

医疗废物焚烧飞灰二噁英的热处理研究

彭政^{1,2}, 丁琼¹, 姜晨¹, 高新华¹, 严建华^{2*}

(1. 环境保护部环境保护对外合作中心, 北京 100035; 2. 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 比较了医疗废物焚烧飞灰在温度 200~450℃, 流动氮气和静态空气气氛中二噁英气固相行为变化。在流动氮气条件下, 固相二噁英随温度升高逐渐增加, 350℃下飞灰二噁英浓度升至最高, 毒性当量浓度和总浓度分别增加了 46.0% 和 26.0%, 随后随着温度升高, 二噁英含量逐渐降低, 450℃条件下浓度减少至最低, 分别减少了 86.8% 和 80.5%。在静态空气下, 固相二噁英随温度至 250℃条件下, 飞灰二噁英浓度升至最高, 毒性当量浓度和总浓度分别增加了 20.7% 和 28.7%, 随着温度进一步升高, 二噁英含量逐渐降低, 450℃条件下浓度减至最低, 分别减少了 99.5% 和 99.5%。气相只有少量二噁英产生, 仅占总产生量的 0.11%~2.16%。本研究飞灰的最佳热处置条件为: 静态空气条件下, 450℃处置 1 h。本研究中, 分解反应在 PCDDs 与 PCDFs 的降解过程起到主要作用, 而脱氯与脱附仅为次要作用。

关键词: 医疗废物焚烧; 飞灰; 二噁英; 热处理

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)08-1966-07

Thermal Treatment Behavior of PCDD/Fs on the Fly Ash from Medical Waste Incineration

PENG Zheng^{1,2}, DING Qiong¹, JIANG Chen¹, GAO Xin-hua¹, YAN Jian-hua²

(1. Foreign Economic Cooperation Office, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100035, China; 2. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: PCDD/Fs formation distribution in gas phase and solid phase of medical waste incineration fly ash under both the flowing nitrogen and static air condition were studied within temperature range of 200~450℃. Under the flowing nitrogen, PCDD/Fs in solid phase increased with temperature increase, which reached the maximum concentration at 350℃, both the TEQ and total concentration increased 46.0% and 26.0% respectively of original concentration, then, which decreased with temperature's rising, reaching the lowest level at 450℃, of which 86.8% and 80.5% respectively in turn removed. Under the static air, the maximum concentration in solid phase occurred at 250℃, both the TEQ and total concentration increased 20.7% and 28.7% respectively of original concentration, then, which decreased with temperature increase, reaching the lowest level at 450℃, of which 99.5% and 99.5% respectively in turn removed. There were small generation of PCDD/Fs in gas phase, which took only 0.11%~2.16% of the total quantity of PCDD/Fs in both gas phase and solid phase. The optimal conditions for thermal treatment in this study were under the static air at temperature of 450℃ in duration of 1 h. The mechanism of destruction played the main role in the thermal treatment, while dechlorination and desorption acted as minor role in this study.

Key words: medical waste incineration; fly ash; PCDD/Fs; thermal treatment

1987年,德国的Hagenmaier等^[1]首先发表了垃圾焚烧飞灰在300℃缺氧气氛条件下对二噁英降解具有催化作用的文章,从此世界各国的研究人员广泛开展了二噁英的低温热降解研究,并在机制研究和工程应用方面取得了丰富的成果,为了表达对发明者的尊重,这种方法被称之为“Hagenmaier过程”。

Hagenmaier等^[1]认为必须保证4个关键点:缺氧状态,250~400℃,停留时间1h,排放温度低于60℃,才能确保飞灰中二噁英有效降解;Ishida等^[2]选择350℃温度,其它条件按照上述要点,处理生活垃圾焚烧飞灰二噁英,获得了99.6%的以上的毒性当量降解效率。在反应机制方面,二噁英的低温热降解被认为主要通过2条途径实现^[3~7]:一为二噁英

通过脱氯/氢化反应,二噁英分子结构上的氯原子脱落被氢取代;另一个为降解反应,化学键C—O键断裂后,二噁英分子降解成小的氯酚或氯苯分子。另外,飞灰表面二噁英在受热过程中,从固相表面转移到气相中的热脱附也是热处理过程中减少飞灰二噁英的原因之一^[8]。飞灰组成是影响降解效率的重要因素,Weber等^[5]比较来自流化床飞灰和炉排飞灰对二噁英的降解影响,发现前者发生降解反应的温度显著低于后者;Lundin等^[3]也发现不同飞灰在相

收稿日期:2009-10-18;修订日期:2010-01-12

基金项目:国家自然科学基金项目(50776081);教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目(20060335129)

