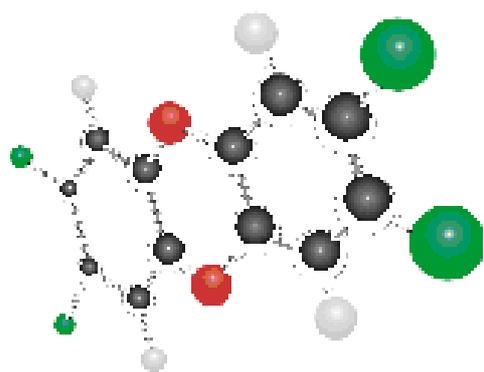




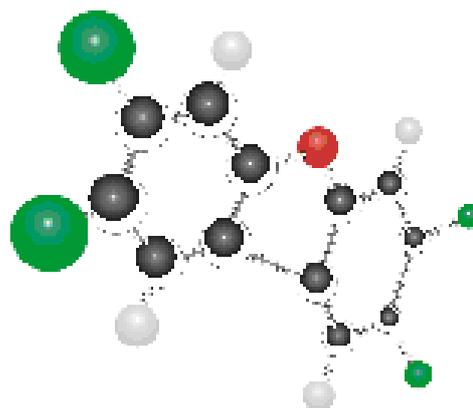
联合国
环境规划署



二噁英和呋喃排放 识别和量化标准工具包



空气
水
土地
产品
残渣



2 版 (Advanced Draft)
2005 年 12 月

由联合国环境规划署化学品处编制
瑞士，日内瓦



联合国
环境规划署



二噁英和呋喃排放 识别和量化标准工具包

2 版 (Advanced Draft)
2005 年 12 月

由联合国环境规划署化学品处编制
瑞士，日内瓦

本报告旨在帮助各国建立其国家或区域级的多氯代二苯并-对-二噁英和二苯并呋喃的排放清单。本报告中所包括的信息是从科学文献、政府报告以及互联网以及个人通信等渠道获得的。虽然所提供的信息被认为是准确的，但联合国环境规划署（UNEP）声明不对任何可能的不准确或有遗漏的情况负责。UNEP 以及任何参与编制本报告的个人都不对任何个人根据其对本报告中所含信息的理解而采取的行为所可能造成的任何伤害、损失，以及任何形式的毁坏或侵害承担责任。

本报告中所采用的名称和介绍材料并不意味着由联合国的一部分或 UNEP 就任何国家、地区、城市或其当局者的合法性，或者是就其边疆或国界的定界问题，所做出的任何观点的任何表述。文件中所表述的任何观点都不一定反映 UNEP 的观点。

本报告是在联合国环境规划署化学品处的 Heide Lore Fiedler 博士的协调下，根据斯德哥尔摩公约政府间谈判委员会第七次会议的 7/5 号决议，基于 2003 年 5 月发布的第一版以及各国政府和非政府组织的意见所作的修订。

封面图片： 2,3,7,8-四氯代二苯并-对-二噁英和四氯代二苯并呋喃的分子，由位于加拿大安大略省圭尔夫市的惠灵顿实验室提供许可

本报告是在组织间化学品无害管理方案（IOMC）的框架下编制的

组织间化学品无害管理方案（IOMC）是由 UNEP, ILO, FAO, WHO, UNIDO 和 OECD（参与机构）于 1995 年按照 1992 年联合国环境与发展大会所提出的在化学品安全领域加强合作和提高协调的建议所建立的。1998 年 1 月，UNITAR 正式作为参与机构加入了 IOMC。IOMC 的目的是促进由参与机构所采取的政策和行动间的协调，联合地或独立地，来实现与人类健康和环境有关的化学品的无害化管理。

本报告中的材料可以自由引用或复制，但是要求予以声明并在参考文献中列出文件编号。应该将一份含有引用或复制内容的出版物递送到联合国环境规划署化学品处。

本报告的影印件可以从下列渠道获得：

联合国环境规划署化学品处
国际环境馆
11-13 chemin des Anémones
CH-1219 Châtelaine (Geneva), Switzerland
电话：+41 (22) 917 8170
传真：+41 (22) 797 3460
电子邮件：chemicals@unep.ch

