

城市生活垃圾焚烧系统中二噁英的生成与质量平衡

张海军, 倪余文, 张雪萍, 张青, 赵亮, 张宁, 陈吉平*

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要:基于一机械炉排式垃圾焚烧炉, 调查了 2 种工况条件下二噁英(PCDD/F)在烟气、飞灰和底灰中的分布, 并且计算了 PCDD/F 的质量平衡. 在锅炉出口, 工况 1(RUN1)和工况 2(RUN2)条件下烟气中 PCDD/F 的含量分别为 $2.602 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $1.236 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 在酸气中和塔(SDS)和旋风除尘器(CP), PCDD/F 有一明显的低温生成机制($260 \sim 180^\circ\text{C}$). 与锅炉出口烟气相比, RUN1 和 RUN2 条件下的 CP 出口烟气 PCDD/F 总量分别增加了 82.2% 和 17.6%, 并且增加的 PCDD/F 主要分布于 PCDF. 在布袋除尘器(BF)部分, 约 90% 的 PCDD/F 被捕获进入 BF 灰. 锅炉灰、CP 灰、BF 灰和各部分烟气中 PCDD/F 同系物的分布模式大致相同. 高的烟气 O_2 含量导致了较多的 PCDD/F 生成, 但烟气中 PCDD/F 同系物的分布模式并不随 O_2 含量的变化而改变. 以四氯~八氯取代 PCDD/F 总量计算, RUN1 条件下生成的 PCDD/F 分别有 10.4%、3.2%、9.3%、64.1% 和 13.0% 分配进入底灰、锅炉灰、CP 灰、BF 灰和排放到空气中的烟气, 相应的值对于 RUN2 分别为 8.6%、8.0%、9.4%、66.7% 和 7.3%.

关键词:城市生活垃圾; 二噁英; 二噁英生成; 质量平衡

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-1133-05

PCDD/F Formation and Its Mass Balance in a MSW Incineration System

ZHANG Hai-jun, NI Yu-wen, ZHANG Xue-ping, ZHANG Qing, ZHAO Liang, ZHANG Ning, CHEN Ji-ping

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: PCDD/F distributions in a two-stage reciprocating grate municipal solid waste (MSW) incinerator under two kinds of operating conditions were investigated by sampling the ashes, flue gases and bottom ashes at different positions, and the mass balance was calculated. At the boiler outlet, the concentration of PCDD/F in the flue gas is $2.602 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ and $1.236 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ under operating condition 1 (RUN1) and operating condition 2 (RUN2), respectively. A significant formation of PCDD/F was found in the sections of semi-dry scrubber (SDS) and cyclone precipitator (CP), in which the temperature of flue gas was in the range of $260 \sim 180^\circ\text{C}$. Compared with PCDD/F level measured at the boiler outlet, the total concentration of tetra- to octa-CDD/F measured at the CP outlet increased 82.2% and 17.6% under RUN1 and RUN2, respectively. At the bag filter (BF) section, about 90% of PCDD/F was removed from the flue gas by the precipitation of fly ash. The PCDD/F homologue patterns were almost similar for the boiler ash, CP ash, BF ash and the flue gases. The higher O_2 content in flue gas led to a larger PCDD/F yield, but the variation of O_2 level did not give rise to a systematical change of PCDD/F homologue pattern. Under RUN1, 10.4%, 3.2%, 9.3%, 64.1% and 13.0% of formed tetra- to octa-CDD/F were distributed into bottom ash, boiler ash, CP ash, BF ash and emission gas, respectively. The corresponding values were 8.6%, 8.0%, 9.4%, 66.7% and 7.3% for RUN2, respectively.

