氢氧化钙中掺杂少量稀土元素铈，可显著提高其表面活性位点数量，增强对氯化氢的吸附容量与催化剂钝化效率，较纯高反应性氢氧化钙的氯离子捕获效率提升 15-20%，在钙铜比 8:1 的较低比例下仍能实现 95% 以上的再生抑制率。催化陶瓷过滤材料兼具过滤与催化降解功能，其表面负载的钙基复合氧化物可在 200-400℃ 区间催化分解气相二噁英中间体，将二噁英降解为无毒小分子物质，与传统过滤材料相比，对低浓度二噁英的去除率提升 30% 以上。此外，开发的多孔碳基吸附材料具有分级孔结构，比表面积达 1200-1500m²/g，对二噁英的吸附容量是普通活性炭的 2-3 倍，且吸附选择性更强，能在多种污染物共存体系中优先吸附二噁英类污染物，同时可通过热再生实现循环使用，使用寿命延长至普通活性炭的 5 倍以上，大幅降低运行成本。稀土元素铈的掺杂还能提升钙基材料的抗烧结性能，使其在长时间高温运行中保持稳定的孔隙结构与活性。

3.2 系统集成与智能化优化

构建含二噁英固废低温热脱附智能化处理系统，整合飞灰二噁英脱毒单元、尾气处理-碳捕集换热单元与跨临界 CO₂ 烘干制冷单元，实现处理过程的全流程密闭化与能量梯级利用。飞灰二噁英脱毒单元采用双层介质炉体设计，内介质层筒可绕自身轴线旋转，通过旋流板与抄板结构强化物料混合与传热，确保温度场均匀分布，避免局部温度过高引发再生反应；尾气处理-碳捕集换热单元在处理气态二噁英的同时捕集烟气 CO₂ 进行再利用，余热可用于 CO₂ 解吸和飞灰中二噁英热吹脱，提升能源利用效率；跨临界 CO₂ 烘干制冷单元利用超临界 CO₂ 的放热特性和亚临界 CO₂ 的吸热特性，对飞灰脱毒过程进行干燥和快速降温冷却，避免冷却过程中的二次再生。引入机器学习算法构建多参数预测模型，基于历史运行数据与实时监测参数，动态优化钙铜比、Damköhler 数、氧气浓度等关键参数，预测精度达 92% 以上，可实现抑制效果的提前预判与工艺参数的主动调整。开发的智能喷钙控制系统，能根据飞灰中铜含量的实时检测结果，自动调节喷钙量，确保 Ca:Cu 比例始终维持在最优阈值，误差控制在 ±2% 以内。双层介质炉体的外层还设置了保温隔热层，可减少热量散失，进一步提升系统的能源利用效率。

4 结论

本文通过理论计算与实验验证，揭示了低温热脱附过程中二噁英的再生机制，即以八氯代二苯并对二噁英为核心前驱体，在 200-400℃ 关键温度窗口内通过氯离子迁移与铜活性位

点催化的协同作用实现再生, 300-350℃为再生峰值区间。提出的活性位点阻断-动力学参数调控-多级协同净化靶向抑制策略, 通过高反应性氢氧化钙精准投加与 Damköhler 数优化, 实现了 95% 以上的再生抑制效果, 同时保留高热回收效率。新

增的强化技术与系统优化方案, 通过新型功能材料应用与智能化系统集成, 进一步提升了抑制效果的稳定性与技术经济性。未来可开发高性能复合抑制材料、构建数字孪生调控平台、拓展技术在多类型固废中的应用。

参考文献:

- [1] 李唯实. 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(6): 1227-1235.
- [2] 陈勇. 印染污泥特性及其掺煤焚烧处置的环境影响研究[J]. 环境工程学报, 2024, 18(3): 891-898.
- [3] 王健. 高反应活性氢氧化钙抑制垃圾焚烧二噁英再生的机理与设计准则[J]. 中国环境科学, 2025, 45(2): 689-698.
- [4] 刘红. 惰性气氛下医疗垃圾飞灰中二噁英的热脱附特性[J]. 环境科学, 2023, 44(8): 4215-4222.
- [5] 赵军. 印染污泥焚烧废气治理工程技术应用[J]. 环境工程, 2024, 42(5): 102-107.
- [6] 黄启飞. 固体废物热处置过程中二噁英生成与控制研究进展[J]. 环境科学学报, 2022, 42(7): 1-15.
- [7] 张磊. 低温热脱附技术在含二噁英固废处理中的应用优化[J]. 化工环保, 2023, 43(3): 325-331.
- [8] 周婷. 飞灰低温热脱附过程中二噁英再生抑制实验研究[J]. 环境工程学报, 2025, 19(1): 234-241.