

DOI: 10.13205/j.hjgc.202207013

丁佳敏, 陆胜勇, 林晓青, 等. 硫氮磷基阻滞剂对飞灰特性的影响及对二噁英的阻滞效果[J]. 环境工程, 2022, 40(7): 88-93, 17.

硫氮磷基阻滞剂对飞灰特性的影响及 对二噁英的阻滞效果

丁佳敏¹ 陆胜勇² 林晓青² 彭亚旗^{2*} 何 焱³

(1. 浙江大学 台州研究院 浙江 台州 318000; 2. 浙江大学 能源工程学院 杭州 310027;
3. 中国电建集团 华中电力设计研究院 郑州 450007)

摘要: 阻滞剂技术由于操作简单、成本低和效率高等优点, 被广泛应用于实际生活垃圾焚烧炉, 逐渐成为控制二噁英生成的重要技术之一。选取某台典型循环流化床生活垃圾焚烧炉为研究对象, 通过高精度给料设备向余热锅炉两侧喷射硫氮磷基阻滞剂, 研究阻滞剂对飞灰物化特性影响及其对二噁英的阻滞效果。结果表明: 硫氮磷基阻滞剂对飞灰中的 PCDD/Fs 有很好的阻滞效果, 喷射阻滞剂后飞灰中 PCDD/Fs 毒性当量从 2.31 ng I-TEQ/g 降至 0.23 ng I-TEQ/g, 阻滞率达到 90.0%; 阻滞剂主要通过减少氯源、改变飞灰粒径及表面特性等实现飞灰中二噁英的高效阻滞。此外, 阻滞剂对飞灰中部分重金属有一定的固化作用, 其中对 Pb 固化效果最好, 达到 49.02%。该成果可为后续硫氮磷基阻滞剂的工业化应用提供技术支撑。

关键词: 生活垃圾焚烧炉; 硫氮磷基阻滞剂; 二噁英; 重金属

INFLUENCE OF S-N-P-INHIBITOR ON FLY ASH CHARACTERISTICS AND PCDD/Fs CONTENT

DING Jiamin¹, LU Shengyong², LIN Xiaqing², PENG Yaqi^{2*}, HE Yao³

(1. Research Institute of Zhejiang University-Taizhou, Taizhou 318000, China;
2. College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
3. POWERCHINA Central China Electric Power Engineering Co., Ltd Zhengzhou 450007, China)

Abstract: Due to its advantages of simple operation, low cost and high efficiency, inhibitors have been widely used in waste incinerators, and gradually become one of the important technologies to control dioxins. The effect of the inhibitor on fly ash characteristics and the concentration of PCDD/Fs in fly ash was studied by injecting the S-N-P-inhibitor into the heat recovery boiler of a typical circulating fluidized bed waste incinerator with high-precision feeding equipment. The results showed that the inhibitor decreased the content of PCDD/Fs in fly ash remarkably from 2.31 ng I-TEQ/g to 0.23 ng I-TEQ/g, with an inhibition efficiency of 90.0%, which was achieved through reducing the concentration of Cl₂ in flue gas, increasing particle size and decreasing the specific surface area of fly ash. In addition, inhibitors also exhibit stabilization function on heavy metals, especially for Pb (with a stabilization rate of 49.02%). This research can provide technical support for the subsequent industrial application of the S-N-P-inhibitor.

Keywords: municipal solid waste incineration; S-N-P-inhibitor; dioxin; heavy metals

收稿日期: 2021-08-16

基金项目: 浙江省领雁研发计划(2022C03056)

