

二噁英在水热条件下分解的机理研究

Abstract: 城市生活垃圾的快速增长导致焚烧垃圾产生的飞灰也迅速增加，自然环境中的飞灰由于含有过量的二噁英会严重威胁人类健康。水热法处理飞灰是一种清洁高效的方法。为研究二噁英的降解机理，本文采用分子动力学方法（MD）以 PCDD 为二噁英代表物质模拟了其在一定条件下的水热反应过程，结果得到了 PCDD 的降解机理。PCDD 的降解包括两条路线，第一条路线是羟基取代 Cl 基团直接加氢形成低氯取代物，第二条路线是伴随 C-O 键的断裂最终形成无毒的苯环结构。并且使用最小二乘法对温度与二噁英降解率的影响进行了分析，进一步证明了在 PCDD 的两条降解途径很好地解释了飞灰经过水热处理前后毒性变化的原因，与实验结果相一致。此研究为环境工程中飞灰的无害化处理工艺提供理论指导。

关键字： 飞灰；二噁英；水热反应；分子动力学方法。

一、引言

随着经济社会的快速发展以及城市化进程推进，城市生活垃圾的年产量也在快速增长，预计到 2050 年全球生活垃圾年产量将增长到 34.0 亿吨[1]。垃圾焚烧和填埋是全球两种主要城市固体废物处置方法。填埋是中国城市生活垃圾处理的重要方式，技术可靠、操作管理简单、不需要进行后续处置、处理量大、对垃圾成分没有严格要求、投资运营成本较低等优点。但该方法有占地面积大，产生的渗滤液若处理或防渗不当，会对土壤及地下水等造成污染等缺点[2]。城市固体废物焚烧后，其质量可以减少 60-90%，体积可以显著减少 85-90%，有机物减少近 100%[3]。在中国，垃圾焚烧逐渐替代填埋成为了城市生活垃圾的主要处理方式。然而，城市生活垃圾在焚烧过程中会产生多氯二苯并对二噁英（PCDD）和二苯并呋喃（PCDF）等持久性有机污染物[4]。作为毒性最强的持久性有机污染物之一，二噁英表现出优异的稳定性、低挥发性、耐酸碱性和低溶解性，这使得其在没有人为干预的情况下极难降解[5]。此外，多氯二苯并对二噁英/多氯二苯并呋喃被归类为易被脂肪组织吸收的亲脂性化合物，从而导致食物链中的生物蓄积。多氯二苯并噁英/多氯二苯并呋喃二噁英的持久性和毒性不仅对环境和生物造成了严重破坏，也阻碍了垃圾焚烧技术的发展和普及[6]。

目前，二噁英降解技术主要有等离子体降解[7]、机械化学降解[8]、水热降解[9]、光催化降解[10]和生物降解[11]。等离子体技术具有不同的电极结构，其中直流（DC）双电极等

离子弧采用独特的双阳极设计,在垃圾焚烧飞灰的回收过程中具有优异的性能,飞灰经过直流双电极等离子体玻璃化后,重金属被固定在硅酸盐网络中,重金属(Cr、Ni、Cu、Zn、Pb、Cd)的凝固特性突出,毒物当量计算中二噁英的分解率显著[12]。机械化学降解在室温和的室温和大气压下运行。在机械化学加工处理中,挤压、冲击、摩擦、剪切伴随磨削操作,碰撞点的温度和压力会急剧上升,这可能引起纳米晶或纳米非晶的热化学反应,从而导致晶体缺陷的扩散和原子的局部重排,污染的结构和性质将得到有效改变[13, 14]。光降解可以利用阳光和紫外线辐射来氧化和分解多氯二苯并对二恶英/多氯二苯并呋喃。当半导体被能量大于禁带宽度的光照射时,价带中的电子受到刺激,会从价带跳到导带,从而形成带负电荷的高活性电子(e^-),并在价带中留下带正电荷的空穴(h^+)。激发的电子和空穴具有高电势的氧化还原电极。这使得半导体表面的电子和空穴更容易与周围环境中的氧和水反应,产生羟基自由基和超氧化物自由基等活性基团,逐渐将 PCDD/Fs 降解为 CO_2 、 H_2O 等无机小分子[15]。生物降解主要受微生物影响,与传统方法相比,二恶英的生物降解不需要复杂的基础设施和经验丰富的人力,从而降低了成本。它是一种降解多氯二苯并对二恶英/氯二苯并呋喃的生态环境和可持续方法[16]。水热技术具有容量大、有机污染物降解率高等特点,具有商业应用潜力。二恶英的水热降解主要通过两种途径:水解和自由基反应[17]。当氧气稀缺且没有其他添加剂时,水解被认为是主要的降解途径,主要分解水分子和有机物[18]。在空气和氧气气氛中,水热反应会产生高活性的羟基自由基(OH^\cdot),羟基自由基的氧化还原电位为 2.08 V,具有高度氧化性,易与大多数有机污染物脱氢或羟化[19]。