联合国环境规划署化学品处是 UNEP 技术、工业和经济司的一部分

联合国环境规划署化学品处

2005 年 12 月

序

《关于持久性有机污染物（POPs）的斯德哥尔摩公约》要求缔约方削减如多氯代二苯并-对-二噁英和多氯代二苯并呋喃（PCDD/PCDF）这样的非故意产生 POPs 的排放总量，其目的是持续地尽量减少并在可行的情况下达到最终消除。因此，缔约方需要识别它们 PCDD/PCDF 的排放源并对排放进行量化。为了能按不同的时间和国家进行 PCDD/PCDF 的评价，用于评估排放源的方法学应当是一致的。

工具包是较灵活的，可以被用于所有的国家。根本没有 PCDD/PCDF 数据的国家将发现工具包对于筛选工业和其它活动来对可能的 PCDD/PCDF 源和排放规模做出首次估算是很有帮助的。有实测数据的国家可以用工具包来查看和改进它们清单的覆盖面，并寻找它们自有数据和工具包中所提供的数据之间的一致性。

工具包已经通过一系列的培训会引入各国，并正被各国用于履行斯德哥尔摩公约国家实施方案的编制过程中。它也被一些国家在联合国环境规划署化学品处的帮助下进行了实际测试。

这个第二版的《二噁英和呋喃排放识别和量化标准工具包》（工具包）是对 2003 年 5 月联合国环境规划署化学品处发布的第一版的修订。这次修订是应于 2003 年 7 月召开的 POPs 政府间谈判委员会（INC）第七次会议的 INC-7/5 号决议要求所编制的。在该决议中，INC “要求秘书处……编制并发布工具包的修订版，并提交第一次缔约方大会”。这次的修订反映了各国政府和非政府组织提出的意见。

与任何的方法学一样，工具包需要不断的测试、验证和更新。欢迎工具包的使用者在遇到使用、解释和实施方面的问题，或者发现本系统似乎不能用于在其国家所发现的现实情况时，向联合国环境规划署化学品处提出咨询。

欢迎各国使用工具包并将它们的清单提交给联合国环境规划署化学品处，化学品处将对《二噁英和呋喃排放清单》（UNEP 于 1999 年 5 月发布的报告）进行更新。所收到的清单将被公开发布，可以通过 POPs 信息中心（<http://www.chem.unep.ch/pops>）来获得。UNEP 也欢迎工具包的所有用户就本产品的各个方面提供反馈意见。

日内瓦，2005 年 12 月

二噁英和呋喃排放识别和量化标准工具包

目 录

	页码
目 录	i
表格目录	v
图形目录	vii
缩写与简称	viii
执行摘要	1
1 引言	4
2 目标和局限	6
2.1 目标	6
2.2 局限	7
2.3 进一步阅读	8
3 PCDD 和 PCDF 的生成和排放	11
3.1 PCDD/PCDF 的生成	11
3.2 PCDD/PCDF 的直接排放	14
3.2.1 向空气的排放	14
3.2.2 向水的排放	14
3.2.3 向土地的排放	15
3.2.4 产品中的排放	15
3.2.5 残渣中的排放	16
3.2.6 潜在的热点	17
4 清单编制的方案	18
4.1 第 1 步：筛选矩阵：主要的源类别	19
4.2 第 2 步：子类别识别	20
4.2.1 废物焚烧子类别	20
4.2.2 铁和有色金属生产子类别	21
4.2.3 供热和发电	21
4.2.4 矿物制品生产子类别	22
4.2.5 交通运输子类别	23
4.2.6 露天燃烧过程子类别	23
4.2.7 化学品和消费品的生产和使用子类别	23
4.2.8 混杂过程子类别	24
4.2.9 处置子类别	25