第一作者: 丁佳敏(1989-), 男, 工程师, 主要从事垃圾焚烧飞灰无害化资源化研究。dingjiamin@zju.edu.cn

* 通信作者: 彭亚旗(1992-), 男, 助理研究生, 主要从事固废资源化利用及污染物控制。pengyaqi@zju.edu.cn

0 引言

阻滞技术主要通过通过在燃后区焚烧烟气中添加阻滞剂来实现阻滞效果,由于操作简单、成本低和效率高等优点被广泛应用。目前阻滞剂使用较广的是硫基(SO_2 或其他含硫化合物等)^[1-2]、氨基(尿素、氨气等)^[3]和复合阻滞剂(硫酸铵、硫氨基等)^[4]。200~500℃是PCDD/Fs生成的主要温度区间,阻滞剂的研究及应用也集中在该温段。而硫基和氨基混合使用,或者高效低成本的复合阻滞剂开发已成为阻滞剂开发的一个方向。Pandelova等^[5]通过添加3%硫酸铵,在400℃时飞灰中PCDD/Fs减少了90%;而严密^[6]在同种工况下只取得了33.7%的阻滞效果,发现氯含量会影响硫酸铵的阻滞作用。同时,Pandelova等^[7]还通过尿素和硫等量混合,其阻滞效果比相同量的硫酸铵差,甚至比仅使用尿素还差,说明并不是简单的混合就能起到很好的阻滞作用。Hajizadeh等^[8]也对硫酸铵进行研究,发现温度对其阻滞率影响很大,同样的浓度在低温下仅有34.6%的阻滞率,而在相对较高的温度下,阻滞率却达到81.6%,可能是由于高温下其能更快分解,且分解后的产物活化能也较高。Zhan等^[9]还通过使用硫氮基阻滞剂后发现 $(S+N)/Cl$ 值会影响阻滞效果,当比值为2.20时,阻滞效果达到80%,当其增至4.18时,阻滞效率达到93.4%;但Lin^[10]等也提出,当该比值在1.5~2时,实用性最好。另外,浙江大学热能研究所最新研究开发的硫氮磷基复合阻滞剂对飞灰中的PCDD/Fs有98%的阻滞效果,但目前在工业化应用还较少。本研究选取某台典型循环流化床生活垃圾焚烧炉,在稳定工况下,通过高精度给料机在余热锅炉(温度400~500℃)两侧喷射硫氮磷基阻滞剂,通过对比原始飞灰和阻滞后飞灰元素、粒径、晶相、形貌的变化,和阻滞前后飞灰中17种有毒PCDD/Fs含量及毒性当量,研究硫氮磷基阻滞剂对飞灰基本特性的影响及对其中二噁英的阻滞效果,为后续硫氮磷基阻滞剂的工业化应用提供技术支撑。

1 实验方法

1.1 实验系统

本文以国内某台典型循环流化床生活垃圾焚烧炉(处理量为450 t/d)为研究对象,如图1所示。该炉在2016年正式投产运行,主要焚烧生活垃圾,会掺杂小部分污泥和医疗垃圾。该焚烧炉包括燃烧室、锅炉系统、烟气净化系统、烟囱等,性能稳定。烟气净化系统主要包括脱酸系统、活性炭喷射系统和布袋除尘系统。

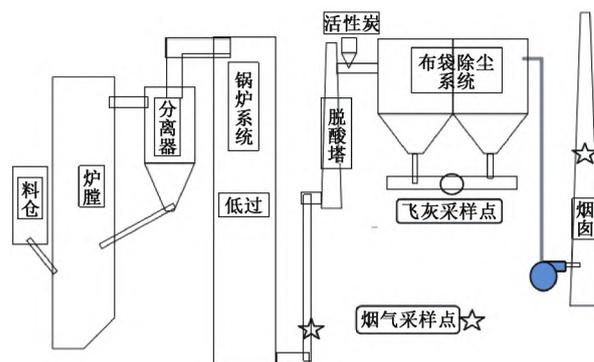


图1 国内某台典型CFB生活垃圾焚烧炉系统和样品采样点位置

Figure 1 A typical circulating fluidized bed waste incinerator system in China and the sample points for flue gas and fly ash

实验期间,烟气PCDD/Fs样品采样点布置在布袋前和烟囱处,飞灰PCDD/Fs样品采样点在布袋底部,具体采样点如图1所示。烟气采样方法参照US EPA 23。另外,为保证所采的飞灰为上述工况下的飞灰,飞灰样品采集在烟气样品采样结束前20 min左右进行,预处理参照US EPA23方法。

1.2 实验工况

实验期间,焚烧炉运行稳定。炉膛温度保持在850℃以上。本实验阻滞剂喷射点位于余热锅炉(烟气温度400~450℃)两侧,通过高精度给料设备均匀喷射。烟道两侧各配1台,阻滞剂喷射量为20 kg/h,约为垃圾处理量(质量)的0.1%,为确保阻滞工况稳定,在二噁英采样前12 h开始喷射。采样期间工况如表1所示。

表1 采样期间运行工况

Table 1 The working condition during sampling

运行工况	炉膛/ ℃	炉膛 出口/℃	低过 出口/℃	烟囱/ ℃	垃圾量/ (t/h)	烟气流/ (Nm ³ /h)	飞灰产率/ (t/h)	阻滞剂添加量/ (kg/h)	活性炭用量/ (kg/h)
无阻滞剂	860	866	445	160	20	100000	1.75	0	20
有阻滞剂	855	860	440	160	20	100000	1.75	20	20

注:所有参数均为当日采样期间的平均值

1.3 实验材料

实验采用最新型的硫氨基磷基阻滞剂,呈白色粉末状,粒径 ≥ 100 目,含水率 $\leq 1\%$,熔点 ≤ 230 ℃,纯度 $\geq 99\%$,主要含S、N、P 3种元素,其质量分数依次为21.0%、24.5%、13.5%,剩余为C、H、O元素。实验所用活性炭为椰壳活性炭,黑色粉末,粒径200目,比表面积 >900 m²/g,水分 $<8\%$,灰粉 $<5\%$ 。