作者简介:彭政(1978~),男,博士,主要研究方向为持久性有机污染物控制技术, E-mail: peng.zheng@mepfeco.org.cn

* 通讯联系人, E-mail: yanjh@zju.edu.cn

对较低的反应温度时表现出不同的降解特性,有的飞灰中二噁英含量会有所增加,他们对比了氮气气氛下和静态空气气氛下不同飞灰的降解行为,结果表明 2 种气氛对二噁英的降解效果相近;严建华等^[9]研究了氮气气氛条件下,温度、时间对炉排炉布袋除尘器飞灰中二噁英分布的影响.张峰等^[10]研究了飞灰在流动氮气气氛下,二噁英的热脱附降解行为,结果表明在 400℃ 以下飞灰中发生大量的前驱物合成.

医疗垃圾焚烧飞灰中二噁英含量普遍较高、毒性较大,随燃烧状况波动,成分复杂变化大.烟气净化过程为了控制二噁英排放,喷入大量活性炭,因此飞灰中含有高含量的活性碳,以及由于燃烧不完全的残炭.Kakuta 等^[11,12]研究了生活垃圾飞灰中所含残炭对低温热处理飞灰二噁英的影响,发现在飞灰所含有残炭及混合的活性炭对飞灰表面及气相合成二噁英有显著影响.本实验就医疗废物焚烧飞灰中二噁英在低温热处理条件下行为变化开展研究:① 比较在 200 ~ 450℃ 温度内,飞灰在流动氮气气氛和静态空气气氛中,气、固相二噁英的行为变化;② 针对本实验结果,提出飞灰二噁英的热处理反应机制.

1 材料与方法

1.1 飞灰来源及理化性质

本实验飞灰为某医疗垃圾焚烧厂的回转窑热解流化床焚烧炉系统的布袋除尘器飞灰,选取其中含碳量偏高的飞灰作为处理对象.飞灰的主要元素组成及理化特性参数如表 1 所示.

表 1 飞灰的主要化学成分及理化参数

Table 1 Chemical composition and physical parameters of fly ash			
元素	含量/%	元素	含量
Al	0.78	Cu	156.86×10^{-6}
C	38.47	Cr	32.14×10^{-6}
Ca	19.46	Ni	21.23×10^{-6}
Cl	11.70	Pb	$1\,173.89 \times 10^{-6}$
Fe	0.65	Cd	31.93×10^{-6}
K	0.40	Zn	$4\,613.55 \times 10^{-6}$
Na	1.30	pH	8.39
O	20.86	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	187.2
S	1.11	中空隙容积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.171 2
Si	2.00	平均中孔半径/nm	3.656
Mg	2.13	烧失率/%	42.36

1.2 实验装置、方法、工况

本实验装置见图 1 所示,在立式管式电加热炉中进行,同时进行流动氮气气氛和静态空气气氛 2 组实

验,实验工况如表 2 所示.每次实验将经过净化的玻璃棉(甲苯索氏提取)置于内套筒中上部的陶瓷蜂窝衬网上,用玻棒将玻璃棉摊平,然后取 5 g 飞灰样品置于玻璃棉上,将内套筒放置在石英外套管中,通过加热炉对外套管加热,飞灰温度通过插入灰中的热电偶在线控制,确保在设定工况温度保持恒定.分别在 2 个并排的加热炉中进行空白实验,以检测实验装置是否被污染,以及实验背景值.其中流动氮气实验中排放气体连接 XAD-2 吸附仓和甲苯吸收瓶,来收集气相中的二噁英,对于静态空气实验,由于没有流动气体的排放,主要是由于密闭加热管中气体膨胀,通过甲苯吸收液吸收可能散逸出来的二噁英.