4.2.10	热点子类别	25
4.3	第 3 步: 信息收集	26
4.4	第 4 步: 过程分类和源定量	27
4.4.1	过程分类	27
4.4.2	源定量	29
4.4.3	通量或活动率的确定	30
4.4.4	使用工具包的默认排放因子	30
4.4.5	使用自己的排放数据	31
4.5	第 5 步: 清单编制	31
5	清单的表达	32
5.1	临时清单的建立	32
5.2	最终报告	32
6	默认的排放因子	36
6.1	主要源类别 1——废物焚烧	36
	与附件 C 第 II 部分的关联性	37
6.1.1	城市生活垃圾焚烧	37
6.1.2	危险废物焚烧	41
6.1.3	医疗废物焚烧	43
6.1.4	轻质废物焚烧	46
6.1.5	水处理污泥焚烧	48
6.1.6	废木材及生物质材料焚烧	50
6.1.7	动物尸体的的焚毁	52
6.2	主要源类别 2 – 铁和有色金属生产	54
	与公约第 5 条、附件 C 的关联性	56
6.2.1	铁矿石烧结	57
6.2.2	焦炭生产	59
6.2.3	钢铁生产厂	61
6.2.4	金属铜生产	67
6.2.5	金属铝生产	71
6.2.6	金属铅生产	74
6.2.7	金属锌生产	76
6.2.8	黄铜和青铜生产	78
6.2.9	金属镁生产	79
6.2.10	其它的有色金属生产	82
6.2.11	破碎	83
6.2.12	电缆焚烧回收	84
6.3	主要源类别 3——供热与发电	87
	与公约第 5 条、附件 C 的关联性	87
6.3.1	化石燃料电厂	88
6.3.2	生物质燃料电厂	90
6.3.3	填埋气和沼气焚烧	92
6.3.4	家用取暖和烹调—生物质燃料	93

6.3.5	家用取暖和烹调—化石燃料	95
6.4	主要源类别 4——矿物制品生产	98
	与公约第 5 条、附件 C 的关联性	98
6.4.1	水泥生产	98
6.4.2	石灰生产	103
6.4.3	砖的生产	104
6.4.4	玻璃生产	106
6.4.5	陶瓷生产	107
6.4.6	沥青混合	107
6.4.7	油页岩生产	108
6.5	主要源类别 5——交通运输	111
	与公约第 5 条、附件 C 的关联性	111
6.5.1	4-冲程发动机	112
6.5.2	2-冲程发动机	113
6.5.3	柴油发动机	113
6.5.4	重油发动机	115
6.6	主要源类别——露天焚烧过程	116
	与公约第 5 条、附件 C 的关联性	116
6.6.1	生物质焚烧	116
6.6.2	废物焚烧和火灾	119
6.7	主要源类别 7——化学品及消费品的生产和使用	123
	与公约第 5 条、附件 C 的关联性	123
6.7.1	制浆和造纸	124
6.7.2	化学工业	131
6.7.3	石油工业	146
6.7.4	纺织品生产	148
6.7.5	皮革鞣制	150
6.8	主要源类别 8—其它来源	151
	与公约第 5 条、附件 C 的关联性	151
6.8.1	生物质干燥	151
6.8.2	火葬场	152
6.8.3	烟熏室	154
6.8.4	干洗	155
6.8.5	吸烟	156
6.9	主要源类别 9——处置/填埋	158
	与公约第 5 条、附件 C 的关联性	159
6.9.1	填埋和废弃物倾倒	159
6.9.2	污水和污水处理	160
6.9.3	污水直接排放	163
6.9.4	堆肥	164
6.9.5	废油处置（非热法）	165
6.10	主要源类别 10——热点	167