1.4 样品分析

样品表面形态通过扫描电子显微镜(SEM,荷兰FEI, SIRON)分析;粒径分布通过激光粒度仪(LS-230 Coulter)分析;晶体结构分析采用X射线粉末衍射仪(荷兰帕纳科 X'Pert PRO);飞灰主要元素的测定采用X射线荧光光谱仪(XRF, ARL ADVANT' X IntelliPower™ 4200)分析;烟气及飞灰样品预处理参照EPA 23方法,并采用高分辨率气相色谱质谱联用仪(HRGC/MS, JMS-800D, JEOL Co., Japan)测定。飞灰重金属浸出毒性:按照HJ/T 300—2007《固体废物浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》浸出程序规范操作,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, 美国 Thermo iCAP6300)测定浸出浓度。

2 结果与讨论

2.1 阻滞剂添加对飞灰元素的影响

图2为阻滞剂添加前后飞灰中元素变化情况。可知:硫氨基磷基阻滞剂对大部分元素无明显影响,阻滞后飞灰含量最多的元素是Ca,占比超过20%,其次是Si,占比超过10%,另外Al、Fe、Cl含量也较高,与国内其他循环流化床锅炉焚烧飞灰一致。

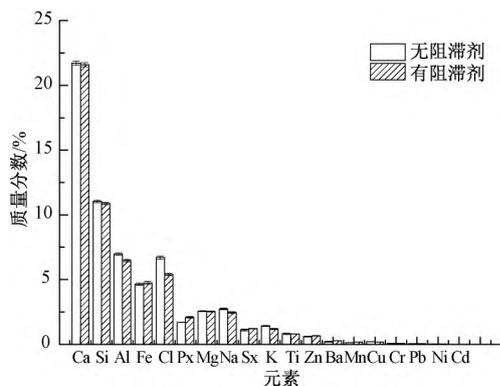


图2 阻滞前后飞灰基本元素变化情况

Figure 2 The changes of basic elements of fly ash before and after injecting the inhibitor

硫氨基磷基阻滞剂对Cl元素含量影响很大。阻滞后Cl含量比阻滞前下降19.4%,原因主要有2点:一是阻滞剂中的硫基受热分解成SO₂,将飞灰中Cl₂还

原为容易脱附的气相HCl,导致飞灰中氯含量降低^[11,12];二是阻滞剂中的氨基被高温分解成NH₃,与飞灰表面的HCl反应生成NH₄Cl,受热后分解随烟气排出,从而导致氯含量降低。而二噁英的生成离不开氯^[13],高氯含量被认为是生活垃圾焚烧炉中二噁英生成量高的原因之一^[14,15]。可见,添加阻滞剂后氯含量减少是抑制二噁英产生的重要原因之一。

另外,使用阻滞剂后飞灰中P含量有所升高,主要是因为阻滞剂中的磷基受热后会产生磷酸,与飞灰中的碱性物质反应,从而导致飞灰中P元素含量比例上升。

2.2 阻滞剂添加对飞灰粒径、晶相和形貌的影响

图3为阻滞剂前后飞灰粒径变化情况。可知:添加阻滞剂前,粒径双峰分布在10~100 μm内,使用硫氨基磷基阻滞剂后粒径明显变大,说明使用该阻滞剂后飞灰表面发生一系列物理和化学变化。林晓青^[4]研究发现,硫氨基磷基阻滞剂会分解产生SO₂和NH₃,SO₂与飞灰表面的重金属反应生成硫酸盐,而NH₃易与HCl生成NH₄Cl后再与重金属络合,并随着烟气冷却时黏附在飞灰上,从而使粒径变大。

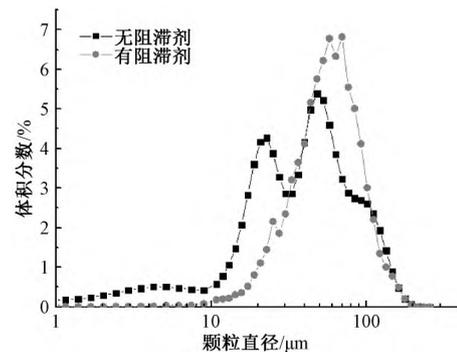
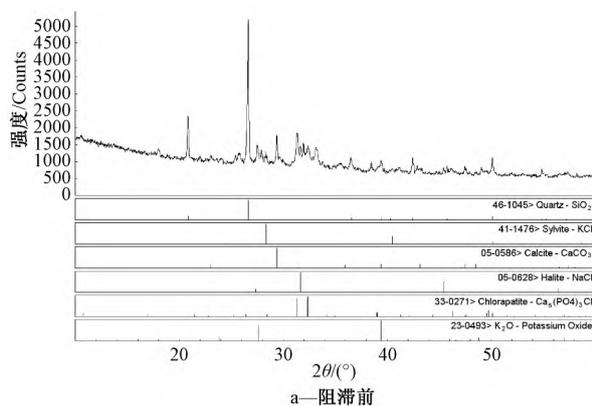