Key words: municipal solid waste; PCDD/F; PCDD/F formation; mass balance

垃圾焚烧是环境二噁英(PCDD/F)的重要排放源, 以垃圾焚烧过程 PCDD/F 的减排控制为目标, 有关 PCDD/F 生成机理的研究已广泛开展^[1,2]. 普遍认为 PCDD/F 主要有 3 种生成途径: ①高温生成(Pyrosynthesis); ②从头生成(*de novo*)合成; ③前体物生成^[3]. 绝大多数研究表明, PCDD/F 的生成条件及影响因子为: ①生成温度为 $200 \sim 800^\circ\text{C}$; ②氯源(HCl 、 Cl_2 和氯盐)的存在; ③有机碳的存在; ④催化剂铜和铁的存在; ⑤ O_2 、 CO 、 SO_2 、 SO_3 和 H_2O 的存在及含量^[4,5]. 以现有 PCDD/F 生成机理为理论基础, 一些控制 PCDD/F 排放的物理技术已作为最佳可行技术和最佳环境实践(BAT/BEP)应用于生活垃圾焚烧过程, 如垃圾分选技术(减少金属催化剂量)、高温焚烧技术(炉温控制在 850°C 以上破坏垃圾中原有

PCDD/F 及其前体化合物)、二次燃烧技术(减少不完全燃烧产物)、 $500 \sim 250^\circ\text{C}$ 烟气急冷技术(减少反应时间)和活性炭吸附+布袋除尘技术^[6]. 这些技术的应用为 PCDD/F 排放的削减控制做出了巨大的贡献.

近年来我国的垃圾焚烧企业迅速增加, 已有或正在建设大型垃圾发电厂近 80 家, 小型医疗垃圾焚烧企业已有 100 多家. 这些企业的技术装备水平良莠不齐, 一部分为引进欧洲和日本的先进垃圾焚烧技术, 污染控制技术水平高, 但造价昂贵; 一部分为国内自主研发技术, 造价仅为国外同类产品的 1/2 ~

收稿日期: 2007-04-10; 修订日期: 2007-06-08

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2003AA644030)

作者简介: 张海军(1974~), 男, 博士, 主要研究方向为污染生态过程与污染控制技术, E-mail: hjzhang@dicp.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: chenjp@dicp.ac.cn

3/1, 但 PCDD/F 的大气排放水平(以毒性当量 TEQ 计,下同)经常高于 $0.1\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 本研究基于一国产的生活垃圾焚烧炉调查 PCDD/F 在垃圾焚烧烟气净化装置主要工艺段的分布情况,以了解 PCDD/F 的生成过程,以期为该垃圾焚烧炉的技术改造和 PCDD/F 减排控制提供数据支持.

1 材料与方法

1.1 垃圾焚烧系统的构造

供试垃圾焚烧炉为机械炉排炉,日处理垃圾能力为 240 t,垃圾的平均燃烧热值为 $3\,600\sim4\,500\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. 垃圾焚烧流程及焚烧系统的组成见图 1. 垃圾焚烧产生的烟气经锅炉余热回收系统后进入酸气中和塔,喷入石灰水进行酸气中和,在烟气进入布袋除尘器前喷洒活性炭,净化处理后尾气经烟囱排放到高空. 垃圾焚烧系统的主要控制参数,如进风量、进料速率、温度分布、氧气含量、石灰水喷量等,均为在线连续监测或计算机控制. 产生的灰渣包括底灰、锅炉灰、旋风除尘器灰(CP 灰)和布袋除尘器灰(BF 灰).