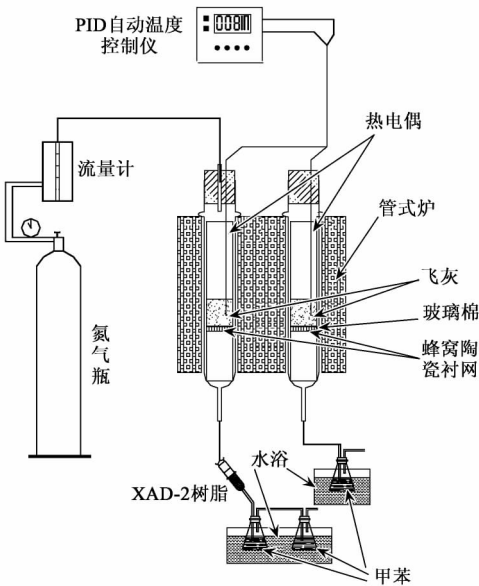


图 1 热处理实验系统示意

Fig. 1 Experimental system of thermal treatment

表 2 实验工况表¹⁾

Table 2 Test conditions					
序号	反应物料 /g	反应温度 /℃	反应气氛	反应时间 /min	气流量 /mL·min ⁻¹
0-1	空白实验	300	氮气	60	200
A-1	5	250	氮气	60	200
A-2	5	300	氮气	60	200
A-3	5	350	氮气	60	200
A-4	5	400	氮气	60	200
A-5	5	450	氮气	60	200
0-2	空白实验	300	静态空气	60	0
B-1	5	250	静态空气	60	0
B-2	5	300	静态空气	60	0
B-3	5	350	静态空气	60	0
B-4	5	400	静态空气	60	0
B-5	5	450	静态空气	60	0

1) A 组和 B 组实验中物料为飞灰

对流动氮气气氛实验条件:用甲苯试剂冲洗石英管 3 次,将冲洗液与甲苯吸收液合并,甲苯溶液与 XAD-2 树脂所含的二噁英为气相中的总含量.对于静态空气气氛实验条件:用甲苯试剂冲洗石英管 3 次,将冲洗液与甲苯吸收液合并,合并的甲苯溶液所含二噁英为气相中二噁英的总含量.

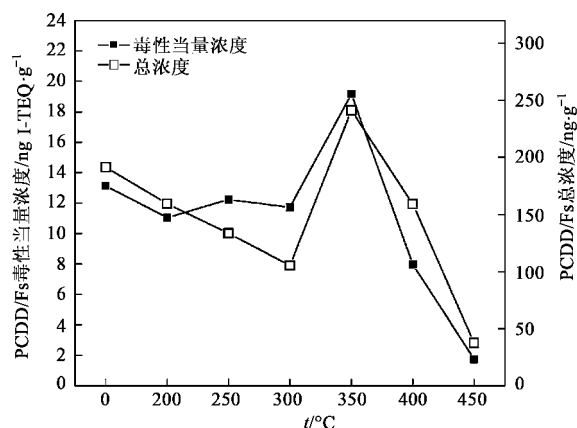
1.3 样品前处理与分析方法

样品前处理和分析过程按照 EPA1613B 方法.实验所用的甲苯、正己烷、二氯甲烷购自 J. T. Baker 公司,所有试剂均为农残级.所有同位素标样购自加拿大威灵顿实验室.样品分析在日本 JEOL 公司生产的 JMS-800D 型高分辨色谱与质谱联用仪上完成.采用 DB-5 气相毛细管柱进行色谱分离.色谱仪的升温程序为初始温度 150℃ (1 min),以 20℃/min 升到 190℃,再以 3℃/min 升到 280℃ (20 min).载气:99.999% 氮气 (1.2 mL/min),不分流自动进样.质谱条件为:离子源温度为 280℃,界面温度为 280℃,选择离子检测,分辨率 10 000 以上,离子化能量为 38 eV.

2 结果与讨论

2.1 不同气氛下温度对飞灰及气相中二噁英分布的影响

在 2 种气氛条件下,对飞灰进行了 200 ~ 450℃ 的热处理实验,飞灰与气相中二噁英的毒性当量浓度和总浓度随温度的变化分别如图 2 ~ 5 所示.



PCDD/Fs 毒性当量浓度以 I-TEQ 计,下同

图 2 200 ~ 450℃ 飞灰在流动氮气气氛加热 60 min 后固相中二噁英的总浓度及 I-TEQ 浓度

Fig. 2 Total concentration and I-TEQ concentration of fly ash treated by flowing nitrogen for 60 min under 200-450℃

如图 2 所示,在流动氮气气氛下,毒性当量浓度在低于 350℃ 时与原始浓度相近,略呈上升趋势的

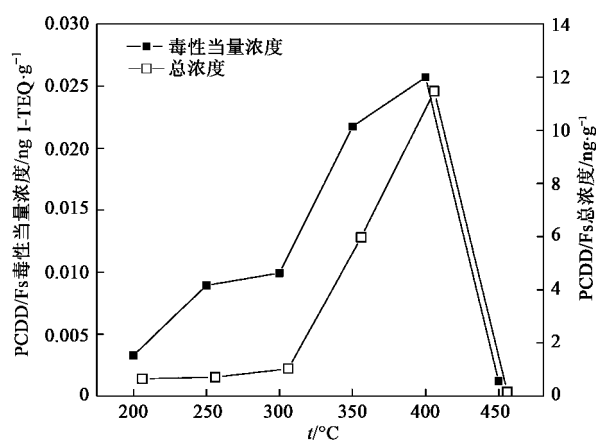


图 3 200 ~ 450℃ 在流动氮气气氛加热 60 min 后气相中二噁英的总浓度及 I-TEQ 浓度

Fig. 3 Yield of PCDD/Fs in total quantity and I-TEQ quantity per gram in gas phase treated by flowing nitrogen for 60 min under 200-450℃