亚临界和超临界条件下对二噁英的降解具有快速、环保的显著优势,吸引了世界各国学者的广泛研究[6]。Yamaguchi 等人[20]在 573K 下使用含有 10vol% 甲醇的 1 N NaOH 溶液处理垃圾焚烧飞灰,多氯二苯并对二噁英/多氯二苯并呋喃在二十分钟内几乎完全分解,处理后的产物毒性将至 0.03ng-TEQ/g。Hu 等人[21]发现,在垃圾焚烧飞灰的水热处理中,使用铁和硫酸亚铁的混合物可以增强二噁英的分解;此外,他们指出温度对去除多氯二苯并对二噁英的影响最为显著。谢等人[22]发现水热条件下使用碳酰肼作为添加剂有利于垃圾焚烧飞灰中的二噁英的分解。Hashimoto 等人[9]在水热条件下处理 4 小时含二噁英的土壤样品,在 350、300、150℃条件下分别从样品中除去 99.4%、94.5%和 60%的多氯二苯并对二噁英。Zhang 等人[23]在水热氧化温度为 280℃、反应时间 120min、pH=8.5 和液固比为 4mL/g 条件下处理垃圾焚烧飞灰,二噁英毒性当量仅为 5.4ng TEQ/Kg,降解效率达 99.71%。王等人[24]研究了水热法对医疗废物焚烧飞灰中二噁英的降解作用,结果表明固液比对二噁英的降解影响不大,而温度变化和添加碱性物时能带来很大的影响。Jin 等人[25]研究表明水热氧化条件

下提高了多氯二苯并对二噁英/多氯二苯并呋喃的去除率，多氯二苯并呋喃在氧化条件下的降解主要归因于自由基反应。Qiu 等人将微波处理引入水热处理工艺，以降低城市固体废物焚烧飞灰中的多氯二苯并对二噁英和多氯二苯并呋喃，发现直接破坏和氯化反应都参与了飞灰中二噁英的降解。

在模拟研究方面，Ai 等人[26]采用具有第一性原理参数化的紧密结合量子化学分子动力学方法，首次在原子和电子水平上阐明了 2,3,7,8-四氯二苯并对二噁英的分解反应动力学。Sun 等人[27]通过高精度分子轨道计算，从理论上研究了 2,3,7,8-四氯二苯并对二噁英的大气氧化进行了研究。研究表明，OH 自由基可以很容易地添加到二噁英环中与 O 原子相邻的 C 原子中，形成 OH 自由基加合物。Ma 等人[28]采用分子动力学模拟研究了碱对有机物脱氯的影响，碱的缔合相互作用出现在超临界水溶液中，影响脱氯反应性能。仿真结果表明， Na^+ 、 K^+ 和 OH 直接相关，不利于邻氯苯酚的脱氯反应。李等人[29]采用 OCDD 作为二噁英替代污染物采用密度泛函的方法探究低温热处理降解生活垃圾焚烧飞灰中二噁英的机理，结果显示在低温热处理的过程中—OH 可以不断取代 OCDD 上的 Cl，使 OCDD 毒性降低。Hiroyuiki 等人[30]采用密度函数理论方法研究了 OCDD 的脱氯反应突进，发现脱氯反应具有较大的放热性能和较小的活化能。

综上，尽管国内外研究学者以及开展了有关二噁英降解的实验和数值模拟研究，但还还存在一些不足，特别是对水热过程中二噁英降解过程中间产物的研究。由于二噁英是难降解的持续性有机污染物，因此开展二噁英水热条件下降解过程的研究是非常有必要的。由于二噁英的种类多，直接计算降解过程是十分困难的，因此选取含氯量最多，不含氢源的 OCDD 来代表二噁英。本文采用反应立场分子动力学（ReaxFF-MD）方法对水热条件下 OCDD 分解过程进行计算研究，分析水热反应过程中具体的二噁英降解产物。

二、计算方法

2.1 模拟方法

ReaxFF MD 方法可以模拟基于传统 MD 方法的化学反应过程。原子间势被用来描述原子间与键级形式的相互作用，键级根据经验由原子间距离决定[31]。除共价相互作用外，ReaxFF 还考虑了范德华和库仑相互作用[32]。范德华相互作用被描述为距离校正莫尔斯势库仑相互作用由 EEM 计算。在 ReaxFF 中，总势能[33]表示为方程(1):

$$E_{system} = E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{tors} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} \quad (1)$$

其中 E_{system} 为总能量,包括键能 E_{bond} 、过配位补偿能 E_{over} 、低配位补偿能 E_{under} 、孤电子能 E_{pen} 、键角能 E_{val} 、二面角能 E_{tors} 、范德华相互作用力能 $E_{vdWaals}$ 和库伦静电作用能 $E_{coulomb}$ 。

在反应过程中,原子运动产生位置变化,根据原子之间距离判断键级,得到体系能量,迭代计算,并根据键级确定热解产物及原子间化学键的生成和断裂。仿真中截断距离设置为 0.3 Å[34],表示当原子间的截断半径小于 0.3 Å 时化学键形成,反之则化学键断裂。