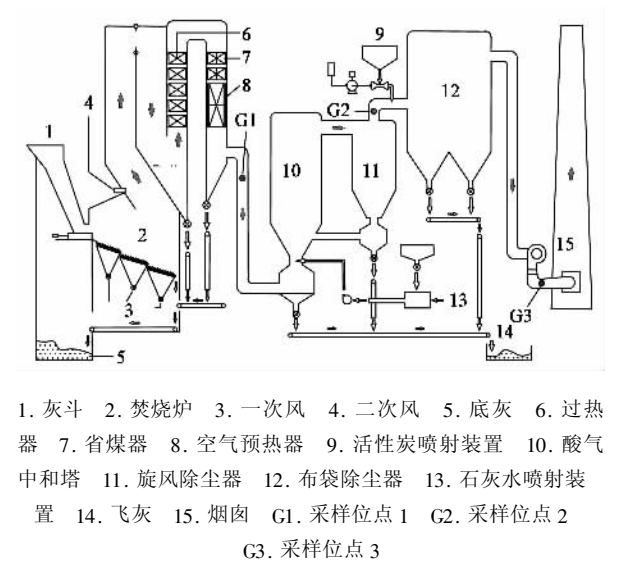


图 1 垃圾焚烧系统构造及烟气采样位点

Fig.1 Schematic diagram of the incinerator system with the location of flue gas sampling points

1.2 采样策略与方法

对 2 种工况条件下的垃圾焚烧系统 PCDD/F 质量分配平衡进行调查. 2 种工况条件均为有效燃烧状态,即燃烧效率 CE(燃烧产生气体中 CO_2 浓度与 CO_2 和 CO 浓度之和的百分比)大于 99.9%. 2 种工况的垃圾进料量大致相等,均为 $(10\pm0.5)\text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$,仅通过调整进风量和一次风/二次风比率改变燃烧状

态. 工况条件 1(RUN1)有较高的温度分布和烟气 O_2 含量($10.5\%\pm1.2\%$),炉温、二燃室出口、过热器进口温度、锅炉出口温度和布袋进口温度分别为 $1\,045^\circ\text{C}\pm42^\circ\text{C}$ 、 $924^\circ\text{C}\pm37^\circ\text{C}$ 、 $732^\circ\text{C}\pm17^\circ\text{C}$ 、 $257^\circ\text{C}\pm8^\circ\text{C}$ 和 $195^\circ\text{C}\pm8^\circ\text{C}$; 工况条件 2(RUN2)烟气 O_2 含量较低,为 $6.5\%\pm0.9\%$,温度分布情况与 RUN1 大致相同.

每个工况条件采 3 个烟气样,采样位点分别为锅炉出口(采样点 1)、旋风除尘器出口(CP 出口,采样点 2)和布袋除尘器出口(BF 出口,采样点 3),具体采样位点见图 1. 烟气采样方法为中国标准测量方法 HJ/T 77-2001^[7]. 采样方式为等动力采样,采样速率大约为 $1\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$,采样时间大于 1 h. 垃圾焚烧的 PCDD/F 生成具有“记忆效应”,即焚烧所产生的烟尘尤其是炭黑可吸附于锅炉部分的烟道壁上,会在其后的数 h 内持续产生和释放 PCDD/F,因此工况条件的改变并不会引起 PCDD/F 生成与排放的迅速变化^[8]. 为避免“记忆效应”的影响,每一工况采样前先稳定运行 7 h,并且采样期间尽量保持工况稳定.

在底灰和各部分飞灰采样的同时计量各部分灰的单位时间产量. 底灰的采样方法为,烟气采样开始后,每 0.5 h 取 1 份样品,然后混匀,四分法取样,将最终取样样品研磨过 60 目筛,待分析测试. 锅炉灰、旋风除尘灰和布袋灰的取样方法为,烟气采样开始后,用一灰管将各部分灰接入铁制容器,计算单位时间灰产量,试验结束后将灰混匀,随机取样 5~10 份,混合后四分法取样.

1.3 PCDD/F 分析的前处理方法

称取飞灰样品 $0.2\sim0.5\text{ g}$,底灰样品 2 g ,加 ^{13}C 标记的 PCDD/F 内标化合物,用 250 mL 甲苯索氏抽提 20 h. 烟气样品(包括滤筒部分和 XAD-2 树脂部分)混合后进行抽提,方法同飞灰中 PCDD/F 提取. 样品的分离纯化方法为日本的 JIS K 0311 法^[9],操作步骤为:转移全部提取液的蒸干液至多层硅胶柱顶端,用 120 mL 正己烷洗脱,然后过氧化铝柱,接 150 mL 正己烷/二氯甲烷(1:1,体积比)冲洗液,旋转蒸发至 $2\sim3\text{ mL}$,用氮气吹干,加回收率内标 1,2,3,4- $^{13}\text{C}_{12}\text{Cl}_4\text{DD}$,待分析.