图3 阻滞前后飞灰粒径变化

Figure 3 The change of fly ash particle size before and after injecting the inhibitor

此外,飞灰粒径与PCDD/Fs生成和阻滞有一定关联^[16]。在生成方面,陆胜勇^[17]研究发现在一定区间内,PCDD/Fs生成随飞灰粒径的减少而增加,当粒径 <37 μm时,生成能力最强,而粒径 >177 μm时,生成能力最弱;在阻滞PCDD/Fs方面,粒径较大的阻滞效果比粒径较小得好,阻滞效果受粒径的影响很大。Chang等^[18]研究也发现,飞灰粒径对PCDD/Fs生成、阻滞和分布均有一定影响,PCDD/Fs偏向于集中在小粒径颗粒上。因此添加阻滞剂后,粒径变大是其能阻滞PCDD/Fs的原因之一。

图 4 为阻滞剂前后飞灰 XRD 图。可知: 阻滞前飞灰主要的晶相构成为石英 (SiO_2)、氯化钾 (KCl)、方解石 (CaCO_3)、氯化钠 (NaCl)、氯磷灰石



$[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$ 和氧化钾 (K_2O) 晶体。使用硫氮磷基阻滞剂后, 飞灰的主要晶相构成变化不大, 说明阻滞剂添加对飞灰晶相没有明显影响。

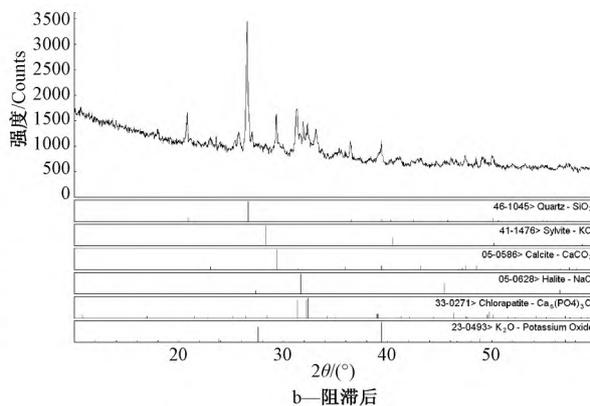


图 4 阻滞剂前后飞灰 XRD 图谱

Figure 4 The XRD spectra of the fly ash after injecting the inhibitor

图 5 为阻滞剂添加前后飞灰在 200, 2000, 10000 倍数下的 SEM 图像。可见: 飞灰尺寸相差较大, 多以不规则的颗粒状存在, 结构错综复杂, 未使用阻滞剂前, 飞灰颗粒表面散布很多更小的颗粒, 而使用阻滞剂后, 表面颗粒明显变少。由图 5e、f 可见: 阻滞前表面松散、粗糙, 容易粘连小颗粒, 使用阻滞剂后, 表面团聚或者熔融明显。林晓青^[4] 研究也表明, 阻滞剂容易与飞灰表面重金属反应生成对应的盐类, 然后随着反应持续及温度降低, 慢慢覆盖在飞灰表面形成了 1 层团聚状物质。

2.3 硫氮磷基阻滞剂对飞灰中二噁英的阻滞效果

使用硫氮磷基阻滞剂后, 飞灰中 PCDD/Fs 毒性当量从 2.31 ng I-TEQ/g 降至 0.23 ng I-TEQ/g, 远低于 GB 16889—2008《生活垃圾填埋场控制标准》中的 3 ng I-TEQ/g, 阻滞率达到 90.0%, 说明硫氮磷基阻滞剂能高效降解飞灰中的 PCDD/Fs。

为进一步了解硫氮磷基阻滞剂对飞灰中 PCDD/Fs 的阻滞效果, 对阻滞前后飞灰中 17 种有毒 PCDD/Fs 含量及毒性当量分布情况进行研究, 见图 6。可知: 使用硫氮磷基阻滞剂后阻滞效果明显, 17 种有毒 PCDD/Fs 含量均降低至原先的 1/10 左右。阻滞剂对 17 种有毒 PCDD/Fs 同系物表现出不同的阻滞效果。其中, 阻滞剂对 1234678-HpCDF 阻滞效果最好, 达到 96.1%, 对 1234678-HpCDD 阻滞效果最差, 阻滞效率为 84.5%。飞灰中 PCDDs 占比较添加阻滞剂前有所增加, 特别是 OCDD 占比从 29.6% 增至 39.7%, 1234678-HpCDD 占比从 21.3% 增至 28.9%, 高氯代