2.2 模拟过程

使用在 Chemical Book 网站上二噁英(本实验选用八氯二苯并对二噁英 O₈CDD 进行模拟)的化学结构式,如图 1 所示。将此结构式导入到 chemdraw 软件中得到二噁英结构的近似三维模型。为使三维结构达到能量最低状态,将此结构导入到 Material Studio (MS) 软件中使用 Dmol3 模块进一步优化。在 Dmol3 模块下,选择函数为 B3LYP,基集为 TNP,能量收敛范围为 1×10^{-5} Hartree。优化后即得到了二噁英代表性结构 O₈CDD 在最低能量状态下的三维结构,如图 2。用同样的方式建立了水分子和碱性条件氢氧根离子的结构。然后,利用 MS 中的 Amorphous Cell 模块构建反应物体系统模拟系统,将一定量的反应物加入到反应体系中,反应物种类与数量见表 1,建立的模拟系统如图 3。

表 1 反应物体系中各物质与相应数量

物质种类	数量
O ₈ CDD	20
H ₂ O	200
OH ⁻	3600

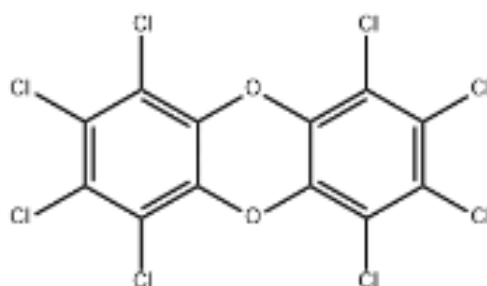


图 1 O₈CDD 分子式

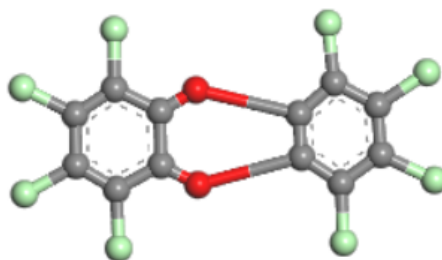


图 2 O₈CDD 模型图

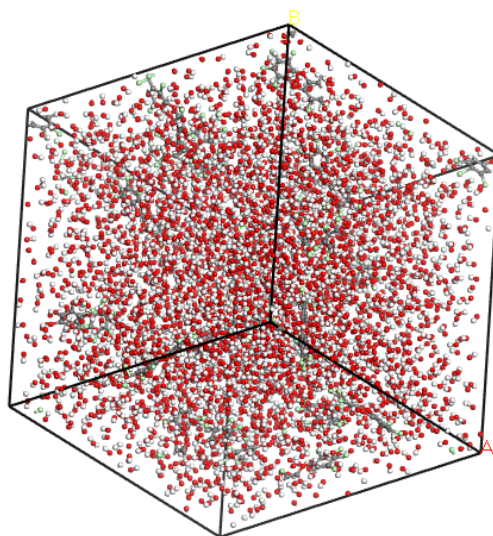


图 3 反应物体系建模

将建立好的反应体系导出为 **pdb** 格式，导入到 **VMD** 软件中，得到包含反应物分子物性和位置的 **Data** 文件，然后对 **data** 文件进行参数修改，再对所得的数据进行归一化处理。修改后的 **Data** 文件，在 Wood 等人[35]开发的包含 C、H、O、S、F、Cl、N 四种元素的反应力场下，采用 **Lammps** 软件在设定的温度、加热时长等条件下进行分子动力学模拟。其中，温度设置七组平行实验组，具体见表 2。以温度为 600K 下的模拟为例，具体的模拟过程为：

(1) 反应体系能量最小化；(2) 反应以 60K/ps 的速率从 0K 升温至 600K；(3) 采用 Berendsen 方法在 600K 下保持 2500fs；(4) 体系温度在 600K 下维持 750ps，在此期间反应持续进行。整个体系采用 **nve** 正则系综和周期性边界条件，即保证整个系统的原子数目、体积和能量守恒，执行普通时间积分，应用 Verlet 算法。为保持正确的输运性质和热力学分布，在保温过程中采用了 Nose-Hoover 温度控制方法[36]。其中，设定 0.25fs 为一个步长，每 200 步进行一次模拟数据记录。模拟计算完成后将得到记录反应体系中分子运动轨迹等信息的 **Species**

文件，采用已经编写好的“ReaxFF 产物分析”Python 程序对其进行分析可得到 O₈CDD 分解后的物质种类与分解过程中各物质对应的数量变化情况。采用“ReacNetGenerator”程序对模型进行分析可以得到相关化学键的变化情况。最后使用开源可视化工具 Ovito 软件观察，可以观察到二噁英分子具体的构型变化，并选择其中一个作为目标二噁英分子，观察其每 500 步发生的演化。

表 2 实验组参数

实验组序号	反应温度（K）	体系密度（g/cm ³ ）
1	500	0.1
2	520	0.25
3	540	0.5
4	560	0.1
5	580	0.25
6	600	0.5
7	620	0.1