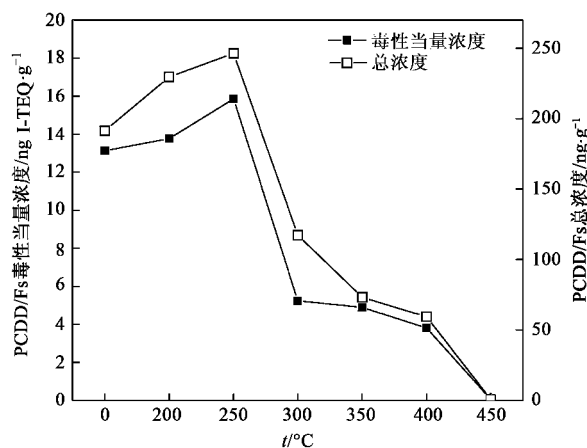


图 4 200 ~ 450℃ 飞灰在静态空气气氛加热 60 min 后固相中二噁英的总浓度及 I-TEQ 浓度

Fig. 4 Total concentration and I-TEQ concentration of fly ash treated by static air for 60 min under 200-450℃

小幅波动,当温度为 350℃ 时出现一个浓度峰值,随后浓度大幅减少;而对于总浓度在 200 ~ 300℃ 呈逐渐下降趋势,在 350、400℃ 出现浓度急剧升高后,450℃ 时浓度急剧减少,450℃ 时毒性当量浓度和总浓度降解率分别为 84.8% 和 98.05%。如图 4 所示,在静态空气气氛下 2 种浓度均呈现相似的变化趋势,在 200、250℃ 时浓度与原始相比逐渐升高,250℃ 时出现浓度峰值,300℃ 浓度急剧下降后出现 300 ~ 400℃ 的平稳下降期,450℃ 时 2 种浓度均急剧减少,450℃ 时毒性当量浓度和总浓度降解率分别为 99.40% 和 99.95%。

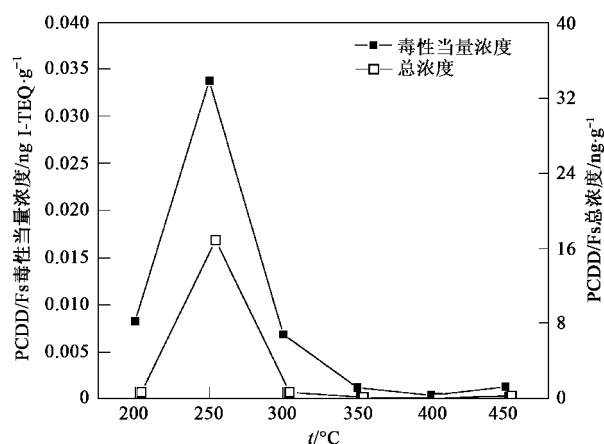


图5 200~450℃在空气氛加热60 min后气相中二噁英的总浓度及I-TEQ浓度

Fig. 5 Yield of PCDD/Fs in total quantity and I-TEQ quantity per gram in gas phase treated by static air for 60 min under 200-450℃

图3、图5分别提供了2种气氛条件对应的气相中二噁英的变化情况.在流动氮气气氛下,气相中二噁英在200~400℃区间产生量逐渐增加至400℃峰值后,在450℃急剧减小.在静态空气气氛条件下,250℃时气相二噁英出现峰值,随后至300℃时迅速减少,300~450℃稳定保持较低产生量.这2种不同气氛条件下,气相中二噁英的总量与毒性当量总量的变化趋势基本一致.文献[13~15]研究了飞灰在模拟烟气和流动氮气条件下,200~400℃范围内,生活垃圾焚烧飞灰二噁英的热脱附特性,结果表明在模拟烟气条件下,275~400℃以上气相二噁英随温度增加急剧增加,而固相中二噁英在此温度范围随之减少;在流动氮气条件下,250~325℃范围内气相二噁英随温度迅速增加,325~400℃范围内气相二噁英逐渐减少,且气固相二噁英含量变化趋势一致.

