

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020122502

孟聪, 岳波, 孟棒棒, 等. 进口再生铜冶炼烟气中二噁英的生成特性[J]. 环境化学, 2021, 40(8): 2462-2472.

MENG Cong, YUE Bo, MENG Bangbang, et al. Formation characteristics of PCDD/Fs in imported secondary copper smelting flue gas[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (8): 2462-2472.

进口再生铜冶炼烟气中二噁英的生成特性*

孟聪^{1,2} 岳波² 孟棒棒² 高红^{1**} 吴海霞¹ 周凯¹ 贺自帅¹

(1. 昆明理工大学建筑工程学院, 昆明, 650500; 2. 中国环境科学研究院土壤与固体废物研究所, 北京, 100012)

摘要 为研究我国进口再生铜冶炼烟气中二噁英(PCDD/Fs)的生成特性, 文章采用管式炉模拟进口再生铜冶炼过程, 分别分析了再生铜原料、冶炼温度和夹杂物含量对冶炼烟气中PCDD/Fs浓度、同系物浓度分布、毒性当量浓度分布等产生的影响。结果表明, 各原料生成的PCDD/Fs浓度为高含量涂层漆包线($345.02 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)远大于低含量涂层漆包线($40.18 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、铜加工材($8.13 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和铜米($2.49 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 原料预处理可有效减少PCDD/Fs的产生; 不同再生铜原料生成PCDD/Fs同系物的分布具有相似性; 六氯代二苯并呋喃(HxCDF)和五氯代二苯并呋喃(PeCDF)为二噁英毒性的主要贡献者。当温度从900℃升至1100℃时, PCDD/Fs浓度和毒性当量(TEQ)分别减少了59.83%和69.88%; 升至1300℃时, PCDD/Fs浓度和毒性当量减少了11.59%和1.21%, 1100℃以上高温可有效降低PCDD/Fs浓度和毒性当量; 各实验温度下多氯二苯并二噁英类(PCDDs)的生成浓度均在 $0.29 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下。随着夹杂物比例从0增加到1%, 铜加工材冶炼烟气中PCDD/Fs的浓度和毒性当量浓度分别增加了1.15倍和2.4倍; PCDD/Fs同系物主要以八氯代二苯并呋喃(OCDF)与七氯代二苯并呋喃(HpCDF)为主, 其浓度之和占比在86.01%以上。本研究为实际再生铜冶炼烟气中二噁英的减排提供理论依据和数据支撑。

关键词 进口再生铜, 模拟研究, 二噁英, 温度, 夹杂物。

Formation characteristics of PCDD/Fs in imported secondary copper smelting flue gas

MENG Cong^{1,2} YUE Bo² MENG Bangbang² GAO Hong^{1**}
WU Haixia¹ ZHOU Kai¹ HE Zishuai¹

(1. Faculty of Civil Engineering and Architectural, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650500, China;

2. Research Institute of Solid Waste Management, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing, 100012, China)

Abstract To further investigate the generation characteristics of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in the smelting exhaust gas generated from the import secondary copper in China, in this paper, a tubular furnace was used to simulate the smelting process of imported secondary copper. The effect of raw materials of secondary copper, smelting temperature, and inclusion content on the concentration of PCDD/Fs, homologous concentration distribution and the concentration distribution of toxicity equivalency quantity (TEQ) in smelting flue gas were analyzed, respectively. The results showed that the concentration of PCDD/Fs in the smelting flue gas of secondary copper from different raw materials was as follows: high content coated enamelled wire

2020年12月25日收稿(Received: December 25, 2020).

* 国家重点研发计划课题(2019YFC1904802, 2017YFC0703206)资助。

Supported by the National Key R&D Program of China (2019YFC1904802, 2017YFC0703206).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 13888198529, E-mail: gaohong208@163.com

(337.22 ng·g⁻¹) > low content coated enamelled wire (40.18 ng·g⁻¹) > copper processing material (8.13 ng·g⁻¹) > copper rice (2.49 ng·g⁻¹). The pretreatment of the raw material of secondary copper can effectively reduced the generation of PCDD/Fs. The distribution of PCDD/Fs homologues produced by secondary copper regeneration with different raw materials is similar. The hexachlorodibenzofuran (HxCDF) and pentachlorodiphenyl Parafuran (PeCDF) were the major contributions to dioxin toxicity. With the temperature increased from 900°C to 1100°C, PCDD/Fs concentration and the TEQ significantly decreased by 59.83% and 69.88%, respectively. At 1300 °C, PCDD/Fs concentration and the TEQ decreased by 11.59% and 1.21%, respectively. High temperature above 1100 °C could effectively reduce PCDD/Fs concentration and the TEQ. The concentration of the PCDDs was lower than 0.29 ng·g⁻¹ at all experimental temperatures. With the inclusion ratio increasing from 0 to 1%, the concentration of PCDD/Fs and the TEQ in the smelting flue gas of copper processing materials increased by 1.15 times and 2.4 times, respectively. The octachlorodibenzofuran (OCDF) and heptachlorodibenzofuran (HpCDF) were the main PCDD/Fs homologues, and the total accounts of those homologues was higher than 86.01%. This systematic study provides theoretical basis and data support for the emission reduction of dioxins in the flue gas of the actual secondary copper smelting.

Keywords imported secondary copper, simulation research, PCDD/Fs, temperature, inclusion.

我国铜消费量常年居于世界首位,但国内铜资源相对不足,再生铜成为缓解这一矛盾的有效方式^[1-2].为规范进口再生铜原料的管理,《再生铜原料》(GB/T 38471—2019)在原料类别、表观特征和夹杂物含量比例等方面作了相关描述和限定.与生产等量的原生铜相比,再生铜节约了 63%—95% 的能源,减少了 65%—92% 的二氧化碳排放^[3].然而再生铜冶炼过程也可能会产生多氯代二苯并二噁英/呋喃(PCDD/Fs)^[4-6],PCDD/Fs 对环境和人体健康具有严重的危害^[7-9].再生铜冶炼烟气中产生的 PCDD/Fs 毒性当量浓度(4.2—38.0 ng·g⁻¹ TEQ)明显高于铜矿冶炼烟气中所产生的 PCDD/Fs 毒性当量浓度(0.003—1.5 ng·g⁻¹ TEQ)^[10],其生成的二噁英浓度高于其他金属冶炼和垃圾焚烧炉所产生的二噁英浓度^[11-12],Te 等^[13]分析了我国 30 个再生有色金属冶炼厂排放烟气中的二噁英浓度,发现再生铜冶炼烟气中的二噁英浓度最高,有效减少二噁英的产生和排放有助于再生铜冶炼行业的长期发展^[14].二噁英的产生与原料和温度有密切关系^[15-16],再生铜原料涂层一般包括油漆、防锈层、绝缘层等,夹杂物一般包括废塑料、废橡胶、金属氧化物、纤维末等,不同工艺及设备的冶炼温度存在差异.结合《再生铜原料》对夹杂物的限定,本文重点研究不同再生铜原料、冶炼温度和夹杂物含量对冶炼烟气中二噁英产生特性的影响,以期为实际再生铜冶炼过程中二噁英的减排提供理论依据和数据支撑.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验原料

