

水泥窑协同处置危险废物的烟气污染物排放特性研究^{*}

潘淑萍 钱莲英 沈庆舟 胡斯翰 徐亚萍 沈加思

(浙江省环境监测中心,浙江 杭州 310012)

摘要 水泥窑协同处置技术能够有效地缓解危险废物(以下简称危废)的处置压力,是一项很有发展前景的危废处置技术。通过监测两座典型的新型干法水泥窑在协同处置危废时窑尾烟气中烟尘、SO₂和NO_x等污染物的排放浓度,评价两条水泥生产线在协同处置危废时污染物排放浓度能否达标。监测结果表明,水泥窑协同处置危废时烟气污染物浓度均低于《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915—2013)和《水泥窑协同处置固体废物污染控制标准》(GB 30485—2013)规定的排放限值。同时,两座水泥窑烟气中烟尘、SO₂、NO_x和HF等污染物的排放因子均低于我国新型干法水泥窑污染物排放的平均值,表明两条水泥生产线窑尾烟气净化系统运行良好。此外,还研究了水泥窑协同处置危废前后二噁英排放毒性当量浓度的变化情况。

关键词 水泥窑 协同处置 烟气 危险废物 污染物

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2017.07.010

Emission characteristics of the flue gas pollutants from the cement kilns when co-processing of hazardous waste PAN Shuping, QIAN Lianying, SHEN Qingzhou, HU Sihan, XU Yaping, SHEN Jiasi. (Zhejiang Province Environmental Monitoring Centre, Hangzhou Zhejiang 310012)

Abstract: Co-processing of hazardous waste in the cement kiln could effectively ease the disposal plight of hazardous waste, and it was an very promising hazardous waste disposal technology. By monitoring the emission concentration of dust, SO₂ and NO_x in the kiln flue gas in two typical new style dry cement kilns, assessment was conducted to evaluate whether the concentration of pollutants in the two cement production lines could reach the discharge standards when co-processing of hazardous waste. The concentration of pollutants could reach the discharge limits of "Emission standard of air pollutants for cement industry" (GB 4915-2013) and "Standard for pollution control on co-processing of solid wastes in cement kilns" (GB 30485-2013). Furthermore, the emission factors of dust, SO₂, NO_x, HF and other pollutants were lower than the average of the new style dry cement kilns in China, indicating that the flue gas purification system of the two cement production lines were running well. In addition, the emission toxicity equivalent concentrations of dioxins before and after the co-processing of hazardous waste in the cement kilns were also investigated.

Keywords: cement kiln; co-processing; flue gas; hazardous waste; pollutant

危险废物(以下简称危废)是一类特殊类型的危害性废物,具有易燃性、易爆性、腐蚀性、化学反应性,以及对人体潜在的毒性和传染性,对生态环境和人体健康构成了极大的威胁,一旦危害性爆发,将造成长久的且难以恢复的后果^[1]。水泥窑协同处置危废作为一种固体废物(以下简称固废)处置技术,在美国、欧洲等发达国家已有30多年的应用。美国环境保护署在20世纪80年代以来大力提倡水泥窑协同处置固废,1994年美国共有37家水泥厂或轻骨料厂得到授权用危废替代部分燃料,处理了近300万t危废^[2]。德国是世界上较早利用水泥窑处置固废的国家,2002年固废代替燃料的替代率已达到

35%^[3]。

2013年,我国有来自21718个产生源的2618.4万t危废亟待无害化处置^[4],而现有的危废焚烧厂无法满足需求。因此,近年来我国政府大力支持水泥窑协同处置危废,我国于2015年5月11日印发了《关于开展水泥窑协同处置生活垃圾试点工作的通知》,推进水泥窑协同处置固废,以推动化解水泥产能严重过剩的矛盾,并且促进水泥行业降低能源资源消耗。截止2013年底,我国共有15家水泥企业取得危废处置经营许可证,年处置危废55.9万t,占全国危废处置总量的16.9%。