由此现象可以推测2种气氛下都在不同温度区间发生了二噁英的合成和降解反应.但2种气氛在二噁英合成、降解程度以及趋势上呈现明显差异.通过比较[PCDFs]/[PCDDs]比值的变化,可以推测降解过程中的降解路径^[1,7].表3提供了2种反应气氛下[PCDFs]/[PCDDs]随温度变化的值,在流动氮气气氛下200~400℃温区比值逐渐增加,当温度为450℃时,比值大幅减小;在静态空气气氛下,200~300℃温区,比值略有降低,而当温度升至350℃时,比值显著升高,当400℃时骤然升至最高点,最后在450℃时显著下降.图6对2种反应气氛下PCDDs与PCDFs同系物浓度随温度的变化进行了比较,可

以帮助理解这种变化的原因:在流动氮气气氛下,在全部实验温度范围PCDDs浓度随温度升高逐渐减少,PCDFs浓度在低于300℃时小幅下降,当350、400℃时,PCDFs浓度陡然上升,随后在450℃急剧降低.在静态空气气氛下,PCDDs和PCDFs呈相似变化趋势:在200、250℃,浓度逐渐上升,随后在300~450℃随温度升高而逐渐降低,由于在350~450℃温区,PCDDs减少速率高于PCDFs,所以导致比值大幅上升.因此,[PCDFs]/[PCDDs]的升高,是由于PCDDs降解速率高于PCDFs的降解速率,以及PCDFs合成共同作用的结果.

表3 流动氮气气氛和静态空气气氛下飞灰中[PCDFs]/[PCDDs]

Table 3 Ratio of [PCDFs]/[PCDDs] for fly ash treated under flowing nitrogen and static air

气氛	原始飞灰	200℃	250℃	300℃	350℃	400℃	450℃
流动氮气	7.24	8.67	9.08	10.19	20.25	26.24	2.70
静态空气	7.24	6.36	6.15	6.71	13.70	89.84	15.84

2.2 热处理过程二噁英降解途径的分析

飞灰中所含二噁英在热处理过程可能通过3种途径实现十消减,除了前面介绍的脱氯和分解反应外,还包括热脱附,这条途径是由于热力和不饱和气氛流动将飞灰中所含二噁英脱附出来的物理变化过程,下面将对本实验中飞灰的降解途径分别讨论.

(1) 氯化反应的贡献

脱氯过程是指氯代二噁英及呋喃分子结构中某个或几个化学键C—Cl键断裂,生成低氯代的二噁英,如图7所示.为了探明飞灰二噁英降解途径,引入氯化度的概念对二噁英中PCDDs与PCDFs整体氯化程度进行表征,PCDDs和PCDFs的氯化度可以通过式(1)求得,其中 n_j 为同系物浓度占总浓度的百分比, f_j 为该同系物对应的氯代数.

$$d_c = \sum_{j=4}^8 f_j \times n_j \quad (1)$$

图8为飞灰中氯化度变化曲线,以便对比2种气氛下飞灰中PCDDs与PCDFs氯化度的变化.图8中上下2条虚线分别为原始飞灰中PCDDs与PCDFs的氯化度值.2种气氛中除450℃时,其它工况的氯化度随实验温度上升而逐渐下降,为热处理中发生脱氯反应提供了依据.对于450℃静态空气气氛下,因为99.99%以上二噁英已经分解掉,检测出痕量的OCDD并不表明发生氯化反应.Weber等^[6]研究表明在260~340℃以脱氯降解为主的炉排飞灰中一至八氯代PCDDs浓度:随着温度升高,高氯