我国再生铜的使用情况及来源如表 1 所示.从国内某再生铜冶炼企业中选择进口原料占比较多的铜加工材、铜米和漆包线为研究对象.其中漆包线根据涂层含量不同分为两种,1 号漆包线涂层含量 2%,2 号漆包线涂层含量 4.5%,其余化学成分相同.采用四分法从堆存的样品中各选取含有夹杂物的原料 10 kg,破碎至 1×1 cm² 左右进行模拟实验.

表 1 我国再生铜使用情况及来源
Table 1 Usage and sources of copper waste in China

原料种类 Material type	占比/% Proportion	来源或特征 Source or feature
铜加工材	72.65	热水器铜管、空调铜管、边角料、导电排等
铜米	12.45	电线电缆破碎后获得
铜线	6.82	电线电缆剥除表面绝缘层或燃烧处理后获得

续表 1

原料种类 Material type	占比/% Proportion	来源或特征 Source or feature
漆包线	6.52	电机拆解获得, 表面有涂层
水洗铜	0.5	紫铜部件经破碎、清洗后获得
铜削	0.16	来源于包覆铜件、电镀铜板、磨削料
铜水箱	0.06	源于汽车水箱、换热器部件
铜水箱(有镀层)	0.53	源于汽车水箱、换热器部件, 带有焊接头和镀层
镀白紫铜	0.31	源于电子接插件厂家的加工余料

1.2 实验设计

实验装置由通气、加热温控和产物收集的三部分组成(图 1)。每次实验将样品 20 g 置于石英舟中, 样品上面覆盖石英砂作造渣剂且防止爆燃, 待管式炉升至模拟温度时, 快速将石英舟推入管式炉中部, 密封后持续通入混合空气, 模拟过程产生的烟气依次通入 3 个装有 250 mL 甲苯的吸收瓶中, 随后排入大气中。过滤器中填满玻璃棉, 以去除冶炼烟气中可能产生的飞灰。根据模拟再生铜冶炼飞灰和氯化铜催化对二噁英产生特性研究的实验参数^[17-18], 以及再生铜冶炼的实际工况, 设置本实验气体流量为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 每组实验反应时间为 30 min, 冶炼温度分别为 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 。实验工况如表 2 所示。

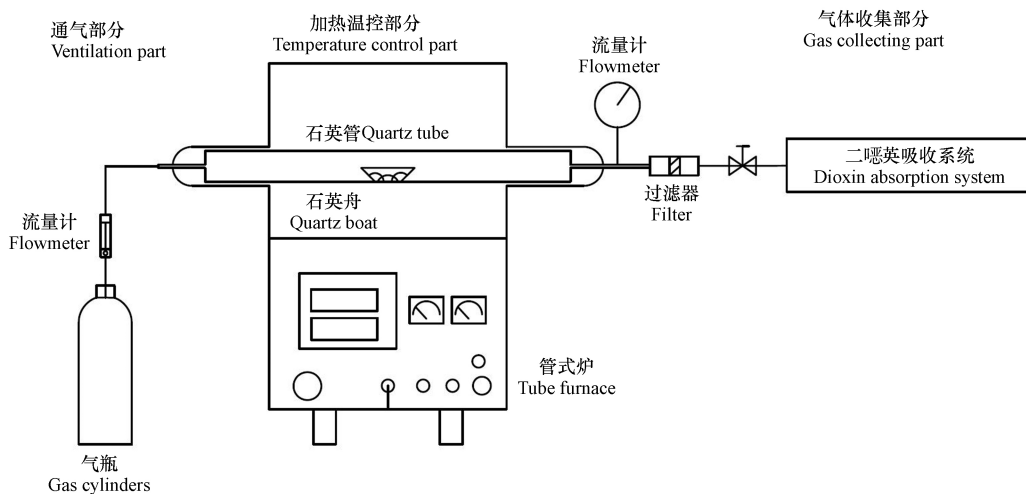


图 1 实验室模拟反应装置和收集系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of a laboratory simulation reactor and a collection system

表 2 不同因素实验设计值

Table 2 experimental design values of different factors

编号 Number	样品 Sample	温度/ $^\circ\text{C}$ Temperature	夹杂物比例/% Percentage of inclusions
1	铜加工材	1200	0
2	铜米	1200	0
3	1号漆包线	1200	0
4	2号漆包线	1200	0
5	铜加工材	1200	0.5
6	铜加工材	900	1
7	铜加工材	1100	1
8	铜加工材	1200	1
9	铜加工材	1300	1

1.3 样品预处理

将气相吸收液转移至蒸发瓶中, 加入 $5 \mu\text{L}^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/Fs 内标 (EDF-8999), 使用旋转蒸发器蒸发至 1—2 mL 后通过复合硅胶柱净化. 复合硅胶柱由 2 g AgNO_3 硅胶、4 g 碱性硅胶、10 g 酸性硅胶、无水硫酸钠 (2—3 cm)、4 g 活化硅胶构成, 并用 100 mL 正己烷预淋洗. 将样品浓缩液移至的复合硅胶柱中, 用 150 mL 正己烷洗脱, 洗脱液用旋转蒸发器继续浓缩至 1—2 mL, 然后在碱性氧化铝柱上进行分离. 碱性氧化铝柱由 8 g 碱性氧化铝和 2—3 cm 的无水硫酸钠构成, 用 50 mL 正己烷湿法装柱后加入样品浓缩液. 先用 100 mL 正己烷+二氯甲烷 (95/5, V/V) 洗脱其他有机污染物以去除多氯联苯 (PCBs) 等干扰, 将洗脱液弃去; 再用 100 mL 正己烷+二氯甲烷 (50/50, V/V) 洗脱 PCDD/Fs, 将洗脱液用旋转蒸发器蒸发至 1 mL 后转移至内插管中, 用氮气吹至近干, 加入 $5 \mu\text{L}^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/Fs 内标 (EDF-5999) 后上机扫描.