1.4 仪器分析条件

色谱条件:采用 60 m 的 Rtx-2330 石英毛细管气相色谱柱(Restek 公司,美国),内径 0.25 mm,液膜厚 $0.1\text{ }\mu\text{m}$;升温程序:初始温度 90°C (1.5 min),以 $25^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 180°C ,再以 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 260°C (25 min);不分流进样 $1\text{ }\mu\text{L}$,进样口温度 280°C ,传输线温

度 260℃.质谱条件:电子轰击源,选择离子检测,质谱分辨率 $\geq 10\,000$,离子源温度 260℃;检测含有不同氯原子数 PCDD/F 所对应的 M^+ 和 $(M+2)^+$ 或 $(M+2)^+$ 和 $(M+4)^+$ 的质量色谱峰及其对应的同位素质量色谱峰,利用同位素稀释内标法以及色谱保留规律定性定量.

2 结果与讨论

2.1 PCDD/F 的生成及其在烟气和灰中的浓度

表 1 列出了锅炉出口、CP 出口和 BF 出口烟气中 PCDD/F 的含量.垃圾焚烧系统中 PCDD/F 主要生成在锅炉部分,工况 1(RUN1)和工况 2(RUN2)条件下锅炉出口烟气中 PCDD/F 的含量(以 TEQ 计)分别为 $2.602\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.236\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$.当烟气从锅炉出口流经酸气中和塔和旋风除尘器到达 CP 出口,其中的 PCDD/F 含量明显增加.与锅炉出口烟气相比, RUN1 和 RUN2 条件下的 CP 出口烟气 PCDD/F 总含量分别增加了 82.2%和 17.6%.在 BF 出口,由于烟气中绝大部分 PCDD/F 被布袋除尘器捕获, RUN1 和 RUN2 条件下烟气中 PCDD/F 的 TEQ 浓度分别降低 90.1%和 88.4%.

表 1 PCDD/F 在烟气中的浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

工况	锅炉出口		CP 出口		BF 出口	
	$\Sigma^{1)}$	I-TEQ	Σ	I-TEQ	Σ	I-TEQ
RUN1	142.2	2.602	259.1	4.304	34.3	0.427
RUN2	133.8	1.236	157.4	1.601	16.0	0.186

1) 四氯~八氯取代 PCDD/F 的总和,下同

普遍认为,垃圾焚烧过程 PCDD/F 的生成主要发生在 500~250℃的降温过程(锅炉部分的降温阶段)^[1-5].尽管一些实验室研究发现在 250~180℃范围 PCDD/F 仍能显著生成,但生成速率仅是 350~400℃条件下的 10%~20%^[10, 11].本供试垃圾焚烧系统 2 种工况条件下的锅炉出口烟气温度范围为 245~265℃,而国际同类垃圾焚烧系统锅炉出口烟气的温度通常控制在 210~230℃^[6].较高的锅炉出口温度可能是本垃圾焚烧系统 PCDD/F 在锅炉后部分显著生成的主要原因.另外, RUN1 条件下的 PCDD/F 生成量明显高于 RUN2,可能是因为 RUN1 有较高的氧气含量(10.5%).氧的存在能够加速 PCDD/F 的从头合成,并且能增加 PCDD/F 前体化合物的生成量,进而增加 PCDD/F 的前体合成^[1,2].