6.10.1	氯代有机物的生产场地	167
6.10.2	氯气生产场地	167
6.10.3	氯酚合成场所	167
6.10.4	氯酚的使用场所	168
6.10.5	木材加工和处理地点	168
6.10.6	填充 PCB 的变压器和电容器	168
6.10.7	源类别 1-9 中的垃圾/残渣物的倾倒	169
6.10.8	相关事故地点	169
6.10.9	底泥疏浚	170
6.10.10	高岭土或者球粘土场所	170
7	参考文献	172
8	附录 1: 所有排放因子汇编	186
9	附录 2: 调查问卷	196
10	附件: 清单的表达	212
10.1	清单的示例表格	212
10.2	用工具包编制的国家 PCDD/PCDF 清单	214
11	技术性附录	216
11.1	毒性当量因子 (TEFs)	216
11.2	大气排放中单位的使用	217
11.3	热值——用于主要源类别 3	218
11.4	液态和气态燃料的转换因子——用于主要源类别 3 和 5	222
11.5	漂白工序——用于主要源类别 7	223

表格目录

	页码
表 1: PCDD/PCDF 按子类别向空气的排放 (MoE Jordan 2003)	7
表 2: 筛选矩阵——主要源类别.....	19
表 3: 清单矩阵——主要源类别 1 的子类别.....	20
表 4: 清单矩阵——主要源类别 2 的子类别.....	21
表 5: 清单矩阵——主要源类别 3 的子类别.....	22
表 6: 清单矩阵——主要源类别 4 的子类别.....	22
表 7: 清单矩阵——主要源类别 5 的子类别.....	23
表 8: 清单矩阵——主要源类别 6 的子类别.....	23
表 9: 清单矩阵——主要源类别 7 的子类别.....	24
表 10: 清单矩阵——主要源类别 8 的子类别.....	25
表 11: 清单矩阵——主要源类别 9 的子类别.....	25
表 12: 清单矩阵——主要源类别 10 的子类别.....	26
表 13: 主要源类别 1——废物焚烧的子类别.....	37
表 14: 城市生活垃圾焚烧的排放因子.....	39
表 15: 危险废物焚烧的排放因子.....	42
表 16: 医疗废物焚烧的排放因子.....	44
表 17: 轻质废物焚烧排放因子.....	46
表 18: 水处理污泥焚烧的排放因子.....	49
表 19: 废木材以及生物质材料焚烧的排放因子.....	51
表 20: 动物尸体焚毁的排放因子.....	52
表 21: 主要源类别 2——钢铁和有色金属生产的子类别.....	56
表 22: 铁矿石烧结的排放因子.....	58
表 23: 焦炭生产的排放因子.....	60
表 24: 炼钢和铸铁的排放因子.....	64
表 25: 金属铜生产的排放因子.....	69
表 26: 金属铝生产的排放因子.....	72
表 27: 金属铅生产的排放因子.....	74
表 28: 金属锌生产的排放因子.....	76
表 29: 黄铜和青铜生产的排放因子.....	78
表 30: 金属镁生产中的排放因子.....	80
表 31: 有色金属冶炼的排放因子.....	82
表 32: 破碎过程的排放因子.....	83
表 33: 电缆焚烧回收的排放因子.....	85
表 34: 主要源类别 3——供热与发电的子类别.....	87
表 35: 使用化石燃料的热电厂的排放因子.....	89
表 36: 生物质燃料电厂的排放因子.....	91
表 37: 填埋气和沼气燃烧的排放因子.....	93
表 38: 家用取暖和烹调—生物质燃料的排放因子.....	94
表 39: 家用取暖—化石燃料的排放因子.....	96