1.4 分析方法与质量控制

采用高分辨气相色谱/高分辨质谱法, 仪器条件: 色谱柱为 Agilent (安捷伦) DB-5ms (60 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm), 用于单体分离, 载气为高纯氦气 (99.9999%); 流速为 $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 采用不分流进样 (SSL) 方式, 进样体积为 $1.2 \mu\text{L}$. 气相色谱升温程序为: $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 2 min, 以 $7.5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ (维持 16 min), 再以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 $235 \text{ }^\circ\text{C}$ (维持 7 min), 最后以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 $330 \text{ }^\circ\text{C}$ (维持 1 min). 质谱用全氟煤油 (PFK) 校正和调谐, 在分辨率大于 10000 的条件下进行检测, 电子能量 (EI) 为 38 eV, 离子源温度为 $270 \text{ }^\circ\text{C}$.

为评估模拟实验的重现性, 对每次实验进行 3 组平行实验, 实验产物中 PCDD/Fs 浓度的相对标准偏差 (RSD) 为 5%—23%, 在可接受范围内, 故整个模拟实验反应装置科学可行. 每个样品重复 3 次实验, 将收集的甲苯吸收液合并后浓缩. 模拟产物中 PCDD/Fs 内标的回收率在 70%—130% 之间, 满足标准 (HJ77.2—2008) 中二噁英类测定的质量控制和质量保证. 为评估反应装置的记忆效应, 每组模拟实验均做空白实验, 所有空白样品中 PCDD/Fs 的量均低于反应产物的 0.5%, 因此本研究模拟产物中 PCDD/Fs 的浓度没有扣除空白实验值.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 不同原料对二噁英生成的影响

在 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 实验温度、不添加夹杂物的实验条件下, 以铜米、铜加工材、1 号漆包线和 2 号漆包线为原料进行模拟冶炼, 不同原料下 PCDD/Fs 浓度、PCDFs/PCDDs 比值及毒性当量浓度的实验结果如表 3 所示.

表 3 不同原料下 PCDD/Fs 浓度、PCDFs/PCDDs 比值及毒性当量浓度

Table 3 PCDD/Fs concentration, PCDFs/PCDDs ratio and toxic equivalent quantity under different raw materials

参数 Characteristics	原料 Raw material			
	铜米 Copper particles	铜加工材 Copper processed material	1号漆包线 Low content enameled wire	2号漆包线 High content enameled wire
PCDDs/(ng·g ⁻¹)	0.18	0.56	1.74	8.26
PCDFs/(ng·g ⁻¹)	2.32	7.57	38.44	336.76
PCDFs/PCDDs	13.24	13.52	22.17	40.75
二噁英总浓度/(ng·g ⁻¹)	2.49	8.13	40.18	345.02
二噁英总毒性当量浓度/ (ng·g ⁻¹)TEQ	0.055	0.060	0.293	3.055

由 3 表可以看出, PCDFs/PCDDs 的值均远大于 1, 由于二噁英从头合成反应更倾向于生成 PCDFs^[19], 说明再生铜冶炼过程中二噁英的生成机理主要以从头合成为主. PCDD/Fs 浓度和毒性当量从高到低依次为 2 号漆包线、1 号漆包线、铜加工材和铜米, 其中 PCDD/Fs 浓度分别为 345.02、40.18、8.13、2.49 ng·g⁻¹.

漆包线的绝缘涂层是二噁英产生的主要来源,绝缘涂层在高温下提供了更多的氯源, Potter 等^[20]发现氯源是二噁英从头合成的必要条件, Wang 等^[21]指出 PCDD/Fs 浓度与氯元素含量具有相关性. 此外, Meng 等^[22]研究金属氯化物催化剂对 PCDD 从头合成影响中发现 CuCl_2 的活性最大; 张玉才等^[23]发现烧结原料中当氯的含量由 0.04% 增至 0.06% 时, PCDD/Fs 总浓度从 $0.55 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 提高到 $0.82 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 均说明氯源对 PCDD/Fs 生成有重要影响. 铜加工材相较于铜米夹杂物含量较多, 夹杂物中的碳源、氯源是 PCDD/Fs 的形成的关键因素^[24-25], 所以铜加工材中的 PCDD/Fs 浓度及毒性当量较大. 由此可知原料夹杂物的预处理和绝缘涂层的去除, 可有效减少烟气中 PCDD/Fs 的形成.

不同原料冶炼烟气中 17 种有明确毒性当量的 PCDD/Fs 同系物浓度由图 2 所示. 由图 2 可知, 4 种原料中 PCDD/Fs 异构体浓度最大的均为八氯代二苯并呋喃 (OCDF), 其浓度依次为浓度依次为 279.93 、 33.43 、 6.08 、 $1.68 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; 其次为 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 浓度依次为 33.82 、 2.62 、 0.889 、 $0.296 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Hung 等^[3] 和唐娜等^[26] 在铜冶炼厂和再生有色金属冶炼烟气中均发现二噁英同分异构体质量浓度最多的为 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 和 OCDF, 与本研究结果相似. 漆包线中各异构体浓度均高于其他两种原料. 在铜米、铜加工材和 1 号漆包线冶炼烟气中, 多氯二苯并二噁英(PCDD)同系物中仅有八氯代二苯并二噁英(OCDD)和 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 生成.