三、结果分析

将模拟得到的 Species 文件导入到 ReaxFF 产物分析 Python 程序中，可以得到 O₈CDD 在经过水热反应后可能的产物形式。但是由于 Species 文件的统计原理是根据两个原子之间的距离来进行统计计数，即当两个不同分子结构上的原子相距过近时，也会被归类统计为同一种分子形式，比如里面的 H₄O₂，实际上是两个水分子距离过近紧紧碰撞在一起，而并非属于同一分子，因此模拟分解中会产生上千种产物的分子式，而这其中也包含一些错误的形式。所以为规避这种情况，故本文只取部分有效分子进行 O₈CDD 在水热过程中的脱氢路径统计研究。

在使用 Ovito 软件观察时，由于导入的 Species 文件只包含所有原子的位置信息，没有原子之间的成键信息，因此需要建立相应化学键使各个原子相连。为了便于观察，将原子大小缩放至原始大小的 30%。添加成键信息后分子体系如图 4 所示。

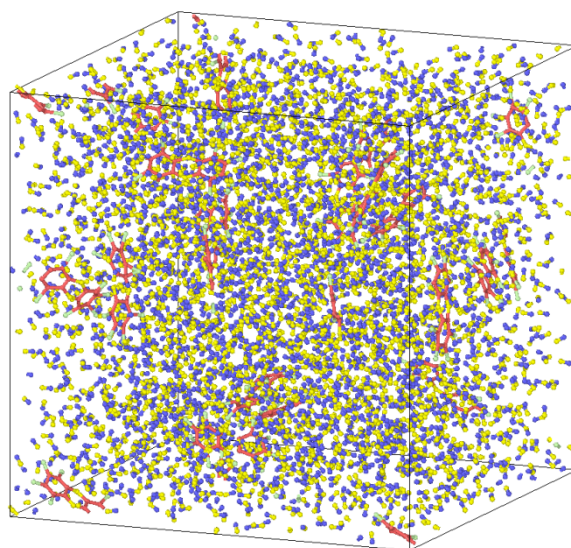


图 4 化学键生成后 Ovito 中反应体系图

3.1 温度对 PCDD 降解效率的影响

由图 5 可知, 在 1-7 实验组中, O_8CDD 分子均在反应开始的第一个 500 步内迅速分解, 由 20 个分子降解至 7 个分子, 降解效率为 65%, 且在之后的反应中基本维持稳定。同时说明, 在 $PH=12$ 的条件下, 二噁英的降解存在最大限度, 此限度在 500K 即可达到, 继续升高温度不会对二噁英的降解效率有进一步的影响。

在 520K 和 580K 下, 反应经历迅速分解过程后, 保持 40ps 的最大降解效率, 在 21147 步时降解效率降至 60%并维持 20ps 以上。这个过程考虑已分解的 O_8CDD 分子, 尚未充分分解为小分子, 虽然满足了截断半径的限制, 但是由同一个 O_8CDD 分子分解得到的所有分子距离过近, 仍被统计为一个尚未分解的完整 O_8CDD 分子。若要避免此种情况, 可以在算力允许的前提下, 进一步将截断半径缩短。

另一方面, 通过在不同温度下 PCDD 的降解效率, 使用 Python 编程建立了最小二乘法的拟合研究, 来进一步探索温度对 PCDD 的影响以验证通过 MD 方法得到的结论。如图 6 所示, 其中 $a=0.034489$, $k=-0.0047657$ 。代码另附文件, 见 Github。