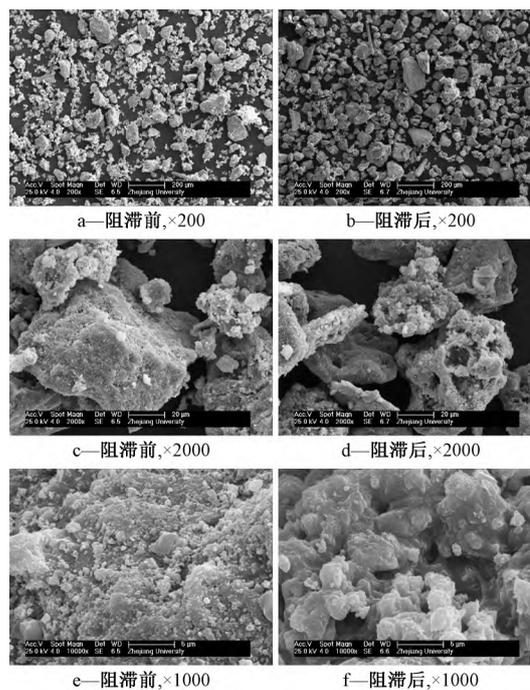


图 5 阻滞前后不同倍数下飞灰的 SEM 图

Figure 5 The SEM of fly ash at different magnifications before and after injecting the inhibitor

PCDD 占比明显增加。而阻滞剂对飞灰中的 PCDFs 阻滞明显, 特别是 1234678-HpCDF 的占比从 12.6% 降至 4.29%, 说明阻滞剂能有效阻滞 PCDFs 再合成, 并且促使 PCDFs 脱氯降解, 但同时也会促使低氯代 PCDD 向高氯代 PCDD 转化, 与 Chen 等^[19] 的研究一致。林晓青等^[20] 也在自主研发中试系统的中低温段试验中得出, 阻滞剂对 PCDFs 阻滞效果更明显, 对 PCDD 阻滞一般。另外, 卫樱蕾等^[21] 研究发现, 飞灰

中的 PCDD/Fs 主要由前驱物反应从头合成反应生成,可根据 PCDD/Fs 值来确定哪种反应占主导地位,如 PCDDs/PCDFs > 1,则前者占主导,而 PCDDs/PCDFs < 1,则后者占优。为更好了解其机理,对 PCDDs/PCDFs 计算后发现,阻滞前 PCDDs/PCDFs 从 1.34 变成 2.84,说明使用阻滞剂后前驱物反应占主导,阻滞剂对从头合成反应的阻滞效果更好。吴海龙^[22]研究也发现阻滞剂主要通过钝化重金属,从而阻滞 PCDF 从头生成。

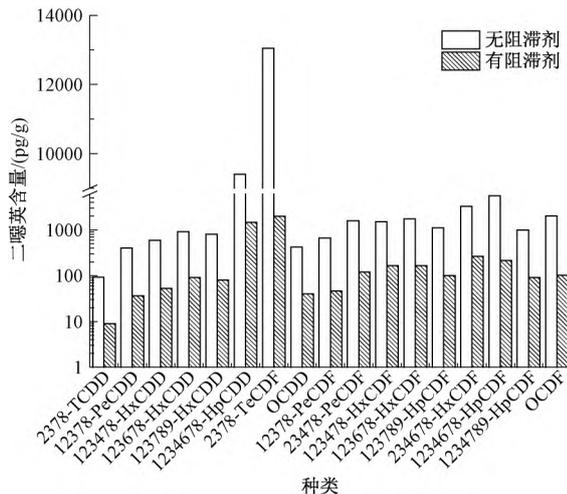


图6 阻滞前后飞灰中17种有毒二噁英含量分布情况

Figure 6 The distribution of 17 toxic dioxins in fly ash before and after injecting the inhibitor

图7为阻滞前后飞灰中17种有毒PCDD/Fs毒性当量分布情况。可知:硫氨磷基阻滞剂对17种有毒PCDD/Fs毒性当量阻滞效果明显且效果相当,与前人的研究一致^[23]。另外,阻滞前后PCDFs都是主要的毒性来源,特别是23478-PeCDF占比在30%左右。