二噁英为多氯二苯并-对-二噁英(PCDDs)和多

第一作者:潘淑萍,女,1977年生,硕士,高级工程师,主要从事废气污染物监测工作。

^{*} 浙江省环境保护科研计划项目(No.2015A009)。

氯二苯并呋喃(PCDFs)的统称,具有极强的致癌、致畸、致突变性,对人类健康极具危害性^[5]。因此,国内外学者重点研究水泥窑协同处置危废时烟气中二噁英浓度的变化情况。ZEMBA等^[6]统计了葡萄牙两座水泥窑烟气中超过150次的二噁英监测结果,处置的固废包括垃圾衍生物、轮胎、动物尸骨、碎纸屑、木材以及炼油厂蒸馏残渣,主要燃料为石油焦和煤,发现污染物的排放值变化很大,其中二噁英的排放值最大相差两个数量级。目前,我国对水泥窑协同处置危废烟气污染物的排放特性研究仍较为匮乏,同时部分媒体和民众对水泥窑处置固废还存在认知误区,有必要对水泥窑协同处置危废时烟气污染物的排放情况进行监测,进而对水泥窑协同处置不同种类的固废的安全性和可靠性进行全面评估。

本研究选取了浙江富阳南方水泥有限公司(以下简称南方水泥厂)5 000 t/d熟料产量的新型干法水泥窑和浙江兰溪红狮控股集团有限公司(以下简称兰溪水泥厂)4 000 t/d熟料产量的新型干法水泥窑作为研究对象,对两座水泥窑协同处置危废时烟气污染物的排放情况进行研究。通过实地监测和调查,评价两条水泥生产线协同处置危废混合物时烟气污染物排放是否达到《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915—2013)和《水泥窑协同处置固体废物污染控制标准》(GB 30485—2013),检查危废的处理处置情况,并且核实污染物的排放总量。另外,还研究了水泥窑协同处置危废前后二噁英排放毒性当

量浓度的变化情况,为水泥窑协同处置危废技术的推广和应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 水泥厂及协同处置工艺简介

两条水泥生产线均为新型干法水泥窑,配有五级双系列预热器和分解炉。烟气经过悬浮预热器后分别流经窑尾余热锅炉、生料磨和除尘器,最后通过烟囱排出^[7]。两条水泥生产线非挥发性废物和液体危废分别由分解炉和主燃烧器区域进入水泥窑焚烧系统。为了有效地去除烟尘,两条生产线的窑尾都安装了布袋除尘器,两端的烟气温度均分别为155、85℃左右。

水泥厂的危废接收和储存过程均在密封厂房内进行,厂房采用负压操作,维持负压所抽取的烟气送回水泥窑焚烧处理,处置过程异味气体不外泄。水泥窑协同处置危废投料点示意图见图1。

1.2 试验设计

试验过程中两条水泥生产线生产负荷约为100%,主要测试工况见表1,危废主要性质见表2。

工况A:测试南方水泥厂5 000 t/d熟料产量的水泥生产线,采样期间非挥发性废物和有机类废液的日处理量分别为192、96 t,其中非挥发性废物包括农药废物、表面处理废物、焚烧飞灰、含铬废物和有色金属冶炼废物,有机类废液主要是精馏残渣。窑尾除尘器出口烟气的温度为82℃,烟气流速为15.3 m/s,对应的标干烟气量为 $6.94 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