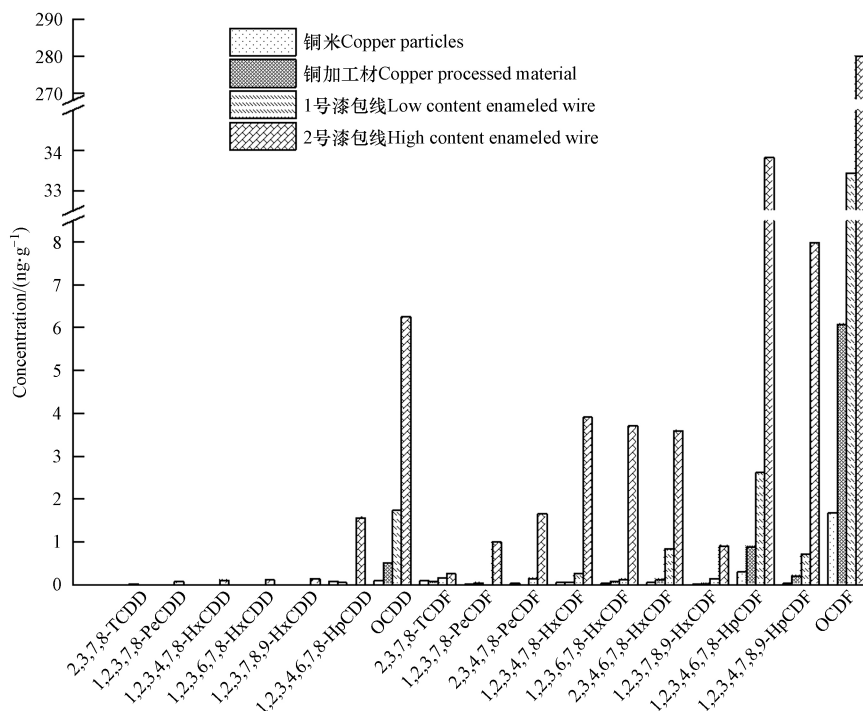


图 2 不同原料下 17 种有明确毒性当量的 PCDD/Fs 同系物浓度

Fig.2 Concentrations of 17 PCDD/Fs isomers with definite toxic equivalent under different raw materials

不同原料冶炼烟气中生成 PCDD/Fs 同系物浓度百分数及毒性当量百分数图 3 所示, 4 种原料生成 PCDD/Fs 同系物分布具有相似性, 说明冶炼过程中 PCDD/Fs 的生成机理是相似的. PCDD/Fs 质量浓度的主要以高氯代二苯并呋喃为主, 其中八氯代二苯并呋喃(OCDF)占比 67.46%—83.21%, 七氯代二苯并呋喃(HpCDF)占比 8.31%—13.48%. 张梦玫等^[18]发现在所有实验温度下氯化铜催化生成二噁英的量 PCDFs 均大于 PCDDs, 与本研究结果相似. 此外, 不同原料冶炼烟气中生成 PCDD/Fs 的毒性当量 PCDFs (92.05%) 远大于 PCDDs (7.95%), 其中以六氯代二苯并呋喃(HxCDF)和五氯代二苯并呋喃(PeCDF)为主, 两者对毒性的贡献率之和分别为 58.58%、49.72%、71.36%、68.43%.

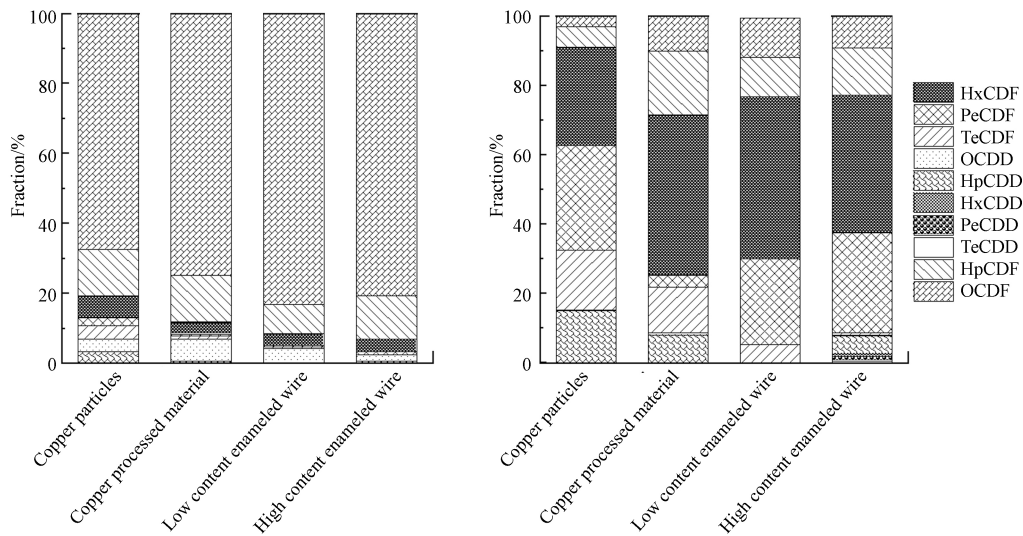


图3 不同原料生成 PCDD/Fs 同系物浓度(a)和毒性当量(b)百分数

Fig.3 Percentage of concentration(a) and toxic equivalent(b) of PCDD/Fs homologues generated from different raw materials

2.2 不同温度对二噁英生成的影响

温度是影响二噁英生成的主要因素。结合不同铜冶炼工艺的运行温度,选取 900—1300 °C 之间 4 个温度点,以铜加工材为原料并去除夹杂物进行模拟冶炼实验。不同温度下铜加工材冶炼烟气中 PCDD/Fs 的总浓度、PCDFs/PCDDs 浓度比及毒性当量浓度如表 4 所示。由表 4 可知,各实验温度下,PCDDs 的生成浓度均在 $0.29 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下,且 PCDFs/PCDDs 均远大于 1,烟气中二噁英的生成机理依然以从头合成为主。随着冶炼温度的升高,烟气中 PCDD/Fs 的质量浓度从 $10.53 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 $3.01 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,毒性当量浓度从 $0.083 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{TEQ}$ 降低到 $0.024 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{TEQ}$ 。这可能由于随温度升高原料中有机物分解更彻底,导致合成二噁英的前驱物减少,使烟气中 PCDD/Fs 的浓度降低。当温度从 900 °C 增加到 1100 °C 时,PCDD/Fs 浓度和毒性当量 (TEQ) 分别减少了 59.83% 和 69.88%; 1100 °C 增加到 1300 °C 时,PCDD/Fs 浓度和毒性当量 (TEQ) 仅分别减少了 11.59% 和 1.21%。这可能由于温度超过 1000 °C 时,PCDD/Fs 中键能最高的 C—C 键会断裂,从而导致 PCDD/Fs 大量分解^[27]。张明远等^[28]在冶金高炉处理垃圾飞灰的研究中发现,当温度超过 1000 °C 时飞灰中的 PCDD/Fs 几乎完全分解;别如山^[29]发现当旋风炉温度为 1350—1500 °C 时,飞灰中的 PCDD/Fs 被分解了 99.9% 以上;闫鹏^[30]发现温度从 1000 °C 升高到 1100 °C 时,焚烧废弃印刷线路板烟气中 PBDD/Fs 的生成量从 $1.647 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 降为 $0.047 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,与本研究结论相似。