表 40: 主要源类别 4——矿物产品生产的子类别.....	98
表 41: 水泥生产的排放因子.....	101
表 42: 石灰生产的排放因子.....	103
表 43: 砖生产的排放因子.....	105
表 44: 玻璃生产的排放因子.....	106
表 45: 沥青混合的排放因子.....	107
表 46: 油页岩生产的排放因子.....	109
表 47: 主要源类别 5——交通运输的子类别.....	111
表 48: 4-冲程发动机的排放因子 (例如: 客车)	112
表 49: 2-冲程发动机的排放因子 (<i>i.e.</i> 小型机动脚踏两用车).....	113
表 50: 柴油发动机的排放因子 (例如: 卡车)	114
表 51: 重油和废油发动机的排放因子 (例如: 轮船)	115
表 52: 主要源类别 6——露天焚烧的子类别.....	116
表 53: 生物质焚烧的排放因子.....	117
表 54: 废物焚烧和火灾的排放因子.....	120
表 55: 源类别 7——化学品及消费品生产和使用的子类别.....	123
表 56: 纸浆造纸工业排放因子: 锅炉.....	126
表 57: 废水和制浆污泥的排放因子.....	127
表 58: 纸浆造纸产品的排放因子.....	127
表 59: PCB 产品中 PCDF 的浓度	137
表 60: PCB 设备泄漏率统计	137
表 61: 氯苯中 PCDD/PCDF 的浓度(Liu <i>et al.</i> 2004).....	140
表 62: 氯苯中 PCDD/PCDF 的排放因子	140
表 63: 使用石墨电极生产氯气的排放因子.....	141
表 64: EDC/VCM/PVC 工业的排放因子	143
表 65: 废气焚烧的排放因子.....	147
表 66: 纺织工业的排放因子.....	149
表 67: 皮革工业的排放因子.....	150
表 68: 主要源类别 8——其它来源的子类别.....	151
表 69: 生物质干燥的排放因子 * 干燥后.....	152
表 70: 火葬场的排放因子.....	153
表 71: 烟熏室的排放因子.....	154
表 72: 干洗残渣的排放因子.....	155
表 73: 吸烟的排放因子.....	156
表 74: 主要源类别 9——处置的子类别.....	158
表 75: 填埋和废弃物倾倒的排放因子.....	159
表 76: 污水厂污泥的排放因子.....	162
表 77: 污水直接排放的排放因子.....	163
表 78: 堆肥的排放因子.....	164
表 79: PCB 的排放因子	169
表 80: 类别 1——废物焚烧的排放因子.....	187
表 81: 类别 2——铁和有色金属生产的排放因子.....	188
表 82: 类别 3——发电和供热的排放因子.....	190
表 83: 类别 4——矿物制品生产的排放因子.....	190

表 84: 类别 5——交通运输的排放因子.....	191
表 85: 类别 6——露天燃烧过程的排放因子.....	191
表 86: 类别 7——化学品和消费品生产的排放因子.....	192
表 87: 类别 8——混杂过程的排放因子.....	193
表 88: 类别 9——处置/填埋的排放因子.....	193
表 89: 类别 10——热点识别的排放因子.....	194
表 90: EXCEL 工作簿示例, 显示了类别 6 排放到空气、水、土地、产品和残渣中的 排放量所涉及的输入和输出数据 (引自 SEAM 2003)	212
表 91: 国家 PCDD/PCDF 排放清单实例 (巴拉圭, 引自 SEAM 2003)	213
表 92: 采用工具包编制的 PCDD/PCDF 排放清单.....	214
表 93: 毒性当量因子 (TEF) ——两种最常用方案的比较	216
表 94: 煤炭的热值.....	218
表 95: 焦炭的热值.....	218
表 96: 油的热值.....	219
表 97: 气体的热值.....	219
表 98: 木头的热值.....	219
表 99: 生物质的热值.....	220
表 100: 能量和功率单位的相关性节选.....	220
表 101: 类别 3 的转换因子和能量当量节选.....	220
表 102: 漂白工序中用的代号.....	223