除此之外,研究还发现硫氨磷基阻滞剂不仅能阻滞飞灰中PCDD/Fs生成,对烟气中的PCDD/Fs也有较好效果。正常工况下,布袋前烟气中PCDD/Fs毒性当量高达86.2 ng I-TEQ/Nm³,这可能与正常工况下混烧医疗垃圾有关^[24]。经活性炭喷射加布袋除尘系统后,烟气PCDD/Fs毒性当量降至7.9 ng I-TEQ/Nm³,脱除效率达到90.8%,说明活性炭吸附与布袋联用,能够脱除大部分的固相和气相PCDD/Fs,但活性炭吸附仅仅实现了PCDD/Fs转移,甚至导致PCDD/Fs排放总量的增加^[25]。

添加硫氨磷基阻滞剂后,布袋前烟气PCDD/Fs毒性当量大幅下降,从86.2 ng I-TEQ/Nm³降至

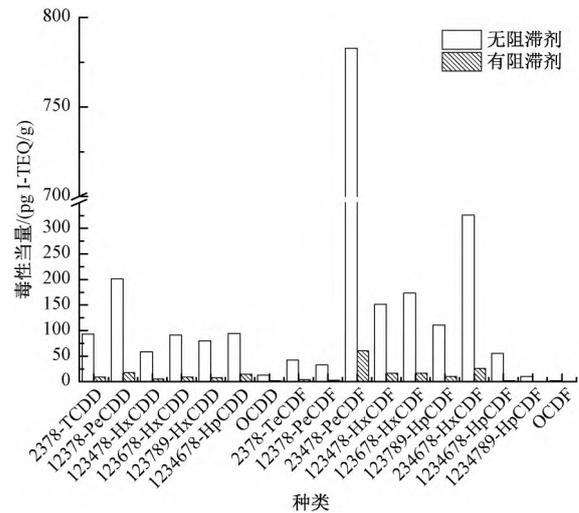


图7 阻滞前后飞灰中17种有毒二噁英毒性当量分布

Figure 7 The distribution of TEQ concentrations of 17 dioxins in fly ash before and after injecting the inhibitor

14.6 ng I-TEQ/Nm³,阻滞率为83.1%;布袋除尘后,PCDD/Fs毒性当量进一步降至0.97 ng I-TEQ/Nm³,相对布袋后7.9 ng I-TEQ/Nm³,阻滞率为87.7%,说明阻滞剂还能高效协同阻滞烟气中的PCDD/Fs,这与前人的研究一致^[26-27]。烟气中PCDD/Fs会通过吸附而迁移至飞灰中,所以协同阻滞烟气中PCDD/Fs,会间接减少飞灰中PCDD/Fs含量。

2.4 硫氨磷基阻滞剂对飞灰中重金属的固化效果

表2为阻滞前后飞灰中重金属的浸出浓度。可知:硫氨磷基阻滞剂对飞灰中部分重金属有一定的固化作用,其中对Pb固化效果最好,达到49.02%;另外,阻滞剂对Cd、Cu、Zn也有一定的固化作用,但Cd和Pb仍大幅超过填埋标准,需要进一步处理;阻滞剂对Cr和Ni固化效果较差。有研究表明,当废弃物中含Ca²⁺,且Cd²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺浓度较低,经PO₄³⁻来处理时,Cd²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺等将迅速被Ca₅(PO₄)₃OH吸附,且顺序为Pb²⁺>Cd²⁺>Zn²⁺,且在一个较大pH范围

表2 阻滞前后飞灰中重金属的浸出浓度

Table 2 The leaching concentration of heavy metals in fly ash before and after injecting the inhibitor

项目	HJ/T 300—2007 填埋标准/(mg/L)	原始飞灰/ (mg/L)	阻滞飞灰/ (mg/L)	固化率/ %
Cd	0.15	0.63	0.41	34.92
Cr	1.5	0.72	0.66	8.33
Ni	0.5	0.43	0.4	6.98
Cu	40	11.94	9.45	20.85
Pb	0.25	1.02	0.68	49.02
Zn	100	55.2	35.73	35.27
pH	2~12.5	6	7.2	—

内(pH=3~10)都比较稳定^[26]。从图4 XRD 图谱中可看出,阻滞后飞灰中存在氯磷酸盐,所以有可能是阻滞剂飞灰中含有较多的 PO_4^{3-} ,固化了部分重金属。

3 结论

选取某台典型循环流化床生活垃圾焚烧炉,通过高精度给料机在余热锅炉(温度400~500℃)两侧喷射硫氮磷基阻滞剂,主要得出以下结论:

1) 硫氮磷基阻滞剂对飞灰中的PCDD/Fs有很好的阻滞效果,飞灰中PCDD/Fs毒性当量从2.31 ng I-TEQ/g降至0.23 ng I-TEQ/g,阻滞率达到90.0%;结合飞灰的特性变化,可得出阻滞剂主要通过减少氯源,改变粒径及飞灰表面特性等实现飞灰中PCDD/Fs的高效阻滞。