表 4 不同温度下 PCDD/Fs 的总浓度、PCDFs/PCDDs 浓度比及毒性当量浓度

Table 4 Total PCDD/Fs concentration, PCDFs/PCDDs concentration ratio and toxic equivalent quantity concentration at different temperatures

参数 Characteristics	温度/°C Temperature			
	900	1100	1200	1300
PCDDs/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	0.21	0.17	0.07	0.29
PCDFs/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	10.32	4.06	3.51	2.73
PCDFs/PCDDs	49.14	24.62	50.14	9.41
二噁英总浓度/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	10.53	4.23	3.58	3.01
二噁英总毒性当量浓度/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)TEQ	0.083	0.025	0.019	0.024

不同温度下铜加工材冶炼烟气中 17 种有明确毒性当量的 PCDD/Fs 同系物浓度由图 4 所示,当温度从 900 °C 增加到 1300 °C 时,OCDF 浓度从 $8.60 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降至 $2.14 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 浓度从 $0.94 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 减小到 $0.37 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,表明温度升高可以有效促进高氯代 PCDFs 的分解。这是由于温度升高促使气相中有机物及二噁英中的碳源完全氧化为二氧化碳,用于从头合成 PCDD/Fs 的碳源减少;且高氯代物在更高温度下发生了脱氯反应,使得高氯代化合物浓度降低,低氯代物发生降解,从而使二噁英总产生量减少^[31]。不同温度下,铜加工材冶炼烟气中多氯二苯并二噁英(PCDD)同系物中仅有八氯代二苯并二噁英(OCDD)和 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 生成。

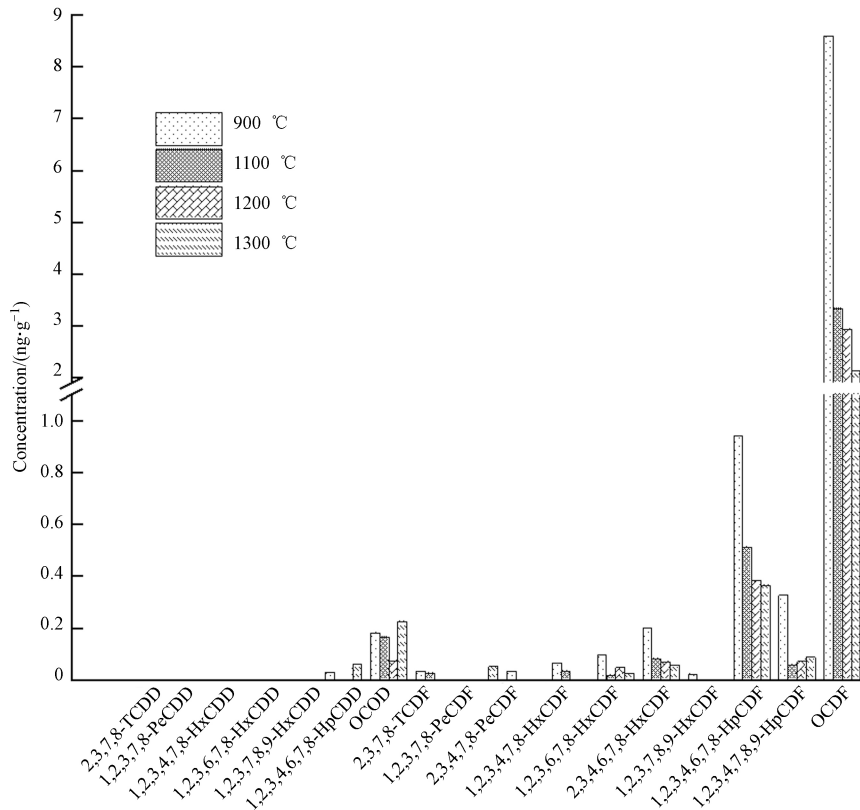


图 4 不同温度下 17 种有明确毒性当量的 PCDD/Fs 同系物浓度

Fig.4 Concentrations of 17 PCDD/Fs isomers with definite toxic equivalent at different temperatures

不同温度下铜加工材冶炼烟气中 PCDD/Fs 同系物浓度百分数和毒性当量百分数如图 5 所示。烟气中 PCDD/Fs 同系物组成主要以高氯代二噁英为主,其中八氯代二苯并呋喃(OCDF)占比 71.05%—82.11%,七氯代二苯并呋喃(HpCDF)占比 12.04%—15.01%。Wang 等^[17]在研究粉煤灰对再生铜冶炼生成 PCDD/Fs 的影响中发现,实验温度下 OCDF、HpCDF 和 OCDD 的浓度总和占 PCDD/Fs 总量的 98% 以上,与本研究结果相似。PCDD/Fs 同系物毒性当量的贡献主要是六氯代二苯并呋喃(HxCDF)和七氯代二苯并呋喃(HpCDF),两者对毒性的贡献率之和分别为 61.23%、75.87%、84.25%、53.36%。

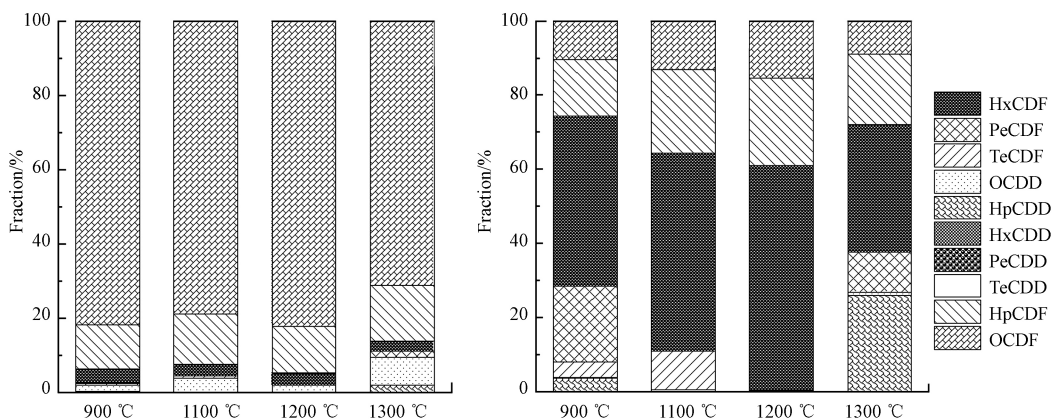


图 5 不同温度下生成 PCDD/Fs 同系物浓度(a)和毒性当量(b)百分数

Fig.5 Percentage of concentration(a)and toxic equivalent(b)of PCDD/Fs homologues generated at different temperatures