图形目录

	页码
图 1: PCDD/PCDF 的“生命周期”	13
图 2: 推荐的五步法用工具包建立国家 PCDD/PCDF 排放清单的方法.....	19

缩写与简称

2,4,5-T	2,4,5-三氯苯氧乙酸
°C	摄氏度
a	年（每年），365 天
ADt	吨风干（浆）
APC(S)	空气污染控制（系统）
BAT	最佳可行技术
BF	鼓风机
BOF	氧气顶吹转炉
BOS	碱性氧气转炉钢
C	用分子氯分散溶解于水的加氯漂白工段（制浆造纸生产）
CCMS	现代社会挑战委员会
CF	冲天炉
CNP	2,4,6-三氯苯基-4'-硝基苯基醚（草枯醚）
COCHILCO	智利铜业委员会
CORIN 大气	大气排放物核心清单
CTMP	化学-热磨机械浆
D	使用二氧化氯（ClO ₂ ）的水溶液的二氧化氯漂白段（制浆造纸生产的一部分）
DCB	二氯苯
DL	检测限
d.m.	干物质
E	使用氢氧化钠（NaOH）的碱抽提漂白段
EAF	电弧炉
ECF	无元素氯（漂白）
ECVM	欧洲乙烯基制造商委员会
EDC	1,2-二氯乙烷
EMEP	欧洲空气污染物长距离转移监测评估合作计划
EPA	环境保护署
ESP	静电除尘器
EU	欧盟（截止 2004 年 4 月 30 日有 15 个成员国：澳大利亚、比利时、丹麦、芬兰、法国、德国、希腊、爱尔兰、意大利、卢森堡、荷兰、葡萄牙、西班牙、瑞典、英国）
GEF	全球环境基金
h	小时
H ₂ SO ₄	硫酸（在有色金属生产的硫酸厂文本部分）

ha	公顷
HW	危险废物
I-TEF	国际毒性当量因子
I-TEQ	国际毒性当量
IF	感应炉
IPCS	(世界卫生组织) 国际化学品安全规划署
IPPC	(欧盟) 综合污染防治委员会
ISO	国际标准化组织
K	(度) 开尔文
kPa	千帕 (= 1000 帕斯卡)
L	升
LPG	液化石油气
LOI	灼烧损失 (一种残留碳量的测度)
LOQ	定量限
LS	钢水
m	米
m ³	立方米 (典型地是在操作条件下, 而没有进行标准化, 例如按温度、压力、湿度等)
Mg	镁 但是也参见: megagram (在“单位”中)
MSW	城市固体废物
NA	不适用 (不是一个相关的排放介质)
NaOH	氢氧化钠
Na ₂ S	硫化钠
NATO	北大西洋公约组织
NCASI	空气和河流改善 (造纸工业) 全国委员会
N-TEQ	按 Nordic 法的毒性当量 (通常在北欧国家使用)
ND	未测定/无数据 (换句话说: 目前, 尚没有测定)
NFR	报告术语表
NIP	国家实施方案 (按《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》)
Nm ³	标立方米; 气体在一个大气压 (1,013 mbar) 和 273.15 K (0°C) 下的体积
<i>o</i>	邻
O	氧漂白段 (制浆造纸生产)
OECD	经济合作与发展组织
OSPAR	保护东北大西洋海洋环境委员会
<i>p</i>	对

PARCOM	巴黎-奥斯陆委员会
PCB	多氯联苯
PCDD	多氯联苯并-对-二噁英
PCDF	多氯联苯并呋喃
PCP	五氯酚
PCP-Na	五氯酚钠
POPs	持久性有机污染物
PRTR	污染物排放与转移登记
PTS	持久性有毒物质
PVC	聚氯乙烯
RDF	垃圾衍生燃料
rpm	转数/分钟
SCR	选择催化还原/反应
SI	国际单位制
SNAP	空气污染精选术语表
t	吨（公制）
TCB	三氯苯
TCF	全无氯（漂白）
TEF	毒性当量因子
TEQ	毒性当量 注意：出于工具包的目的，浓度或排放因子是以 I-TEQ 或是 N-TEQ 或是 WHO-TEQ 报道的都没有差别（仅对于 PCDD/PCDF）
TMP	热磨泵
TRI	有毒物质排放清单
UNCED	联合国环境和发展大会
UNDP	联合国开发署
UNECE	联合国欧洲经济委员会
UNEP	联合国环境规划署
UNIDO	联合国工业发展组织
URL	统一资源定位（文件和其它资源在万维网上的统一地址）
UV	紫外
VCM	氯乙烯单体
VSK	立窑
WEC	世界能源理事会
WHO	世界卫生组织