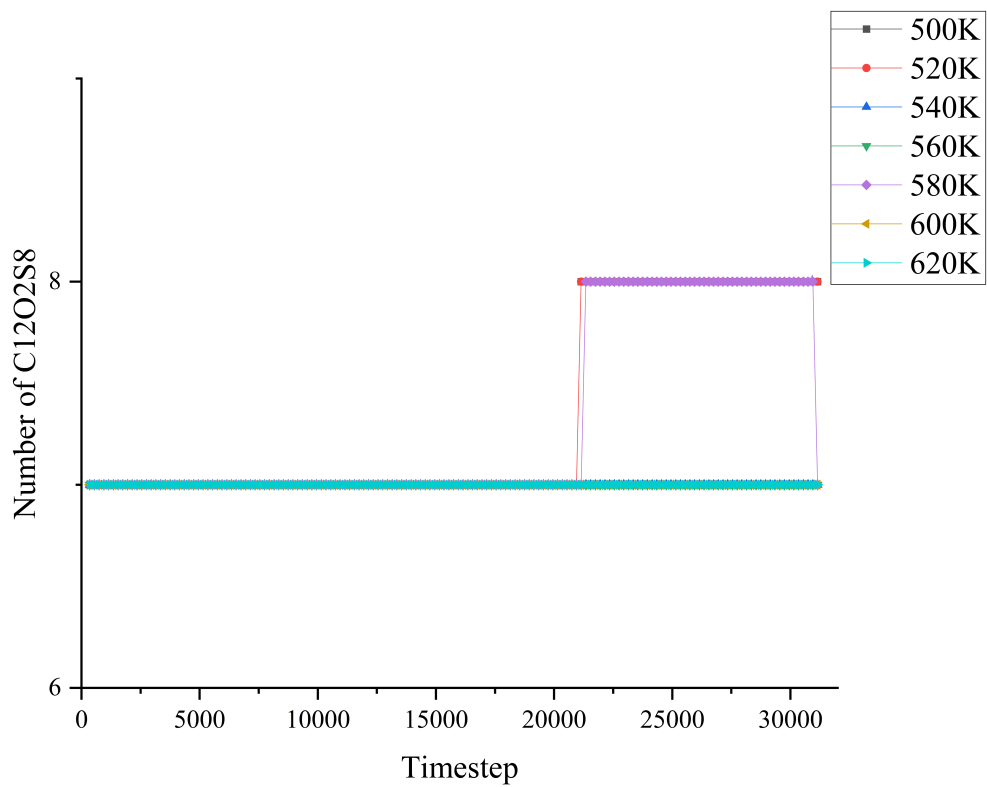


图 5 不同温度下 O_8CDD 分子随时间步长的降解情况

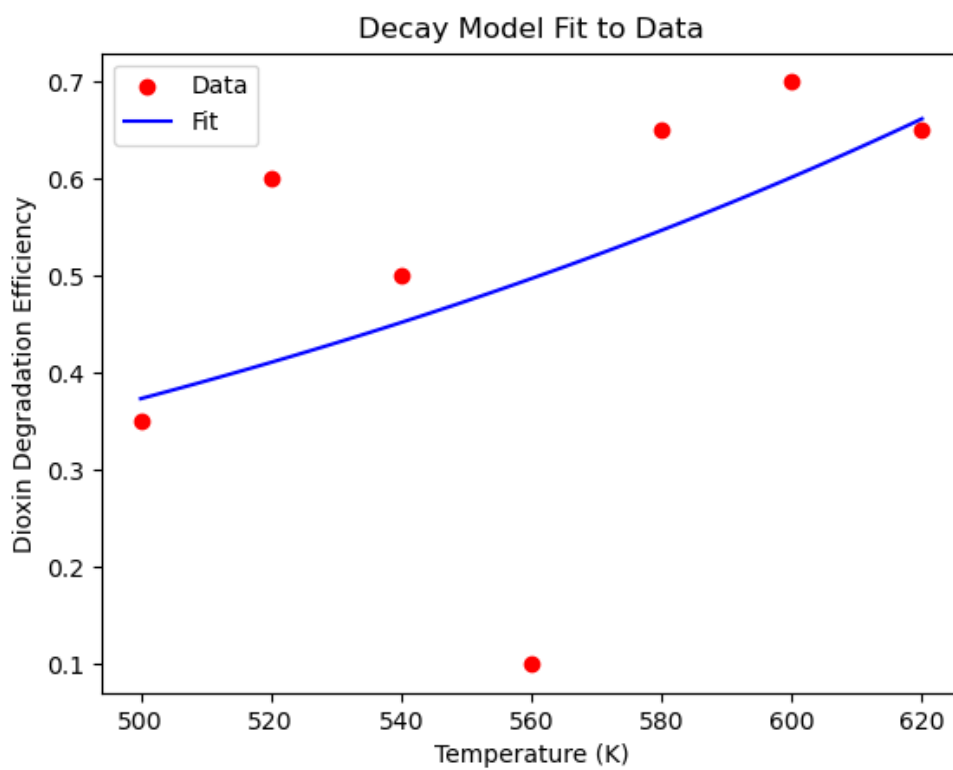


图 6 使用最小二乘法优化的温度对 PCDD 降解率的影响

3.2 PCDD 在水热过程中的脱氯路径

在 Ovito 中标记所选择的目标二噁英分子，在整个模拟时间中，将目标分子的每一步演化得到的结构记录在 Chemdraw 软件中，可以得到 PCDD 在水热环境下的分解有两种主要路径，包含直接加氢和加成反应。其中，第一种直接加氢的分解演化途径，如图 7 所示。从演化过程中可以看出，目标分子的 Cl 基团在被羟基取代的同时，Cl 基团也会取代分子上面的羟基。造成的这种现象的原因可能是，在 O₈CDD 中 Cl 基团的数量从 8 个下降至 4 个的过程中，二噁英分子的毒性增强，同时抑制了羟基对 Cl 基团的取代。在微观的角度下，PCDD 在水热条件下直接与羟基自由基进行反应，羟基自由基先和 O₈CDD 结合形成范德华络合物，然后对处于 2、3、7、8 位置和 1、4、6、9 位置上的 C 原子发起攻击，使原本位于这些位置的 Cl 原子脱离 PCDD，进而形成 PCDD-OH 化合物。然而，在 3500 步时，已被游离羟基取代的位点再次与 Cl 基团相结合，是因为被取代的 Cl 基团在溶液中以 Cl⁻的形式存在，导致溶解中的 Cl⁻浓度升高，而过高的 Cl⁻浓度会抑制 PCDD 在水热过程中的降解，因此目标二噁英分子会再次经历游离 Cl⁻的取代，变为高氯代物。