底灰、锅炉灰、CP 灰和 BF 灰中 PCDD/F 的含量列于表 2.从中可见, RUN1 和 RUN2 条件下底灰中的

PCDD/F 含量分别为 $6\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $4\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$, 低于或接近欧盟国家规定的土壤 PCDD/F 污染标准限值^[12]. 尽管锅炉、酸气中和塔和旋风除尘器中烟气的 PCDD/F 含量较高,但锅炉灰和 CP 灰中 PCDD/F 的含量却较低.可能主要是因为 2 种灰的粒径较大(100 目筛的筛余量为 30%~60%),不是 PCDD/F 的主要吸附载体. BF 灰包含了烟气中的细灰以及喷撒的石灰和活性炭,绝大部分生成的 PCDD/F 吸附在 BF 灰上.

表 2 PCDD/F 在不同飞灰中的浓度/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$
Table 2 PCDD/F concentrations in the ashes/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

工况	底灰		锅炉灰		CP 灰		BF 灰	
	Σ	I-TEQ	Σ	I-TEQ	Σ	I-TEQ	Σ	I-TEQ
RUN1	0.43	0.006	5.1	0.088	4.6	0.082	156.9	3.557
RUN2	0.27	0.004	11.0	0.131	3.9	0.070	136.4	2.372

2.2 烟气和飞灰中 PCDD/F 同系物的分布特征

图 2 显示了锅炉出口、CP 出口和 BF 出口烟气中四氯~八氯取代 PCDD/F 同系物的分布.对于所有的烟气, PCDD 和 PCDF 的分布有很大不同. PCDD 主要存在于六氯~八氯取代同系物,而四氯取代同系物相对较少; PCDF 主要分布于四氯取代同系物,并且从四氯~八氯取代同系物表现出逐渐减少的趋势.尽管 RUN1 和 RUN2 的烟气氧含量有显著差异,但相同采样位点烟气的 PCDD/F 同系物分布规律大致相同.这可能是因为:①PCDD/F 的主要合成机制,如氯酚的缩合反应,能独立于氧而进行^[1];②从头合成的基团反应机制具有随机性,使得产生的 PCDD/F 分布具有一定的统计学规律,氧含量增加只能增加 PCDD/F 的生成量,而不能改变生成 PCDD/F 的分布特征^[3].

各部分灰中 PCDD/F 同系物的分布也是 PCDD/F 在垃圾焚烧系统中生成的重要指示.从图 3 可见,对于所有的飞灰(锅炉灰、CP 灰和 BF 灰),七氯和八氯取代的 PCDD 含量较高, PCDF 的分布特征是从四氯~八氯取代同系物逐渐减少.此分布特征与烟气中 PCDD/F 的分布大致相同,说明烟中气相与气颗粒相的 PCDD/F 存在分配平衡.底灰中的 PCDD/F 同系物分布也表现出明显的规律性(图 4),但与烟气和飞灰中的 PCDD/F 分布有一定差别.底灰中 PCDD 的分布特征是四氯和八氯取代同系物的含量较高,五氯和六氯取代同系物含量较低; PCDF 的分布特征是四氯取代同系物含量最高,其次为七氯取代同系物,而八氯取代同系物含量最低.