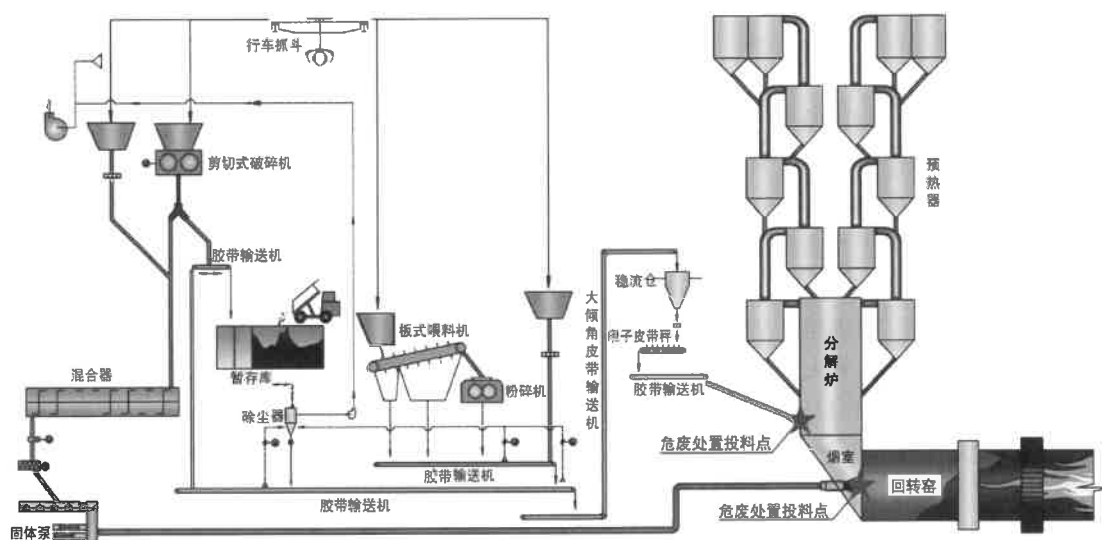


图1 水泥窑协同处置危废投料点示意图

Fig.1 The diagram of the hazardous waste feeding points in the cement kiln

表 1 水泥窑协同处置危废试验工况

Table 1 The experimental conditions on the cement kilns when co-processing of hazardous waste

工况	水泥厂	熟料产能 (t·d ⁻¹)	危废处置量 (t·d ⁻¹)	温度 /℃	流量 (m ³ ·h ⁻¹)	烟气流速 (m·s ⁻¹)	O ₂ (体积分数) /%
A	南方水泥厂	5 000	288	82	6.94×10 ⁵	15.3	11.3
B	兰溪水泥厂	4 000	218	129	6.60×10 ⁵	14.9	11.3
C	兰溪水泥厂	4 000	0	128	6.69×10 ⁵	14.7	11.0

表 2 危废主要性质¹⁾

Table 2 The main properties of the hazardous waste

水泥厂	种类	含水率 /%	热值 (kcal·kg ⁻¹)	二氧化硅 (质量分数)/%	全硫 (质量分数)/%	氟化物 (mg·kg ⁻¹)	氯化物 (mg·kg ⁻¹)	铜 (mg·kg ⁻¹)
南方水泥厂	农药废物	17.8	194	8.6	0.002	ND	0.96	17.200
	精馏残渣	95.4	170	ND	0.003	8.23	16.90	0.075
	表面处理废物	39.1	164	12.8	0.038	0.27	0.25	1.360
	焚烧飞灰	3.6	102	24.7	0.001	0.96	0.96	7.500
	含铬废物	13.1	228	1.7	0.080	0.23	4.48	1.900
	有色金属冶炼废物	1.9	1 455	14.5	0.089	12.40	0.91	6.060
兰溪水泥厂	含镍废物	33.8	133	11.9	0.055	0.23	0.38	3.100
	有机溶剂	33.8	2 699	1.5	0.098	0.50	1.44	0.900
	医疗废物	33.8	213	14.5	0.013	ND	0.95	0.390

注: ¹⁾ND 表示测量值低于检测限。

工况 B:测试兰溪水泥厂 4 000 t/d熟料产量的水泥生产线,采样期间水泥窑处置有机溶剂、含镍废物和医疗废物的混合废物,危废处置量为 218 t/d。窑尾除尘器出口烟气的温度为 129 ℃,烟气流速为 14.9 m/s,对应的标干烟气量为 6.60×10⁵ m³/h。