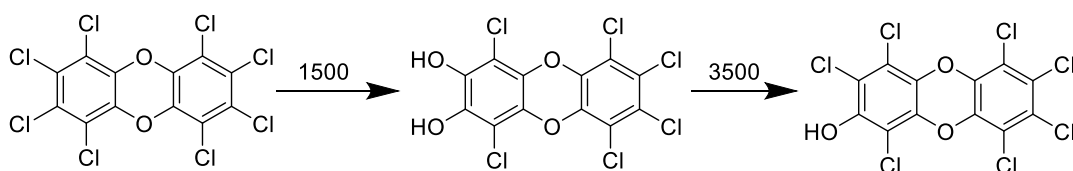


图 7 二噁英直接加氢降解演化图

第二种分解路径则是溶液中的羟基自由基直接与 PCDD 分子中 C-O 键中的 C 原子率先进行加成反应，使 C-O 键发生断裂，一部分演化为氯代邻二苯酚，另一部分演化为氯代二苯醚。在碱性溶液条件下，这两种中间产物进一步发生取代反应进而变为苯环自由基化合物，如图 8 所示。这种降解路径也达到了一定的脱氯作用，并且可以在反应最终实现 Cl 基团的完全脱除。

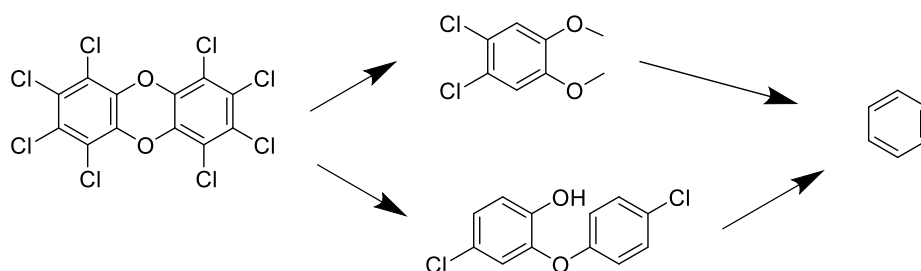


图 8 二噁英加成反应降解演化图

在研究以 PCDD 为代表分子的二噁英降解的同时，发现 PCDDs 还能够与另一种典型的二噁英结构 PCDFs 进行相互转化，如图 9 所示，其中 PCBs 是二噁英降解的中间产物。所以，对于这两种脱氢路径，水热法均对飞灰中二噁英降解有促进作用。

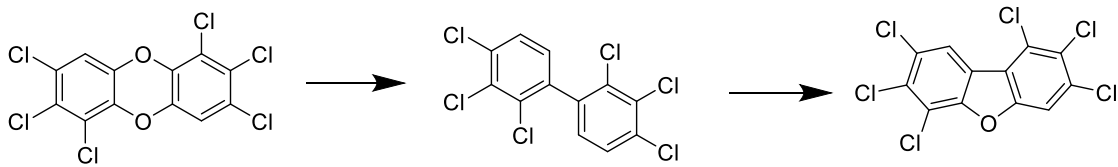


图 9 PCDD 与 PCDF 相互转换图

3.3 PCDD 水热反应毒性分析

由于二噁英类的毒性取决于分子结构上氯原子的取代数目以及不同的取代位置，但是每一种二噁英类物质的毒性与其结构上的氯原子取代基团数量却并不是简单的线性关系，所以经过水热反应后二噁英的毒性当量并不能直接由降解效率作出准确的判断。即二噁英类物质在水热反应后的总毒性当量是可能增加也可能减少。例如，表 3 中的二噁英进行水热处理实验前后的检测数据中，当拥有 6 个氯原子取代基团的高氯代物 1,2,3,6,7,8- H₆CDF 经过直接加氢的降解途径，可以演化为含有 5 个氯原子取代基团的物质 1,2,3,7,8- P₅CDF，这一过程实现了二噁英的降解，但是由于这两种氯代物的毒性当量差异，反而会导致反应体系中总体毒性的上升。因此，这很好地解释了水热反应后产物的二噁英毒性检测有时会高于反应底物的毒性。根据分子动力学模拟的 PCDD 分解过程，毒性相对于较低的高氯代二噁英类物质不仅能够产生毒性较高的四氯代二噁英类物质，也会分解为毒性极低的低氯代二噁英类物质。此外，考虑到 PCDD 与 PCDF 的相互转化过程，水热过程中二噁英还可能直接断掉 C-O 键转变为苯环类物质。例如，表 3 中，同为 4 氯代物且氯取代基团位点相同的 2,3,7,8- T₄CDF 与 2,3,7,8- T₄CDD 发生相互转化的过程时，由于二者的毒性当量相差 10 倍，因此可能会导致二噁英在未发生降解的情况下总体毒性却产生明显的变化。

通过表 3 可以看出在适当温度条件下经过水热反应飞灰中的二噁英类物质毒性当量去除率达到 98.72%。因此，结合模拟结果分析，可以推断出在此种反应条件下，多数高毒性当量的二噁英经过第一种演化路径，更多地转化为了低毒性当量的二噁英；或者多数二噁英经过第二种演化路径，转化为了不具备二噁英毒性的苯环类结构。