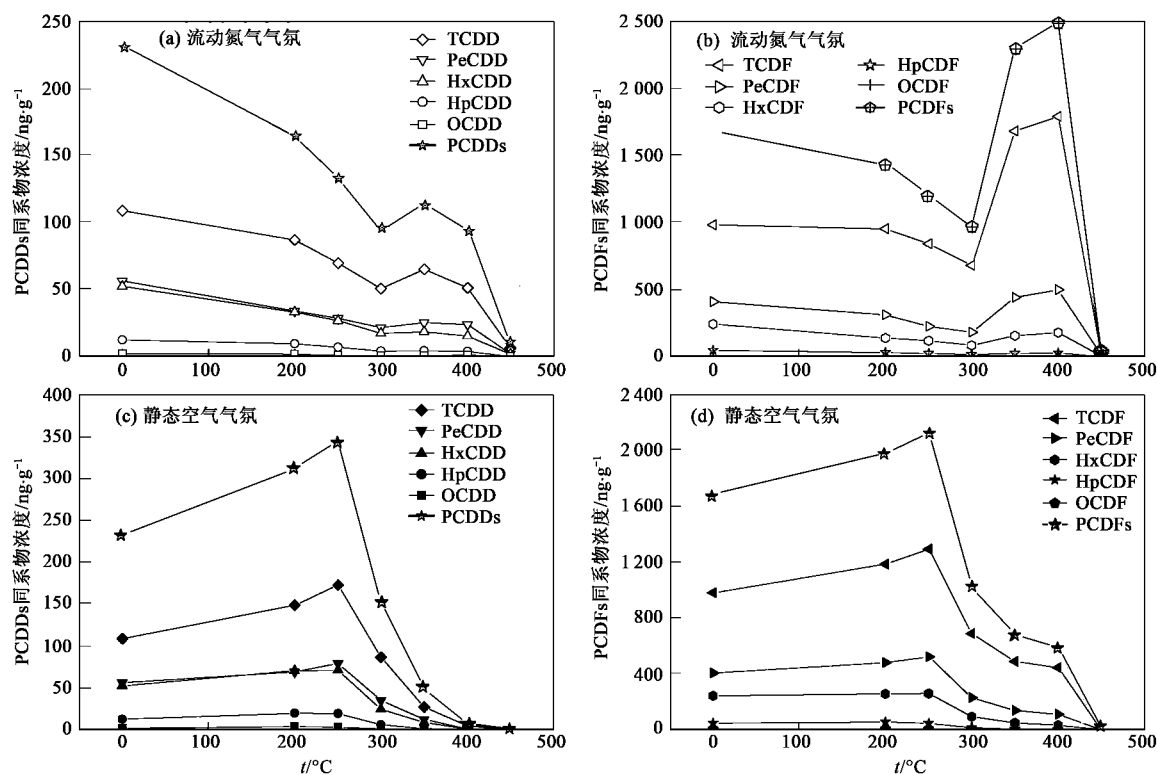


图6 流动氮气气氛和静态空气气氛下飞灰中同系物浓度随温度变化

Fig. 6 PCDDs and PCDFs homologue concentration of fly ash treated by flowing nitrogen and static air under 200-450 °C

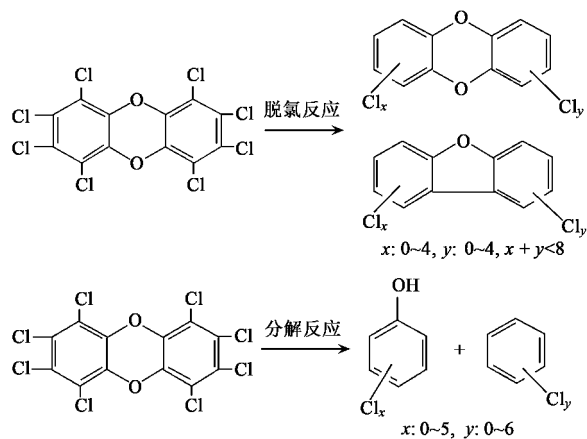


图7 二噁英降解途径

Fig. 7 Degradation mechanism of PCDD/Fs

代同系物浓度回收率逐渐降低,同时伴随着低氯代同系物回收率的升高,并随着氯代数目的降低,渐次出现回收率的最大值,然后随着温度升高而减少,如图6所示. 本实验2种气氛下,在PCDDs及PCDFs减少过程中,没有发生主要成分由高氯代同系物向低氯代同系转化的现象,所以氯化度减小幅度较小,由此可以推测脱氯反应在二噁英降解中只起到部分作用.

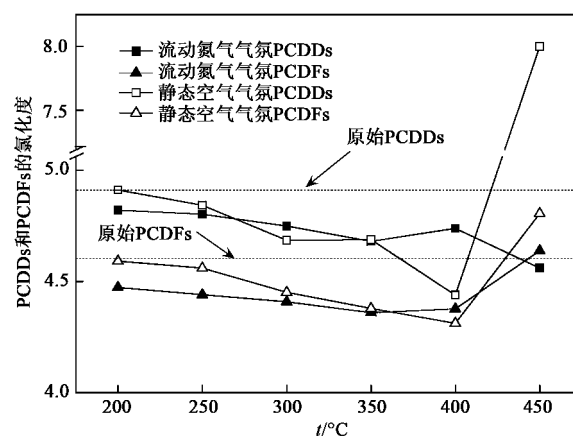


图8 氯化度随温度的变化

Fig. 8 Degree of chlorination

(2) 分解反应的贡献

判断飞灰中二噁英是否发生分解反应,依据是一至八氯代二噁英的总浓度以及一至八氯代呋喃的总浓度的减少;如果总浓度减少,则说明发生了二噁英和呋喃本体的分解. Weber等^[6]比较了流化床飞灰与炉排飞灰中OCDD、OCDF在静态氮气气氛下热处理降解机制,结果表明具有高 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量的流化床飞灰中2种目标物质在260 °C就能够开始发生脱