工况 C:测试兰溪水泥厂 4 000 t/d熟料产量的水泥生产线,采样期间危废处置量为 0 t/d,窑尾烟气的流量等参数与工况 B 相近。

采样位置为窑尾除尘器出口,监测项目包括烟尘,SO₂,NO_x,氟化物(尘氟和气氟),HF,HCl,汞及其化合物,铊、铬、铅、砷、铍、镉、锡、锑、铜、钴、锰、镍、钒及其化合物和二噁英。每个工况进行 2 个周期的采样,每小时采集 1 个样品,每个周期采 3 个样品,监测结果取 2 个周期平均值。二噁英采集 2 个周期,每 2 h 采集 1 个样品,每个周期采 2 个样品,测定浓度后计算二噁英的毒性当量浓度。计算各种污染物的排放因子,即每生产 1 t 熟料排放的污染物总量,评价两条水泥生产线协同处置危废时烟气中污染物的排放水平。

1.3 监测分析方法

二噁英样品采集后合并进行索氏提取^[8]。经过滤处理后的冲洗液与抽滤液合并后一起进行液液萃取。样品萃取液分别经过浓硫酸酸洗,多层硅胶柱净化和活性炭净化处理。最后使用 Agilent 6890N/Waters Auto Spec Premier™气相色谱/高分辨磁质谱联用仪进行定量分析。其他污染物监测分析方法

见表 3。

表 3 监测分析方法

Table 3 Monitoring and analysis methods

监测项目	分析方法
烟尘	固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
SO ₂	定电位电解法
NO _x	定电位电解法
氟化物	离子选择电极法
HCl	硫氰酸汞分光光度法
HF	离子选择电极法
汞及其化合物	冷原子荧光光度法
铊、铬、铅、砷、铍、镉、锡、锑、铜、钴、锰、镍、钒及其化合物	电感耦合等离子体发射光谱法

2 试验结果与讨论

2.1 协同处置危废时窑尾烟气污染物排放特性

南方水泥厂、兰溪水泥厂水泥生产线协同处置危废时窑尾烟气污染物的监测结果如表 4 所示,其中排放的烟尘分别为 11.30、4.59 mg/Nm³,低于 GB 4915—2013 规定的 30 mg/Nm³排放限值。由于水泥窑内部为碱性环境,因此酸性气体 SO₂、氟化物、HCl 和 HF 的浓度较低,其中南方水泥厂这 4 种污染物分别为 3.42、0.91、4.14、0.93 mg/Nm³,兰溪水泥厂这 4 种污染物分别为 16.50、2.86、8.04、0.99 mg/Nm³。与已有的研究相比,SO₂的监测值相对较低,这与危废的含硫量不同有关^[9]。氟氟含量是

表4 水泥窑窑尾烟气污染物监测结果
Table 4 The monitoring results of the pollutants of flue gas from cement kilns

污染物	监测结果		标准限值
	南方水泥厂	兰溪水泥厂	
烟尘/(mg·Nm ⁻³)	11.30	4.59	30
SO ₂ /(mg·Nm ⁻³)	3.42	16.50	200
氟化物/(mg·Nm ⁻³)	0.91	2.86	5
HF/(mg·Nm ⁻³)	0.93	0.99	1
HCl/(mg·Nm ⁻³)	4.14	8.04	10
NO _x /(mg·Nm ⁻³)	350	187	400
汞及其化合物/(mg·Nm ⁻³)	2.39×10 ⁻³	1.88×10 ⁻³	0.05
砷、镉、铅、锑及其化合物/(mg·Nm ⁻³)	0.026 0	0.004 1	1.0
铍、铬、锡、锑、铜、钴、锰、镍、钒及其化合物/(mg·Nm ⁻³)	0.05	0.09	0.5
二噁英/(ng TEQ·Nm ⁻³)	0.046	0.010	0.1