值得注意的是, CP 出口和 BF 出口采集的烟气

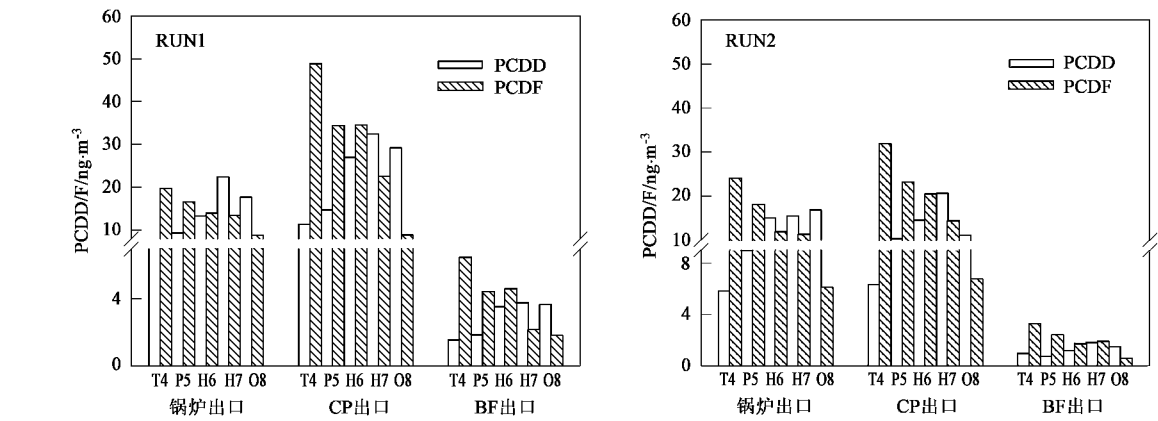


图 2 烟气中 PCDD 和 PCDF 同系物的分布

Fig.2 PCDD and PCDF homologue profiles in the flue gas

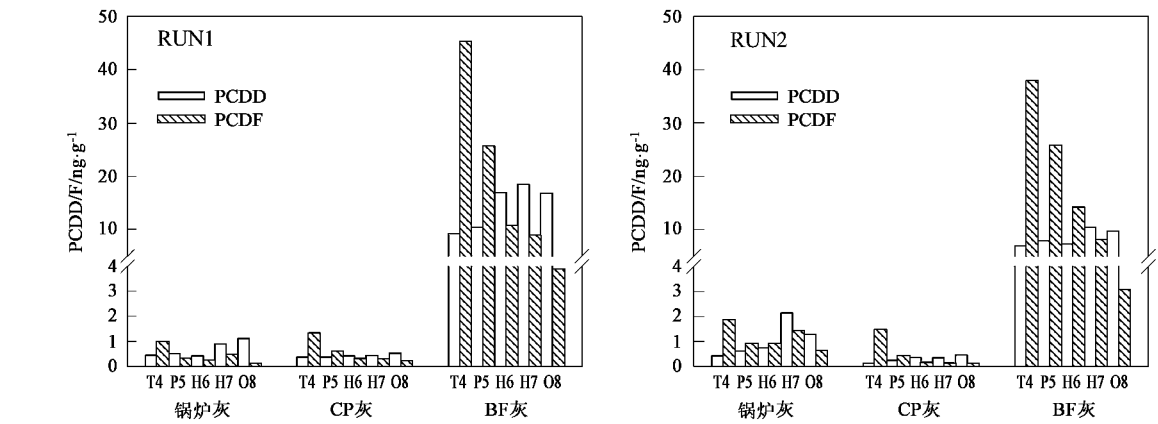


图 3 锅炉灰、旋风除尘器灰和布袋除尘器中 PCDD 和 PCDF 同系物的分布

Fig.3 PCDD and PCDF homologue profiles in the boiler ash, CP ash and BF ash

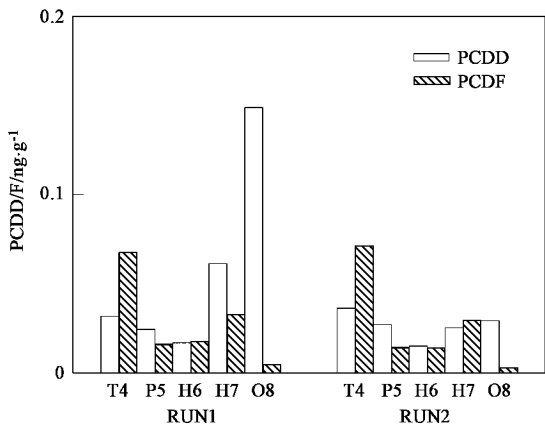


图 4 底灰中 PCDD 和 PCDF 同系物的分布

Fig.4 PCDD and PCDF homologue profiles in the bottom ash

中 PCDF 与 PCDD 的比率(指纹特征)明显高于锅炉出口,并且 CP 灰和 BF 灰中的 PCDF 与 PCDD 的比率也明显高于锅炉灰(表 3).这进一步证明,在酸气中合塔和旋风除尘器中有新的 PCDD/F 生成,并且生成的 PCDF 相对较多.