2) 硫氮磷基阻滞剂还能高效协同阻滞烟气中的PCDD/Fs。协同阻滞烟气中的PCDD/Fs间接减少了飞灰中PCDD/Fs含量。

3) 硫氮磷基阻滞剂对飞灰中部分重金属有一定的固化作用,其中Pb固化效果最好,达到49.02%;对Cd、Cu、Zn也有一定的固化作用,但Cd和Pb仍大幅超过HJ/T 300—2007填埋标准,需要进一步处理。

参考文献

- [1] KE S, 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.
- [2] RYAN S P, LI X D, GOLLETT B K, et al. Experimental Study on the Effect of SO_2 on PCDD/F emissions: determination of the importance of gas-phase versus solid-phase reactions in PCDD/F formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40, 22: 7040-7047.
- [3] 詹明秀, 陈彤, 林晓青, 等. 氨基阻滞剂抑制二噁英生成研究综述[J]. *能源工程*, 2013(6): 43-49.
- [4] 林晓青. 废物焚烧炉二噁英硫氮磷复合阻滞的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [5] PANDELOVA M, LENOIR D, SCHRAMM K W. Inhibition of PCDD/F and PCB formation in co-combustion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(3): 615-618.
- [6] 严密. 医疗废物焚烧过程二噁英生成抑制和焚烧炉环境影响研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [7] PANDELOVA M, LENOIR D, SCHRAMM K W. Correlation between PCDD/F, PCB and PCBz in coal/waste combustion. Influence of various inhibitors[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(7): 1196-1205.
- [8] HAJIZADEH Y, ONWUDILI J A, WILLIAMS P T. Effects of gaseous NH_3 and SO_2 on the concentration profiles of PCDD/F in flyash under post-combustion zone conditions [J]. *Waste Management*, 2012, 32(7): 1378-1386.
- [9] ZHAN M X, FU J Y, CHEN T, et al. Suppression of dioxins by S-N inhibitors in pilot-scale experiments[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2016, 23(16): 1-15.
- [10] LIN X Q, ZHAN M X, YAN M, et al. Suppression of dioxins in waste incinerator emissions by recirculating SO_2 [J]. *Chemosphere*, 2015, 133: 75-81.
- [11] OGAWA H, ORITA N, HORAGUCHI M, et al. Dioxin reduction by sulfur component addition[J]. *Chemosphere*, 1996, 32(1): 151-157.
- [12] RAGHUNATHAN K, GULLETT B K. Role of sulfur in reducing PCDD and PCDF formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(6): 1827-1834.
- [13] HATANAKA T, KITAJIMA A, TAKEUCHI M. Role of chlorine in combustion field in formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans during waste incineration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(24): 9452-9456.
- [14] BI W Z, ZHAO R D, CHEN T J, et al. Study on the formation of PCDD/Fs in PVC chemical looping combustion [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(7): 884-889.
- [15] WIRTS M, LORENZ W, BAHADOR M. Does co-combustion of PVC and other plastics lead to enhanced formation of PCDD/F [J]. *Chemosphere*, 1998, 37(8): 1489-1500.
- [16] RUOKOJIRVI P, AATAMILA M, TUPPURAINEN K, et al. Effect of urea on fly ash PCDD/F concentrations in different particle sizes [J]. *Chemosphere*, 2001, 43(4/5/6/7): 757-762.
- [17] 陆胜勇. 垃圾和煤燃烧过程中二噁英的生成、排放和控制机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [18] CHANG M B, CHUNG Y T. Dioxin contents in fly ashes of MSW incineration in Taiwan [J]. *Chemosphere*, 1998, 36(9): 1959-1968.
- [19] CHEN Z L, LIN X Q, LU S Y, et al. Suppressing formation pathway of PCDD/Fs by S-N-containing compound in full-scale municipal solid waste incinerators [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 1391-1399.
- [20] 林晓青, 李晓东, 陈彤, 等. 硫氮磷基循环抑制烟气二噁英生成的试验研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(1): 289-293.
- [21] 卫樱蕾, 严建华, 陆胜勇, 等. 钙基添加剂对机械化学法降解二噁英的影响[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2010, 44(5): 991-997.
- [22] 吴海龙. 焚烧炉二噁英排放特性及关键控制技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [23] 付建英, 陈彤, 吴海龙, 等. SO_2 抑制二噁英从头合成的实验及其过程模拟[J]. *化工学报*, 2014, 65(9): 3687-3693.
- [24] HUANG A B. Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, 62(1): 1-33.