影响水泥生产品质的重要指标,因此水泥窑协同处置危废时需要严格控制物料的氯氟含量。由于水泥窑天然的碱性环境,在一定程度上减弱了物料中氯氟含量对 HCl、HF 和二噁英等污染物排放浓度的影响。NO_x一直都是水泥窑最主要的污染物,其中南方水泥厂排放的 NO_x 质量浓度为 350 mg/Nm³,低于 GB 4915—2013 规定的 400 mg/Nm³ 的排放限值。由于配置了低氮燃烧器/选择性非催化还原(SNCR)脱硝装置,兰溪水泥厂 NO_x 的排放质量浓度为 187 mg/Nm³。此外,两条水泥生产线排放的主要重金属均低于 GB 30485—2013 规定的排放限值。由于水泥窑具有独特的生产系统,大部分重金属最终固定在熟料中,因此物料中仅有少量的重金属随烟气扩散到大气中。

对于有机污染物二噁英,南方水泥厂、兰溪水泥厂的排放值分别为 0.046、0.010 ng TEQ/Nm³,低于 GB 30485—2013 规定的 0.1 ng TEQ/Nm³ 排放限值。YAN 等^[10]报道了华新水泥股份有限公司两座水泥窑处置含双对氯苯基三氯乙烷(DDT)时烟气中二噁英的排放情况,发现二噁英排放值为 0.001 9~0.017 1 ng TEQ/Nm³。此外,越南一座新型干法水泥窑进行协同处置含氯和含氟类杀虫剂时二噁英的排放研究,发现这两种杀虫剂的焚毁去除率分别为 99.999 997%、99.999 985% 的情况下,二噁英的排放值低于检出限^{[11]583},可见正常工况下水泥窑协同处置危废不会造成二噁英超标排放。考虑到固废处置的资源化和减量化原则,目前焚烧法仍是解决危废堆积问题的最主要途径之一,而危废焚烧炉排放的二噁英浓度明显高于水泥窑协同处置

危废的排放浓度。GAO 等^[12]监测了我国 14 座医疗废物焚烧炉烟气中二噁英的排放情况,结果发现其中 2 座焚烧炉烟气中二噁英高于 10.0 ng TEQ/Nm³,远远超过现行的危废和医疗废物焚烧大气污染物排放标准。大量研究表明,水泥窑协同处置固废前后对环境的影响基本不变,甚至会减少某些污染物的排放^{[11]585},因此水泥窑协同处置危废相比于危废焚烧炉处置危废具有二噁英减排优势。此外,窑尾烟气净化系统的运行情况是决定污染物排放水平的重要因素,因此保证净化系统的稳定运行是控制污染物低排放的必要条件。

综上可知,两条水泥生产线协同处置危废时烟气污染物的排放浓度均低于相关排放限值,并不会因为协同处置危废而造成污染物排放超标。目前,我国新型干化水泥窑技术工艺依照欧盟提出的最佳可行技术(BAT),配有四级或者五级双系列预热器和分解炉,危废进入窑内后处置温度高,停留时间长,能够实现废物的彻底燃烧和分解,从而减少污染物的排放。同时,水泥窑天然的碱性环境也有利于 SO₂ 和二噁英等污染物的减排。另外,水泥工业烧成系统和废气处理系统,具有较高的吸附、沉降和收尘处理特性,并且所有的残渣飞灰收集后回用至水泥生产系统,最终大多数的重金属和二噁英不会造成再扩散。另一方面,由于危废处置量占水泥原料比例较小(质量分数低于 4%),水泥窑协同处置危废前后对水泥品质的影响较小,水泥生产企业不需担心危废协同处置会干扰水泥的正常生产,并且废物焚烧的飞灰和残渣也可以作为熟料的一部分,同时危废还可以替代一部分燃煤,达到了节能环保的目的。