表 3 烟气和飞灰中 PCDF 和 PCDD 的比率

Table 3 Ratio of furan/dioxin in the flue gases and fly ashes

工况	烟气			飞灰		
	锅炉出口	CP 出口	BF 出口	锅炉灰	CP 灰	BF 灰
RUN1	1.03	1.30	1.36	0.65	1.31	1.31
RUN2	1.15	1.54	1.36	1.10	1.50	2.24

2.3 PCDD/F 的质量流及其大气排放

根据 PCDD/F 在烟气和各部分灰中的含量,以及单位时间内的烟气流量和各部分灰产生量,计算了 PCDD/F 在垃圾焚烧系统各部分的质量流(依据 TEQ),结果见图 5.在锅炉部分,RUN1 和 RUN2 条件下 PCDD/F 的生成总量(以 TEQ 计)分别为 $65.0 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $50.4 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$,生成 PCDD/F 的 8.3% 和 14.3% 被分配进入锅炉灰.在酸气中和塔和旋风除尘器部分,RUN1 和 RUN2 条件下 PCDD/F 的生成总量分别增加了 $119.9 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $19.2 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$.在布袋除尘器部分,RUN1 和 RUN2 条件下分别有 89.9% 和 93.1% 的 PCDD/F 被捕获进入 BF 灰.此 PCDD/F 捕

获效率是偏低的.据文献报道,活性炭+布袋除尘可捕获 95% 以上的烟气 PCDD/F^[6,13]. 尽管底灰中 PCDD/F 的浓度很低,但由于生成量很大,形成的

PCDD/F 排放不可忽视.RUN1 和 RUN2 条件下 1 h 内产生的锅炉灰中 TEQ 含量分别为 15.0 μg 和 9.6 μg . 供试垃圾焚烧系统的 PCDD/F 的排放出口包括

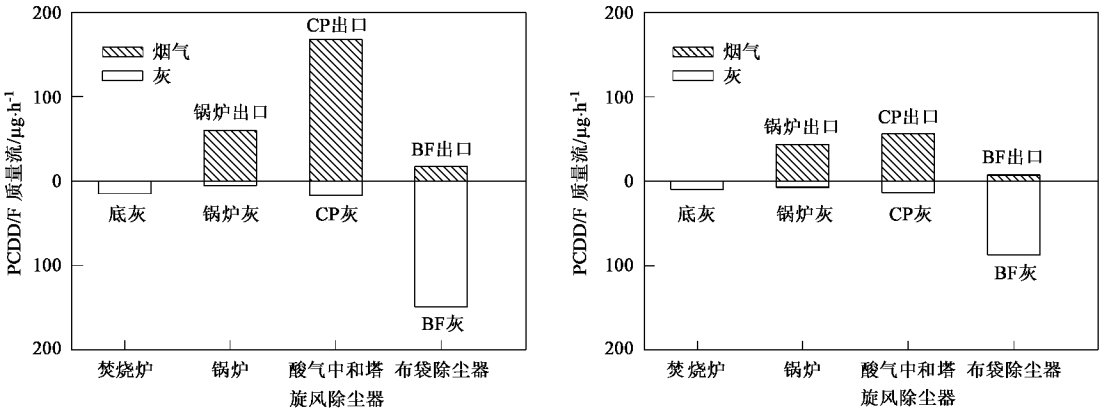


图 5 城市垃圾焚烧系统中 PCDD/F 的生成与质量平衡
Fig.5 PCDD/F formation and mass balance in the MSW incineration system

底灰、锅炉灰、CP 灰、BF 灰和净化处理后烟气. 按各排放出口承载的 PCDD/F 量(四氯~八氯取代 PCDD/F 总和)计算, RUN1 条件下生成的 PCDD/F 在底灰、锅炉灰、CP 灰、BF 灰和净化处理后烟气的分配比率分别为 10.4%、3.2%、9.3%、64.1% 和 13.0%, 相应的值对于 RUN2 分别为 8.6%、8.0%、9.4%、66.7% 和 7.3% .