(下转第17页)

- and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 553: 618-623.
- [10] ULLAH S, FERREIRA-NETO E P, PASA A A, et al. Enhanced photocatalytic properties of core@ shell $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$ nanoparticles [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 179: 333-343.
- [11] POUGIN A, DODEKATOS G, DILLA M, et al. Au@ TiO_2 core-shell composites for the photocatalytic reduction of CO_2 [J]. Chemistry—A European Journal, 2018, 24 (47): 12416-12425.
- [12] WANG K, XING Z P, MENG D, et al. Hollow $\text{MoSe}_2 @ \text{Bi}_2\text{S}_3 / \text{CdS}$ core-shell nanostructure as dual z-scheme heterojunctions with enhanced full spectrum photocatalytic-photothermal performance [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 281: 119482.
- [13] REDDY K R, HASSAN M, GOMES V G. Hybrid nanostructures based on titanium dioxide for enhanced photocatalysis [J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 489: 1-16.
- [14] CHEN L N, FENG Q, YANG W, et al. Photocatalytic process optimization by numerical simulation based on the removal efficiency of carbamazepine under different operating conditions [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2021, 30 (3): 2013-2025.
- [15] XIA D H, LO I M C. Synthesis of magnetically separable $\text{Bi}_2\text{O}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ hybrid nanocomposites with enhanced photocatalytic removal of ibuprofen under visible light irradiation [J]. Water Research, 2016, 100: 393-404.
- [16] YI J H, HUANG L L, WANG H J, et al. AgI/ TiO_2 nanobelts monolithic catalyst with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 284: 207-214.
- [17] BADER H, STURZENEGGER V, HOIGNÉ J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) [J]. Water Research, 1988, 22 (9): 1109-1115.
- [18] HALDORAI Y, SHIM J J. Novel chitosan- TiO_2 nanohybrid: preparation, characterization, antibacterial, and photocatalytic properties [J]. Polymer Composites, 2014, 35 (2): 327-333.
- [19] SHAO Y, CAO C S, CHEN S L, et al. Investigation of nitrogen doped and carbon species decorated TiO_2 with enhanced visible light photocatalytic activity by using chitosan [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 179: 344-351.
- [20] LEONG K H, LIU S L, SIM L C, et al. Surface reconstruction of titania with g- C_3N_4 and Ag for promoting efficient electrons migration and enhanced visible light photocatalysis [J]. Applied Surface Science, 2015, 358: 370-376.
- [21] de GODOI F C, RODRIGUEZ-CASTELLON E, GUIBAL E, et al. An XPS study of chromate and vanadate sorption mechanism by chitosan membrane containing copper nanoparticles [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 234: 423-429.
- [22] WANG X P, LIM T T. Highly efficient and stable Ag-AgBr/ TiO_2 composites for destruction of *Escherichia coli* under visible light irradiation [J]. Water Research, 2013, 47 (12): 4148-4158.
- [23] ZHUO N, LAN Y Q, YANG W B, et al. Adsorption of three selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) onto MIL-101(Cr) /natural polymer composite beads [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 177: 272-280.
- [24] KUMAR R, RASHID J, BARAKAT M A. Zero valent Ag deposited TiO_2 for the efficient photocatalysis of methylene blue under UV-C light irradiation [J]. Colloids and Interface Science Communications, 2015, 5: 1-4.
- [25] XIAO G, SU H J, TAN T W. Synthesis of core-shell bioaffinity chitosan- TiO_2 composite and its environmental applications [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 283: 888-896.
- [26] BILGIN SIMSEK E, KILIC B, ASGIN M, et al. Graphene oxide based heterojunction TiO_2 -ZnO catalysts with outstanding photocatalytic performance for bisphenol: a, ibuprofen and flurbiprofen [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 59: 115-126.
- [27] JACOBS L E, FIMMEN R L, CHIN Y P, et al. Fulvic acid mediated photolysis of ibuprofen in water [J]. Water Research, 2011, 45 (15): 4449-4458.
- [28] RODRÍGUEZ E M, MÁRQUEZ G, TENA M, et al. Determination of main species involved in the first steps of TiO_2 photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: the case of ofloxacin [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 178: 44-53.
- [29] KHAN M, FUNG C S L, KUMAR A, et al. Magnetically separable BiOBr/ $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ for visible-light-driven photocatalytic degradation of ibuprofen: mechanistic investigation and prototype development [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 365: 733-743.

.....

(上接第 93 页)

- [25] EVERAERT K, BAEYENS J. Catalytic combustion of volatile organic compounds [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 109(1/2/3): 113-139.
- [26] MA Q Y, TRAINA S J, LOGAN T J, et al. In situ lead immobilization by apatite [J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(9): 1803-1810.
- [27] YANG J, MOSBY D E, CASTEEL S W, et al. Lead immobilization using phosphoric acid in a smelter-contaminated urban soil [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35 (17): 3553-3559.