表 5 水泥窑窑尾烟气中污染物的排放量及其排放因子
Table 5 The emission concentrations and factors of the pollutants in the flue gas from cement kilns

污染物	南方水泥厂		兰溪水泥厂	
	排放量/(t·a ⁻¹)	排放因子/(g·t ⁻¹)	排放量/(t·a ⁻¹)	排放因子/(g·t ⁻¹)
烟尘	58.3	37.6	22.5	18.2
SO ₂	17.7	11.4	81.0	65.3
氟化物	4.7	3.0	4.8	11.7
HF	4.8	3.1	4.9	3.9
HCl	21.4	13.8	39.5	31.8
NO _x	1 807.2	1 165.9	918.2	740.5
汞及其化合物	1.2×10 ⁻²	8.0×10 ⁻³	9.2×10 ⁻³	7.4×10 ⁻³
铊、镉、铅、砷及其化合物	1.3×10 ⁻¹	8.7×10 ⁻²	2.0×10 ⁻²	1.6×10 ⁻²
铍、铬、锡、锑、铜、钴、锰、镍、钒及其化合物	2.8×10 ⁻¹	1.8×10 ⁻¹	4.5×10 ⁻¹	3.6×10 ⁻¹

表 6 水泥窑窑尾烟气中二噁英的排放量及其排放因子
Table 6 The emission concentrations and factors of dioxins in the flue gas from cement kilns

污染物	南方水泥厂		兰溪水泥厂	
	排放量/(mg TEQ·a ⁻¹)	排放因子/(ng TEQ·t ⁻¹)	排放量/(mg TEQ·a ⁻¹)	排放因子/(ng TEQ·t ⁻¹)
二噁英	240	150	50	40

2.2 协同处置危废时窑尾烟气污染物排放因子分析

按照全年运行 310 d, 每天 24 h 计算, 窑尾烟气中污染物的排放量及其排放因子如表 5 所示, 二噁英的排放量及其排放因子如表 6 所示。其中南方水泥厂和兰溪水泥厂烟尘排放量分别为 58.3、22.5 t/a, 对应的排放因子为 37.6、18.2 g/t, 兰溪水泥厂烟气净化系统的除尘效果较好。南方水泥厂和兰溪水泥厂 SO₂ 的排放量分别为 17.7、81.0 t/a, 对应的排放因子为 11.4、65.3 g/t。排放的 NO_x 总量相比于其他污染物偏高, 南方水泥厂和兰溪水泥厂的 NO_x 排放量分别为 1 807.2、918.2 t/a, 对应的排放因子为 1 165.9、740.5 g/t。此外, 两者 HF 和汞及其他化合物的排放因子大体相当。2007 年我国第一次污染源普查新型干法水泥窑常规污染物的排放情况时发现, 烟尘的排放因子为 0.10~0.15 kg/t, SO₂ 的排放因子为 0.3~0.5 kg/t, NO_x 的排放因子为 1.5~1.8 kg/t, HF 的排放因子为 0.003 5~0.004 8 kg/t^[13]。与此相比, 南方水泥厂和兰溪水泥厂烟尘、SO₂、NO_x 和 HF 的排放因子低于新型干法水泥窑污染物排放的平均值, 表明两条水泥生产线尾气净化系统运行良好。对于 HCl, 南方水泥厂和兰溪水泥厂的排放量分别为 21.4、39.5 t/a, 对应的排放因子为 13.8、31.8 g/t。两者二噁英的排放因子分别为 150、40 ng TEQ/t, 兰溪水泥厂排放的二噁英总量低于南方水泥厂, 这应与烟气中烟尘浓度不同有关。另外, 两条水泥生产线二噁英的排放因子等于或低于欧洲国家水泥窑 0.15 μg TEQ/t^[14] 的