2.3 不同比例夹杂物对二噁英生成的影响

铜、铁、锌等金属离子和有机氯为二噁英的形成提供了必要条件^[22,32],金属氯化物对 PCDD/Fs 生成起催化作用并提供氯源^[33],氯化铜是已知最具活性的 PCDD/Fs 生成催化剂^[34],对原料中夹杂物进行 XRF 分析,结果显示铜、铁、锌和氯元素分别占比 43.53%、5.91%、0.97% 和 1.19%。在 1200 °C 实验温度下,以铜加工材为原料,分别添加 0、0.5%、1% 的夹杂物进行模拟冶炼。不同比例夹杂物下,铜加工

材冶炼烟气中 PCDD/Fs 的总浓度、PCDFs/PCDDs 浓度比及毒性当量浓度如表 5 所示. 随着夹杂物比例从 0 增加到 1%, 烟气中 PCDD/Fs 的浓度和毒性当量浓度分别增加了 1.15 倍和 2.4 倍, PCDD/Fs 浓度与夹杂物含量呈正相关. 有研究表明氯含量与 PCDD/Fs 的生成量呈正相关^[35], 夹杂物中的氯源通过氯化有机物分子形成氯酚、氯苯、多氯联苯等二噁英前驱物^[36], 进而导致 PCDD/Fs 的浓度增加. 随着夹杂物比例增多, 多氯二苯并呋喃类(PCDFs)产生量大于多氯二苯并二噁英类(PCDDs)产生量, 这与 Everaert 等^[37]发现在低氯环境下氯含量增加更有利于 PCDFs 生成的结论相似.

表 5 不同比例夹杂物下 PCDD/Fs 的总浓度、PCDFs/PCDDs 浓度比及毒性当量浓度

Table 5 Total PCDD/Fs concentration, PCDFs/PCDDs concentration ratio and toxic equivalent quantity concentration under different proportion of inclusions

参数 Characteristics	夹杂物比例 Inclusion proportion		
	0	0.5%	1%
PCDDs/(ng·g ⁻¹)	0.44	0.67	1.44
PCDFs/(ng·g ⁻¹)	6.58	10.66	13.63
PCDFs/PCDDs	14.95	15.91	9.46
二噁英总浓度/(ng·g ⁻¹)	7.02	11.33	15.07
二噁英总毒性当量浓度/(ng·g ⁻¹)TEQ	0.035	0.095	0.119

不同夹杂物比例下铜加工材冶炼烟气中 17 种有明确毒性当量的 PCDD/Fs 同系物浓度如图 6 所示. 由图 6 可知, 夹杂物比例为 0、0.5% 和 1% 时, PCDD/Fs 异构体中 OCDF 的浓度最大, 分别为 5.92、8.69、10.70 ng·g⁻¹, 其次为 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 其浓度分别为 0.425、1.145、1.825 ng·g⁻¹, OCDF 和 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 浓度与夹杂物比例呈正相关. 随着夹杂物从 0 增加至 1%, OCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 和 OCDF 的浓度分别增加了 1.59、3.30、0.81 倍, 说明原料中氯含量增加会导致高氯代 PCDD/Fs 的排放量增加, Hatanaka 等^[38]在使用模拟流化床反应器进行城市垃圾焚烧实验中发现, 添加氯化铜会增加 PCDFs 的生成, 并且使其成分向高氯代同系物转移. 不同夹杂物比例下, 铜加工材冶炼烟气中多氯二苯并二噁英(PCDD)同系物中仅有八氯代二苯并二噁英(OCDD)和 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 生成.

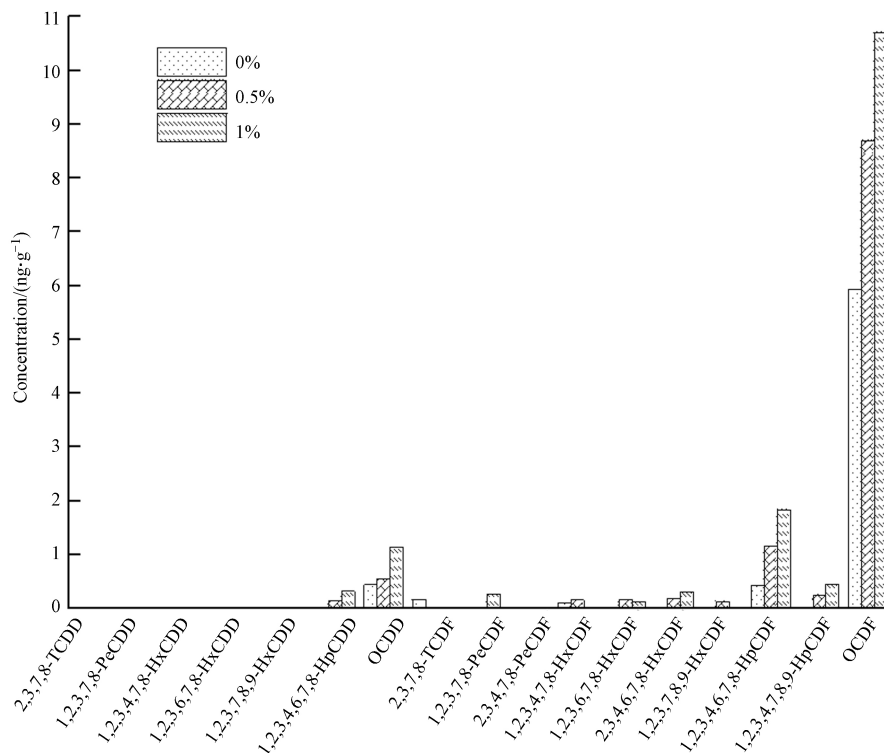


图 6 不同夹杂物比例下 17 种有明确毒性当量的 PCDD/Fs 同系物浓度

Fig.6 Concentrations of 17 PCDD/Fs isomers with definite toxic equivalent in different inclusion ratios

不同夹杂物比例下铜加工材 PCDD/Fs 同系物浓度百分数和毒性当量百分数如图 7 所示. 冶炼烟气中 PCDD/Fs 的同系物组成主要以高氯代二苯并呋喃二噁英为主, 八氯代二苯并呋喃(OCDF)和七氯代二苯并呋喃(HpCDF)浓度之和占比在 86.06% 以上. 随着夹杂物比例增大, OCDF 占比减少, 依次为 84.32%、76.70%、71.05%; HpCDF 的占比增大, 依次为 6.06%、12.22%、15.01%. 同系物毒性当量的贡献主要是 OCDF、HpCDF 和六氯代二苯并呋喃(HxCDF). 随着夹杂物比例增大, 四氯代二苯并呋喃(TCDF)毒性当量占比减小, 七氯代二苯并二噁英(HpCDD)毒性当量占比增大.