表 3 反应物原飞灰与水热产物二噁英含量检测数据

样品名称 检测项目	原飞灰样品				水热产物样品			
	浓度 ng/kg	检出限 ng/kg	毒性当量 (TEQ) TEF ng/kg		浓度 ng/kg	检出限 ng/kg	毒性当量 (TEQ) TEF ng/kg	
2,3,7,8-T4CDF	36	0.004	0.1	3.6	1.8	0.007	0.1	0.18
1,2,3,7,8-P5CDF	60	0.1	0.05	3	0.5	0.2	0.05	0.025
2,3,4,7,8-P5CDF	91	0.05	0.5	45.5	0.81	0.09	0.5	0.405
1,2,3,4,7,8-H6CDF	77	0.1	0.1	7.7	0.6	0.2	0.1	0.06
1,2,3,6,7,8-H6CDF	90	0.07	0.1	9	0.7	0.1	0.1	0.07
2,3,4,6,7,8-H6CDF	1.2×10 ²	0.1	0.1	12	0.6	0.2	0.1	0.06
1,2,3,7,8,9-H6CDF	17	0.05	0.1	1.7	0.12	0.09	0.1	0.012
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	2.5×10 ²	0.1	0.01	2.5	1.3	0.2	0.01	0.013
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	1.0×10 ²	0.07	0.01	1	0.2	0.1	0.01	0.002
O8CDF	2.9×10 ²	0.2	0.001	0.29	0.5	0.4	0.001	0.0005
2,3,7,8-T4CDD	2.4	0.02	1	2.4	0.46	0.04	1	0.46
1,2,3,7,8-P5CDD	10	0.07	0.5	5	0.1	0.1	0.5	0.05
1,2,3,4,7,8-H6CDD	9.1	0.1	0.1	0.91	N.D.	0.2	0.1	0.01
1,2,3,6,7,8-H6CDD	32	0.09	0.1	3.2	0.3	0.2	0.1	0.03
1,2,3,7,8,9-H6CDD	25	0.1	0.1	2.5	0.2	0.2	0.1	0.02
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	4.6×10 ²	0.03	0.01	4.6	1.2	0.05	0.01	0.012
O8CDD	8.7×10 ²	0.06	0.001	0.87	2.5	0.1	0.001	0.0025
二噁英总量	-	-	-	110	-	-	-	1.4

四、结论

本文通过分子动力学的方法，基于 ReaxFF 构建了飞灰水热反应体系，并根据模拟结果的分析以及模拟结果与实际实验中检测数据的对照得出了以下结论：

(1) 尽管目前还未达到完全去除飞灰中二噁英类物质的标准, 但已有实验组中的二噁英总毒性当量低于原飞灰的毒性当量。这表明水热处理在降低二噁英毒性方面有一定的效果。

(2) 通过分子动力学模拟, 提出了两条 PCDD 的分解路径, 分别是通过直接加氢反应的降解路径和通过加成反应的降解路径。研究发现高氯代二噁英类物质在水热条件下能够分解为毒性较大的四氯代二噁英类物质、毒性较小的低氯代二噁英类物质, 甚至转变为无毒性的苯环类物质。

(3) 二噁英类化合物在水热条件下能够发生分解, 但其总体毒性变化并不稳定, 可能会增加或减少。这取决于氯原子的取代数目和位置, 以及二噁英分解选择的路径, 而不是简单的线性关系。

本研究证明了水热条件下二噁英分解的可行性和复杂性, 为水热法对飞灰等固体废弃物无害化处理提供了理论上的指导。下一步研究可以着重研究反应体系的 PH 和保温时长对二噁英去除率的影响, 以及在此研究基础上, 对二噁英的两种降解路径进行进一步的研究分析, 找出影响二噁英降解路径选择的关键因素, 以便实现定向控制二噁英的降解来优化水热处理工艺, 提高二噁英的去除效率。

参考文献

1. Zhang, Y., et al., *Treatment of municipal solid waste incineration fly ash: State-of-the-art technologies and future perspectives*. Journal of Hazardous Materials, 2021. **411**: p. 125132.
2. 李钢, *城市生活垃圾处理常见技术分析*. 科技与创新, 2019(24): p. 131-132.
3. Leckner, B., *Process aspects in combustion and gasification Waste-to-Energy (WtE) units*. Waste Management, 2015. **37**: p. 13-25.
4. Yang, L., et al., *Small-scale waste incinerators in rural China: Potential risks of dioxin and polychlorinated naphthalene emissions*. Emerging Contaminants, 2019. **5**: p. 31-34.
5. Jeong, Y., et al., *Accumulation and temporal changes of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in finless porpoises (Neophocaena asiaeorientalis) from Korean coastal waters: Tracking the effectiveness of regulation*. Marine Pollution Bulletin, 2016. **105**(1): p. 30-36.
6. Zhang, J., S. Zhang, and B. Liu, *Degradation technologies and mechanisms of dioxins in municipal solid waste incineration fly ash: A review*. Journal of Cleaner Production, 2020. **250**: p. 119507.
7. Sanlisoy, A. and M.O. Carpinlioglu, *A review on plasma gasification for solid waste disposal*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(2): p. 1361-1365.
8. Nah, I.W., K.-Y. Hwang, and Y.-G. Shul, *Effect of metal and glycol on mechanochemical dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs)*. Chemosphere, 2008.

73(1): p. 138-141.