报道值, 可见我国水泥窑协同处置危废企业尾气处置设施运行良好, 污染物排放得到了较好的控制。

2.3 协同处置危废前后窑尾烟气中二噁英排放水平

兰溪水泥厂未协同处置固废时(工况 C)二噁英排放值为 0.020 ng TEQ/Nm³, 而协同处置危废后二噁英的排放值下降为 0.010 ng TEQ/Nm³。然而, KARSTENSEN^[15]对比了水泥窑协同处置危废前后烟气中二噁英的排放情况发现, 协同处置后二噁英由 0.002~0.006 ng TEQ/Nm³ 上升为 0.050 ng TEQ/Nm³, 同时, 该文献还报道了另外 750 个水泥窑协同处置危废后烟气样品的二噁英排放值为 0.004~50.000 ng TEQ/m³, 部分样品二噁英超标严重, 差异主要归结于采样期间水泥窑恶劣的运行工况和简陋的尾气净化系统。随着水泥生产技术的进步和烟气净化水平的提升, 协同处置危废对水泥窑烟气污染物的排放影响越来越小。CHEN 等^[16]对国内 5 个水泥窑二噁英排放进行了监测分析, 发现水泥窑掺烧替代燃料不会影响或者改变二噁英的排放水平, 二噁英的排放值为 0.009 3~0.090 8 ng TEQ/Nm³。因此, 在水泥窑烟气净化系统正常运行的前提下协同处置危废对二噁英的排放水平影响很小, 值得大力推广。

3 结 语

研究了两座典型的新型干法水泥窑在处置危废时烟气中各种污染物的排放特性, 同时监测了水泥窑协同处置危废前后排放二噁英的毒性当量浓度。

结果表明,水泥窑协同处置危废烟气污染物排放浓度均低于相关排放限值,并不会因为危废协同处置而造成污染物排放超标。同时,水泥窑协同处置危废后,烟气中二噁英毒性当量浓度有所下降,表明协同处置危废对水泥窑烟气中二噁英的排放水平影响较小。正常工况下,水泥窑协同处置危废时污染物排放达标,且对污染物具有一定的减排作用,值得大力推广。

参考文献:

- [1] LIN Xiaoqing, HUANG Qunxing, CHEN Tong, et al. PCDD/F and PCBz emissions during start-up and normal operation of a hazardous waste incinerator in China[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2014, 14(4): 1142-1151.
- [2] 朱雪梅, 刘建国, 黄启飞, 等. 固体废物水泥窑共处置技术应用及存在问题[J]. *中国水泥*, 2006(4): 45-49.
- [3] 张霞, 花明, 黄启飞, 等. 固体废物水泥窑共处置技术的现状及发展[J]. *再生资源研究*, 2007(4): 37-40.
- [4] 崔小爱, 吴云波. 利用水泥窑无害化协同处置生活垃圾及危险废物[J]. *污染防治技术*, 2013, 26(2): 29-31.
- [5] 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.
- [6] ZEMBA S, AMES M, GREEN L, et al. Emissions of metals and polychlorinated dibenzo(*p*) dioxins and furans (PCDD/Fs) from Portland cement manufacturing plants: inter-kiln variability and dependence on fuel-types[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(20): 4198-4205.
- [7] LI Yeqing, WANG Huanzhong, ZHANG Jiang, et al. Disposal of obsolete pesticides including DDT in a Chinese cement plant as blueprint for future environmentally sound co-processing of hazardous waste including POPs in the cement industry[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, 16: 624-627.
- [8] YAN Mi, LI Xiaodong, YANG Jie, et al. Sludge as dioxins suppressant in hospital waste incineration[J]. *Waste Management*, 2012, 32(7): 1453-1458.
- [9] 郭庆海, 聂小琴, 黄丹舟, 等. 水泥窑干化焚烧污泥烟气排放的现场监测[J]. *中国水泥*, 2015(2): 78-80.
- [10] YAN Dahai, PENG Zheng, KARSTENSEN K H, et al. Destruction of DDT wastes in two preheater/precalciner cement kilns in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 476/477: 250-257.
- [11] KARSTENSEN K H, KINH N K, THANG L B, et al. Environmentally sound destruction of obsolete pesticides in developing countries using cement kilns[J]. *Environmental Science & Policy*, 2006, 9(6).
- [12] GAO Hongcai, NI Yuwen, ZHANG Haijun, et al. Stack gas emissions of PCDD/Fs from hospital waste incinerators in China[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(5): 634-639.
- [13] 李鹏斌, 董贝. 水泥窑协同处置技术二恶英污染的防治与监测[J]. *新世纪水泥导报*, 2013, 19(5): 1-5.
- [14] ADDINK R, ESPOURTEILLE F, ALTWICKER E R. Role of inorganic chlorine in the formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans from residual carbon on incinerator[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(21): 3356-3359.
- [15] KARSTENSEN K H. Formation, release and control of dioxins in cement kilns[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(4): 543-560.
- [16] CHEN Tong, GUO Ying, LI Xiaodong, et al. Emissions behavior and distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and furans (PCDD/Fs) from cement kilns in China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(6): 4245-4253.