氯反应与分解反应,而对于炉排炉飞灰在低于 380℃时目标物质主要通过脱氯反应实现降解,380℃时分解反应才成为主要降解机制。

本实验中只对四至八氯代的二噁英及呋喃进行检测,2 种气氛下的降解率如表 4 所示,但结合 PCDDs 与 PCDFs 同系物浓度分布(图 6)与氯化度随温度变化趋势(图 8),可以推测出在 2 种气氛下,分解反应在 PCDDs 与 PCDFs 的降解过程起到主要作用。

(3) 热脱附的贡献

前人对于热处理过程二噁英在飞灰与气相间的转移即热脱附或者气相中合成有不同的研究结果。

这些不同结论可能与他们选择的实验条件,如温度、气氛、实验方式、飞灰成分的差异存在联系。Stieglitz 等^[4]研究表明在 300℃ 氦气氛热处理条件下,只有 0.07% 的二噁英从飞灰固相表面转移到气相中;而 Addink 等^[8]研究结果显示:300℃ 时在填料床式反应结构以及高气体流速条件下,37% 的二噁英从固相表面气化出来;398℃ 惰性气氛下,2.5% 的二噁英转移到气相中;而对于更高的处理温度,如在 450℃ 条件下,大部分研究结果表明,此时气相中的二噁英相当低,可以认为此时气化转移到气相中二噁英或生成的二噁英可以忽略掉。

表 4 2 种气氛下气相中二噁英的产生量之比¹⁾

Table 4 Comparison of yield of PCDD/Fs in gas phase with original solid phase of fly ash

$t/^\circ\text{C}$	$\frac{[\text{PCDD/Fs}]_{\text{De}}}{[\text{PCDD/Fs}]_{\text{Or}}}/\%$		$\frac{[\text{PCDD/Fs}]_{\text{De}}}{[\text{PCDD/Fs}]_{\text{Tr+De}}}/\%$		$\frac{\text{I-TEQ}_{\text{De}}}{\text{I-TEQ}_{\text{Or}}}/\%$	
	A	B	A	B	A	B
200	0.17	0.18	0.20	0.15	0.03	0.07
250	0.18	0.88	0.26	0.68	0.08	0.30
300	0.27	0.18	0.49	0.29	0.09	0.06
350	1.56	0.04	1.22	0.11	0.19	0.01
400	2.00	0.02	2.16	0.08	0.23	0.00
450	0.04	0.08	2.10	1.09	0.01	0.01

1) A 表示在流动氮气气氛下,B 表示在静态空气气氛下, $[\text{PCDD/Fs}]_{\text{De}}$ 表示气相中每 g 飞灰脱附出的 PCDD/Fs 总质量, $[\text{PCDD/Fs}]_{\text{Or}}$ 表示原始飞灰中 PCDD/Fs 的总质量, $[\text{PCDD/Fs}]_{\text{Tr+De}}$ 表示处理飞灰以及气相中 PCDD/Fs 的质量之和,I-TEQ_{De}表示气相中每 g 飞灰脱附出的 PCDD/Fs 的毒性当量总量,I-TEQ_{Or}表示原始飞灰中 PCDD/Fs 的毒性当量质量

本实验中 2 种气氛下气相中脱附出的二噁英情况可以通过表 4 中 3 个比值看出,首先对这 3 个比值表征的含义进行说明:表 4 中第 1 个比值为气相含量与原始飞灰中含量之比,反映原始飞灰中二噁英的脱附率;第 2 个比值是气相含量与气固相浓度之和的比,反映气相中二噁英在处理后的气固分配情况;第 3 个比值是气相中毒性当量含量与原始飞灰毒性当量之比,反映气相中毒性当量浓度的变化。由此可见,2 种气氛条件下,在测试温度范围整体脱附率比较低,这与本实验中飞灰混合有高含量活性炭,使得二噁英不易脱附到气相中。但比较 2 种气氛,脱附情况还是存在差异的,流动氮气氛下二噁英的脱附率在 350、400℃ 时是显著高于静态空气的,说明在较高测试温度时,流动载气使得很少一部分二噁英转移到气相中。随着测试温度升高至 450℃,气相中总量与毒性当量均显著减小。因此本实验飞灰中气相二噁英脱附在二噁英降解机制中只起到一定但并不显著的作用。