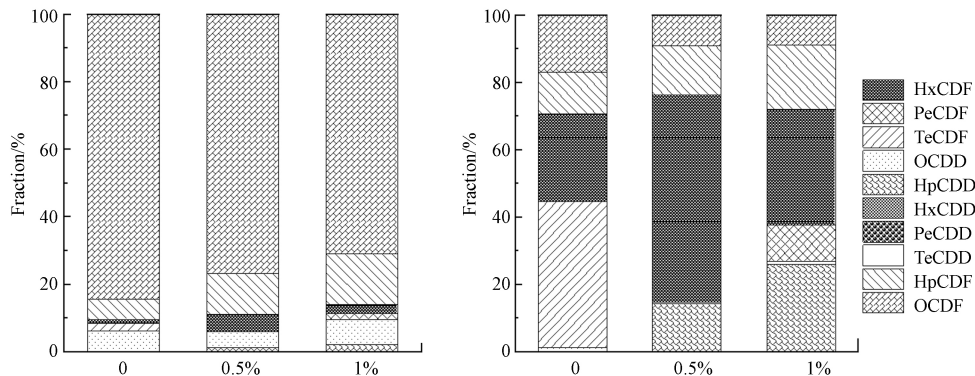


图 7 不同比例夹杂物生成 PCDD/Fs 同系物浓度(a)和毒性当量(b)百分数

Fig.7 Percentage of concentration(a) and toxic equivalent(b) of PCDD/Fs homologues generated in different inclusion ratios

3 结论(Conclusion)

(1) 实验条件下, 不同原料、不同冶炼温度及不同夹杂物比例均不改变以从头合成反应为主要机理生成二噁英. 为减少进口再生铜冶炼时二噁英的产生, 应优先分选出原料中的夹杂物, 进行原料预处理以减少原料表面涂层含量, 同时冶炼温度宜控制在 1100 °C 以上.

(2) 不同原料生成的 PCDD/Fs 的总浓度和总毒性当量从大到小依次为 2 号漆包线、1 号漆包线、铜加工材、铜米, 其中 2 号漆包线 PCDD/Fs 的总浓度及毒性当量浓度远大于其他原料. 四种原料 PCDD/Fs 异构体浓度分布情况具有相似性, 主要以 HpCDF 和 OCDF 为主. 六氯代二苯并呋喃(HxCDF)和五氯代二苯并呋喃(PeCDF)为二噁英毒性的主要贡献者.

(3) 实验温度从 900 °C 升高到 1100 °C 时, 铜加工材冶炼烟气中生成的 PCDD/Fs 浓度和总毒性当量分别减少了 59.83% 和 69.88%; 从 1100 °C 升高到 1300 °C 时, PCDD/Fs 浓度和总毒性当量仅分别减少了 11.59% 和 1.21%, 1100 °C 以上高温可有效降低 PCDD/Fs 浓度和毒性当量. PCDD/Fs 同系物主要以 OCDF 和 HpCDF 为主, 两者浓度之和占比 86.06% 以上; 毒性当量占比最大的始终为 HxCDF.

(4) PCDD/Fs 浓度随铜加工材原料中夹杂物含量增多而增大, PCDD/Fs 同系物主要以高氯代二苯并呋喃二噁英为主. 随着夹杂物比例从 0 增至 1%, OCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 和 OCDF 的浓度分别增加了 1.59、3.30、0.81 倍, PCDD/Fs 同系物中 OCDF 浓度占比逐渐减少, HpCDF 浓度占比逐渐增大, 两者浓度之和占比在 86.06% 以上.

参考文献 (References)

- [1] 李历铨, 郑洋, 李彬, 等. 我国再生铜产业污染排放识别与绿色升级对策 [J]. *有色金属工程*, 2018, 8(1): 133-138.
LI L Q, ZHENG Y, LI B, et al. The identification of pollution emission for China secondary copper industry and upgrading green countermeasures [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2018, 8(1): 133-138(in Chinese).
- [2] 温宗国, 季晓立. 中国铜资源代谢趋势及减量化措施 [J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2013, 53(9): 1283-1288.
WEN Z G, JI X L. Copper resource trends and use reduction measures in China [J]. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)*, 2013, 53(9): 1283-1288(in Chinese).
- [3] HUNG P C, CHANG C C, CHANG S H, et al. Characteristics of PCDD/F emissions from secondary copper smelting industry [J]. *Chemosphere*, 2015, 118: 148-155.