编辑: 胡翠娟 (收稿日期: 2016-09-30)

(上接第 739 页)

- [2] FORGACS E, CSERHATI T, OROS G. Removal of synthetic dyes from wastewaters; a review[J]. *Environment International*, 2004, 30(7): 953-971.
- [3] 王竹梅, 李月明, 夏光华, 等. TiO_2 纳米管阵列的制备及其光催化性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2009, 38(6): 1410-1415.
- [4] 占俐琳, 梁华银, 左建林. 尿素为氮源制备氮掺杂二氧化钛光催化剂[J]. *陶瓷学报*, 2013, 34(2): 201-204.
- [5] 李霞, 胡钦海, 陈菊芬, 等. 纳米 TiO_2 /硅藻土光催化降解废水中二甲苯[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(8): 3073-3078.
- [6] 周天亮, 宋绵新, 敬晓峰, 等. TiO_2 /沸石光催化性能的研究[J]. *太阳能学报*, 2006, 27(12): 1270-1275.
- [7] 姜三营, 许红亮, 李勇辉, 等. 高岭土/纳米 TiO_2 复合光催化材料制备及性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2013, 42(11): 2322-2327.
- [8] NAKASHIMA T, OHKO Y, KUBOTA Y, et al. Photocatalytic decomposition of estrogens in aquatic environment by reciprocating immersion of TiO_2 -modified polytetrafluoroethylene mesh sheets[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 160(1/2): 115-120.
- [9] GUILLARD C, DISDIER J, MONNET C, et al. Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 46(2): 319-332.
- [10] KOSITZI M, ANTONIADIS A, POULIOS I, et al. Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents[J]. *Solar Energy*, 2004, 77(5): 591-600.
- [11] OLLER I, GEMJAK W, MALDONADO M I, et al. Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 138(3): 507-517.
- [12] KOSITZI M, POULIOS I, MALATO S, et al. Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater[J]. *Water Research*, 2004, 38(5): 1147-1154.
- [13] LIU Xiangmei, HE Junhui. Hierarchically structured superhydrophilic coatings fabricated by self-assembling raspberry-like silica nanospheres[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 314(1): 341-345.
- [14] 李媛媛, 倪刚, 王嘉楠, 等. S 掺杂 TiO_2 /粉煤灰复合材料的制备及光催化性能的研究[J]. *现代化工*, 2014, 34(3): 60-63.
- [15] 聂龙辉, 黄征青, 徐洪涛, 等. Ag@AgBr 光催化剂的制备及其可见光催化降解亚甲基蓝反应性能[J]. *催化学报*, 2012, 33(7): 1209-1216.

编辑: 徐婷婷 (收稿日期: 2016-04-13)