9. Hashimoto, S., et al., *Remediation of soil contaminated with dioxins by subcritical water extraction*. Chemosphere, 2004. **54**(1): p. 89-96.

10. Lee, Y., et al., *Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in real-field soil by an integrated visible-light photocatalysis and solvent migration system with p-n heterojunction BiVO₄/Bi₂O₃*. Journal of Hazardous Materials, 2018. **344**: p. 1116-1125.

11. Megharaj, M., et al., *Bioremediation approaches for organic pollutants: A critical perspective*. Environment International, 2011. **37**(8): p. 1362-1375.

12. Wang, Q., et al., *Application of thermal plasma to vitrify fly ash from municipal solid waste incinerators*. Chemosphere, 2010. **78**(5): p. 626-630.

13. Chen, Z., et al., *Dioxins degradation and reformation during mechanochemical treatment*. Chemosphere, 2017. **180**: p. 130-140.

14. Urakaev, F.K. and V.V. Boldyrev, *Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices: 2. Applications of the theory. Experiment*. Powder Technology, 2000. **107**(3): p. 197-206.

15. Pelaez, M., et al., *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **125**: p. 331-349.

16. Perelo, L.W., *Review: In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **177**(1): p. 81-89.

17. Sun, Z., et al., *Effects of potassium alkalis and sodium alkalis on the dechlorination of o-chlorophenol in supercritical water*. Chemosphere, 2007. **66**(1): p. 151-157.

18. Brunner, G., *Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes*. The Journal of Supercritical Fluids, 2009. **47**(3): p. 373-381.

19. Bhargava, S.K., et al., *Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(4): p. 1221-1258.

20. Yamaguchi, H., et al., *Hydrothermal decomposition of PCDDs/PCDFs in MSWI fly ash*. Chemosphere, 1996. **32**(1): p. 203-208.

21. Hu, Y., et al., *Hydrothermal treatment of municipal solid waste incineration fly ash for dioxin decomposition*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **207-208**: p. 79-85.

22. 谢金龙, et al., *水热条件下碳酸酐酶分解二噁英的研究*. 环境污染与防治, 2008. **30**(11): p. 1-3,8.

23. Zhang, T., et al., *Hydrothermal oxidation degradation of dioxins in fly ash with water-washing and added Ce-Mn catalyst*. Journal of Environmental Management, 2022. **317**: p. 115430.

24. 王宇峰, et al., *水热法降解医疗废物焚烧飞灰中二恶英的研究*. 中国电机工程学报, 2010. **30**(26): p. 56-61.

25. Jin, Y.-q., et al., *Hydrothermal Degradation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans in Fly Ash from Municipal Solid Waste Incineration under Non-oxidative and Oxidative Conditions*. Energy & Fuels, 2013. **27**(1): p. 414-420.

26. Suzuki, A., et al., *Chemical reaction dynamics of PeCB and TCDD decomposition: A tight-binding quantum chemical molecular dynamics study with first-principles parameterization*. International Journal of Quantum Chemistry, 2005. **102**(3): p. 318-327.

27. Zhang, C., T. Sun, and X. Sun, *Mechanism for OH-Initiated Degradation of 2,3,7,8-Tetrachlorinated Dibenzo-p-Dioxins in the Presence of O₂ and NO/H₂O*. Environmental

Science & Technology, 2011. **45**(11): p. 4756-4762.

28. Ma, J., et al., *The effects of alkalis on the dechlorination of o-chlorophenol in supercritical water: Molecular dynamics simulation and experiment*. Chemical Engineering Journal, 2014. **241**: p. 268-272.

29. 李唯实, et al., 低温热处理生活垃圾焚烧飞灰中二噁英的降解机理. 环境科学研究, 2023. **36**(6): p. 1227-1235.

30. Fueno, H., K. Tanaka, and S. Sugawa, *Theoretical study of the dechlorination reaction pathways of octachlorodibenzo-p-dioxin*. Chemosphere, 2002. **48**(8): p. 771-778.

31. Chen, J., et al., *Molecular dynamics investigation on the gasification of a coal particle in supercritical water*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. **45**(7): p. 4254-4267.

32. Hong, D., et al., *Reactive molecular dynamic simulations of the CO₂ gasification effect on the oxy-fuel combustion of Zhundong coal char*. Fuel Processing Technology, 2020. **199**: p. 106305.

33. van Duin, A.C.T., et al., *ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons*. The Journal of Physical Chemistry A, 2001. **105**(41): p. 9396-9409.

34. Chenoweth, K., et al., *Simulations on the thermal decomposition of a poly(dimethylsiloxane) polymer using the ReaxFF reactive force field*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(19): p. 7192-7202.

35. Wood, M.A., A.C.T. van Duin, and A. Strachan, *Coupled Thermal and Electromagnetic Induced Decomposition in the Molecular Explosive α HMX; A Reactive Molecular Dynamics Study*. Journal of Physical Chemistry A, 2014. **118**(5): p. 885-895.

36. Basconi, J.E. and M.R. Shirts, *Effects of Temperature Control Algorithms on Transport Properties and Kinetics in Molecular Dynamics Simulations*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2013. **9**(7): p. 2887-2899.