- [4] WANG M, LIU G R, JIANG X X, et al. Brominated dioxin and furan stack gas emissions during different stages of the secondary copper smelting process [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2015, 6(3): 464-468.
- [5] 邹川. 典型行业PCDD/Fs排放特征及其控制研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
ZOU C. Study on emission characteristics and control of PCDD/fs from typical industries [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012(in Chinese).
- [6] WANG M, LIU G R, JIANG X X, et al. Thermochemical formation of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans mediated by secondary copper smelter fly ash, and implications for emission reduction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7470-7479.
- [7] 宋鹏程, 陆书玉, 魏永杰, 等. 上海市大气颗粒物生物毒性及二噁英呼吸暴露风险评价 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(5): 1961-1969.
SONG P C, LU S Y, WEI Y J, et al. Biototoxicity effects and respiratory risk assessment of PCDD/Fs exposed to atmospheric particulates in Shanghai [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(5): 1961-1969(in Chinese).
- [8] 罗挺, 陈敏慧, 罗云程, 等. 二噁英暴露与6种疾病流行: 越南成年男性的健康研究 [J]. *环境化学*, 2019, 38(8): 1669-1675.
LUO T, CHEN M H, LUO Y C, et al. Dioxin exposure and six kind of diseases prevalence: Vietnamese men health study [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(8): 1669-1675(in Chinese).
- [9] 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 Y, GUO C S, HOU S, et al. The formation mechanisms and emission of dioxin during the solid waste incineration process [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(4): 746-759(in Chinese).
- [10] NIE Z Q, LIU G R, LIU W B, et al. Characterization and quantification of unintentional POP emissions from primary and secondary copper metallurgical processes in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 57: 109-115.
- [11] NIE Z Q, ZHENG M H, LIU W B, et al. Estimation and characterization of PCDD/Fs, dl-PCBs, PCNs, HxCBz and PeCBz emissions from magnesium metallurgy facilities in China [J]. *Chemosphere*, 2011, 85(11): 1707-1712.
- [12] ZOU C, HAN J L, FU H Q. Emissions of PCDD/fs from steel and secondary nonferrous productions [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, 16: 279-288.
- [13] BA T, ZHENG M H, ZHANG B, et al. Estimation and congener-specific characterization of polychlorinated naphthalene emissions from secondary nonferrous metallurgical facilities in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(7): 2441-2446.
- [14] JIN R, LIU G R, ZHENG M H, et al. Secondary copper smelters as sources of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(14): 7945-7953.
- [15] LEE C C, SHIH T S, CHEN H L. Distribution of air and serum PCDD/F levels of electric arc furnaces and secondary aluminum and copper smelters [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2/3): 1351-1356.
- [16] KUZUHARA S, SATO H, KASAI E, 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.
- [17] WANG M, LIU G R, JIANG X X, et al. Formation and potential mechanisms of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans on fly ash from a secondary copper smelting process [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(11): 8747-8755.
- [18] 张梦玫, 李晓东, 陈彤. 氯化铜催化二噁英生成实验及指纹特性分析 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(8): 2735-2746.
ZHANG M M, LI X D, CHEN T. Copper chloride catalyzed PCDD/F-formation: Experiments and PCDD/F-signatures [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(8): 2735-2746(in Chinese).
- [19] 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, 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).
- [20] POTTER P M, GUAN X, LOMNICKI S M. Synergy of iron and copper oxides in the catalytic formation of PCDD/Fs from 2-monochlorophenol [J]. *Chemosphere*, 2018, 203: 96-103.
- [21] WANG L C, LEE W J, LEE W S, et al. Effect of chlorine content in feeding wastes of incineration on the emission of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans [J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 302(1/2/3): 185-198.
- [22] ZHANG M M, YANG J, BUEKENS A, et al. PCDD/F catalysis by metal chlorides and oxides [J]. *Chemosphere*, 2016, 159: 536-544.
- [23] 张玉才, 龙红明, 春铁军, 等. 原料铜和氯元素对二噁英排放的影响及抑制技术 [J]. *钢铁*, 2015, 50(12): 42-46.
ZHANG Y C, LONG H M, CHUN T J, et al. Influences of Cu and Cl elements from raw materials on the emission of PCDD/Fs and its emissionreduction technology [J]. *Iron & Steel*, 2015, 50(12): 42-46(in Chinese).
- [24] TAKAOKA M, SHIONO A, NISHIMURA K, et al. Dynamic change of copper in fly ash during de novo synthesis of dioxins [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(15): 5878-5884.
- [25] 卢青. 医疗废物回转窑焚烧线中二恶英的生成 [J]. *环境工程学报*, 2013, 7(2): 743-746.
LU Q. Formation of dioxin in a rotary kiln medical waste incineration line [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(2): 743-746(in Chinese).

- [26] 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(in Chinese).
- [27] ISHIKAWA R, BUEKENS A, HUANG H, et al. Influence of combustion conditions on dioxin in an industrial-scale fluidized-bed incinerator: Experimental study and statistical modelling [J]. *Chemosphere*, 1997, 35(3): 465-477.
- [28] 张明远, 万新. 冶金高炉高温熔融处理垃圾飞灰 [J]. 环境工程学报, 2012, 6(8): 2859-2864.
ZHANG M Y, WAN X. High-temperature melting treatment of fly ash by blast furnace [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2012, 6(8): 2859-2864(in Chinese).
- [29] 别如山. 垃圾焚烧飞灰旋风炉高温熔融处理技术 [J]. 电站系统工程, 2010, 26(4): 9-10, 12.
BIE R S. Cyclone furnace technology disposing fly ash from MSW incineration plant [J]. *Power System Engineering*, 2010, 26(4): 9-10, 12(in Chinese).
- [30] 闫鹏. 废弃印刷线路板高温燃烧时溴的迁移转化特性和溴代二噁英的排放特性试验研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
YAN P. Experimental study on the transformation and conversion characteristics of bromine and PBDD/Fs emission in waste printed circuit boards combustion [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013(in Chinese).
- [31] YAN M, LI X D, CHEN T, et al. Effect of temperature and oxygen on the formation of chlorobenzene as the indicator of PCDD/Fs [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(10): 1637-1642.
- [32] OOI T C, LU L M. Formation and mitigation of PCDD/Fs in iron ore sintering [J]. *Chemosphere*, 2011, 85(3): 291-299.
- [33] 桑义敏, 余望, 籍龙杰, 等. 土壤直接热脱附过程中二噁英生成特性和抑制机理研究进展 [J]. 环境工程学报, 2020, 14(11): 2912-2923.
SANG Y M, YU W, JI L J, et al. Research progress on formation characteristics and inhibition mechanism of dioxins during direct thermal desorption of soil [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14(11): 2912-2923(in Chinese).
- [34] CHIN Y T, LIN C, CHANG-CHIEN G P, et al. PCDD/F formation catalyzed by the metal chlorides and chlorinated aromatic compounds in fly ash [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2012, 12(2): 228-236.
- [35] HATANAKA T, IMAGAWA T, TAKEUCHI M. Formation of PCDD/fs in artificial solid waste incineration in a laboratory-scale fluidized-bed reactor: Influence of contents and forms of chlorine sources in high-temperature combustion [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(18): 3920-3924.
- [36] 杨建建, 周永信, 苏建, 等. 含氯有机污染土壤热脱附过程中二噁英的生成机理及抑制措施 [J]. 四川环境, 2020, 39(3): 90-96.
YANG J J, ZHOU Y X, SU J, et al. Formation mechanism and control measures of dioxins during thermal desorption of chlorinated organic contaminated soil [J]. *Sichuan Environment*, 2020, 39(3): 90-96(in Chinese).
- [37] EVERAERT K, BAEYENS J. The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(3): 439-448.
- [38] HATANAKA T, IMAGAWA T, TAKEUCHI M. Effects of copper chloride on formation of polychlorinated dibenzofurans in model waste incineration in a laboratory-scale fluidized-bed reactor [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(3): 393-399.