3 结论

- (1) 垃圾焚烧系统中 PCDD/F 主要生成在锅炉部分,但在酸气中合塔和旋风除尘器部分也有显著的 PCDD/F 生成,生成的 PCDD/F 以 PCDF 为主.
- (2) 烟气中的 PCDD 主要存在于六氯~八氯取代同系物,PCDF 主要分布于四氯取代同系物,并且从四氯~八氯取代同系物表现出逐渐减少的趋势. 锅炉灰、CP 灰和 BF 灰中的 PCDD/F 同系物分布模式与烟气大致相同.
- (3) 以四氯~八氯取代 PCDD/F 总量计算,垃圾焚烧系统生成的 PCDD/F 约 65% 分配于 BF 灰中, 7%~13% 随净化后烟气排放到大气中; 锅炉灰和 CP 灰中 PCDD/F 的含量相当, 分别承载了 3%~8% 和 9%~10% 的 PCDD/F; 底灰中包含了生成 PCDD/F 的 8%~11% .

参考文献:

[1] Tuppurainen K, Halonen I, Ruokojärvi P, *et al.* Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: a review [J]. *Chemosphere*, 1998, **36**: 1493-1511.

[2] Addink R, Olie K. Mechanisms of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**: 1425-1435.

[3] Stanmore B R. The formation of dioxins in combustion systems [J]. *Combustion and Flame*, 2004, **136**: 398-427.

[4] Altwickler E R. Formation of PCDD/F in municipal solid waste incinerators: laboratory and modeling studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, **47**: 137-161.

[5] McKay G. Dioxin characterization, formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration: review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2002, **86**: 343-368.

[6] Buekens A, Huang H. 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**: 1-33.

[7] 国家环保局. 多氯二苯并二噁英和多氯二苯并呋喃的测定——同位素稀释高分辨毛细管气相色谱/高分辨质谱法[S]. HJ/T 77-2001, 2001.

[8] Zimmermann R, Blumenstock M, Heger H J, *et al.* Emission of Nonchlorinated and Chlorinated Aromatics in the Flue Gas of Incineration Plants during and after Transient Disturbances of Combustion Conditions: Delayed Emission Effects [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**: 1019-1030.

[9] JIS (Japanese Industrial Standard). Methods for determination of tetra-through octa-Chlorodibenzo-p-dioxins, tetra-through octa-Chlorodibenzofurans and coplanar polychrophenyls in stationary source emissions [S]. 1999, Reference number: JIS K 0311: 1999 (E).

[10] Xhrouet C, Pirard C, De Pauw E. De novo sythesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans on fly ash from a sintering process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**: 1616-1623.

[11] Hell K, Stieglitz L, Dinjus E. Mechanistic aspects of the de-novo synthesis of PCDD/PCDF on model mixtures and MSWI fly ashes using amorphous ¹²C- and ¹³C-labeled carbon [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**: 3892-3898.

[12] 吴宇澄, 骆永明, 滕应, 等. 土壤中二噁英的污染现状及其控制与修复研究进展[J]. *土壤*, 2006, **38**(5): 509-516.

[13] Kim S C, Jeon S H, Jung I R, *et al.* Removal efficiencies of PCDDs/PCDFs by air pollution control devices in municipal solid waste incinerators [J]. *Chemosphere*, 2001, **43**: 773-776.