3 结论

(1) 在 2 种气氛条件下,不同温度区间飞灰中气固相间二噁英分布存在差异。在流动氮气气氛条件下,固相二噁英随温度升高逐渐增加,350℃ 条件下飞灰二噁英浓度升至最高,毒性当量浓度和总浓度分别增加了 46.0% 和 26.0%,随后随着温度进一步升高,二噁英含量逐渐降低,450℃ 条件下毒性当量浓度减少至最低,分别减少了 86.8% 和 80.5%。在静态空气气氛,固相二噁英随温度至 250℃ 条件下,飞灰二噁英浓度升至最高,毒性当量浓度和总浓度分别增加了 20.7% 和 28.7%,随后随着温度进一步升高,二噁英含量逐渐降低,450℃ 条件下毒性当量浓度减少至最低,分别减少了 99.5% 和 99.5%。

(2) 2 种气氛条件下,由于飞灰含有较高含量的活性炭,气相只有少量二噁英产生,仅占总产生量的 0.11% ~ 2.16%。

(3) 飞灰最佳的热处置条件须根据飞灰的不同

化学成分实验确定,针对本研究的医疗废物焚烧飞灰的最佳热处理条件为:静态空气条件下 450℃ 处置 1 h.

(4) 本研究中,分解反应在 PCDDs 与 PCDFs 的降解过程中起到主要作用,而脱氯与脱附仅为次要作用.

致谢:感谢陈彤博士在飞灰样品二噁英分析方面给予的帮助.

参考文献:

- [1] Hagenmaier H, Kraft M, Brunner H, *et al.* Catalytic effects of fly ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans [J]. *Environ Sci Technol*, 1987, **21** (11): 1080-1084.
- [2] Ishida M, Shiji R, Nie P, *et al.* Full-scale plant study on low temperature thermal dechlorination of PCDDs/PCDFs in fly ash [J]. *Chemosphere*, 1998, **37**: 2299-2308.
- [3] Lundin L, Marklund S. Thermal degradation of PCDD/F in municipal solid waste ashes in sealed glass ampules [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39** (10): 3872-3877.
- [4] Stieglitz L, Vogg H. On formation conditions of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators [J]. *Chemosphere*, 1987, **16**: 1917-1922.
- [5] Weber R, Sakurai T, Hagenmaier H. Formation and destruction of PCDD/PCDF during heat treatment of fly ash samples from fluidized bed incinerators [J]. *Chemosphere*, 1999, **38**: 2633-2642.
- [6] Weber R, Takasuga T, Nagai K, *et al.* Dechlorination and destruction of PCDD, PCDF and PCB on selected fly ash from municipal waste incineration [J]. *Chemosphere*, 2002, **46**: 1255-1262.
- [7] Weber R, Nagai K, Nishino J, *et al.* Effects of selected metal oxides on the dechlorination and destruction of PCDD and PCDF [J], *Chemosphere*, 2002, **46**: 1247-1253.
- [8] Addink R, Govers H A J, Olie K, *et al.* Desorption behavior of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans on a packed fly ash bed [J]. *Chemosphere*, 1995, **31**: 3945-3950.
- [9] 严建华, 陈彤, 谷月玲, 等. 垃圾焚烧炉飞灰中二噁英的低温热处理试验研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2005, **25**: 95-99.
- [10] 张峰, 张海军, 陈吉平, 等. 飞灰中二噁英热脱附行为的研究 [J], *环境科学*, 2008, **29** (2): 525-528.
- [11] Kakuta Y, Matsuto T, Tanaka N, *et al.* Influence of residual carbon on the decomposition process of PCDD/Fs in MSWI fly ash [J], *Chemosphere*, 2005, **58**: 969-975.
- [12] Kakuta Y, Matsuto T, Tojo Y, *et al.* Characterization of residual carbon influencing on de novo synthesis of PCDD/Fs in MSWI fly ash [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**: 880-886.
- [13] Song G J, Kim S H, Seo Y C, *et al.* Dechlorination and destruction of PCDDs/PCDFs in fly ashes from municipal solid waste incinerators by low temperature thermal treatment [J]. *Chemosphere*, 2008, **75**: 248-257.
- [14] Cunliffe A M, Williams P T. Desorption of PCDD/PCDF from municipal solid waste incinerator fly ash under post-combustion plant conditions [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**: 1723-1732.
- [15] Cunliffe A M, Williams P T. PCDD/PCDF Isomer patterns in waste incineration flyash and desorbed into the gas phase in relation to temperature [J]. *Chemosphere*, 2007, **66**: 1929-1938.
- [16] Cunliffe A M, Williams P T. Influence of temperature on PCDD/PCDF desorption from waste incineration fly ash under nitrogen [J]. *Chemosphere*, 2007, **66**: 1146-1152.