国际单位制 (SI) 单位

g	克	10^0 g	
kg	千克	10^3 g	
t	吨	10^6 g (1,000 kg)	也写作: Mg 兆克 (一百万克)
kt	千吨	1,000 t	
g	克	10^0 g	
mg	毫克	10^{-3} g	
μ g	微克	10^{-6} g	
ng	纳克	10^{-9} g	
pg	皮克	10^{-12} g	
kJ	千焦	10^3 Joule	
MJ	兆焦	10^6 Joule	
GJ	Gigajoule	10^9 Joule	
TJ	Terajoule	10^{12} Joule	
MW	兆瓦		
MWh	兆瓦时		
Pa	帕斯卡		
kPa	千帕	10^3 帕	

非国际单位制 (SI) 单位

加仑	1 gal	= 0.1337 ft ³	= 0.0038 m ³
磅	1 lb.	= 0.4536 kg	
英寸	1 in	= 2.54 cm	= 0.0254 m

执行摘要

本工具包是一种方法学，用来帮助各国来制订他们的清单以估算其 PCDD/PCDF 的排放，并引导它们完成对这些清单的改进和完善。工具包的目标是通过提供示例并检查分类用的参数来对各国的清单编制者以技术和清单编制过程方面的指引。工具包也强调了 PCDD/PCDF 排放入环境或其它介质中的途径。最后，工具包按照强度和行业整体考虑对排放进行了表征。

在世界范围内只有一些国家的清单报道了氯代二苯并-对-二噁英和多氯二苯并呋喃 (PCDD/PCDF) 的排放。联合国环境规划署化学品处 (UNEP Chemicals) 在 1999 年时只发现了 15 个国家，几乎所有都是来自于北半球的发达国家。

《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》，一个全球性的具有法律约束力的公约要求缔约方最小化或者，在可能的情况下消除 PCDD/PCDF 的排放。因此，非故意产生 POPs 的源必须量化，用于评价源的方法学必须一致以跟踪或监测二噁英排放量随时间以及国与国之间差别的情况。

早期的 PCDD/PCDF 清单对于这些目的来说是不尽如人意的。大多数都是不完整的、过时的或者是缺少统一的结构。没有提出可能 PCDD/PCDF 重点源的清单，可能是由于国家信息不充分、误以为有些源是不重要的，或者忽视有效控制的需要。进一步地，只有一些清单提出了向大气以外的排放情况。

为了在各国识别排放源和估算二噁英及呋喃排放时提供帮助，联合国环境署化学品处已经开发了一个“二噁英和呋喃排放识别和定量标准工具包”。联合国环境署化学品处正在培训各国如何使用工具包以作为其能力建设项目的一部分。

“工具包”是使用那些已经编制清单的国家所积累的经验来汇总的。它是设计来用作一种简单而标准化的方法学，附带有数据库以便使相互一致的国家地区的 PCDD/PCDF 清单的编制成为可能。默认的排放因子已经制订出来，并已经包含在工具包中，以供那些对它们的源没有自己的 PCDD/PCDF 监测数据的国家使用。但是，这个工具包对于那些有自己的监测数据而想使用他们自己排放因子的国家也是适用的。

清单的编制应当是连贯的、时间和资源有效的、以及足够精确的，以可靠地识别主要的源和关键的数据缺陷。应用工具包和编制清单时不必要进行测试。这个过程也是设计为可修改的。当新的测试数据出现时排放因子和过程描述数据库可能被修改和改进，新的数字可能被用来改进整个清单。

这个“工具包”的关键要素有：

- 一种有效的方法学，用来识别一个国家内向空气、水、土地以及随产品、残渣等排放 PCDD 和 PCDF 的相关工业和非工业过程，对这些进行筛选以识别出最重要的。
- 关于收集相关过程信息的指南，这能够使过程的分类被归结到具有相似排放的类别中。

- 一个详细的排放因子数据库，它提供了合适的默认值，可以用于过程所属类别的代表性的情况。这个数据库将来当有新的数据可用时将进行更新。
- 对于使用默认的排放因子和国家特有数据来编制和表达清单的指南，这样所获得的清单将是具有可比性的。

PCDD/PCDF 排放的信息与下列总的来说五个 PCDD/PCDF 排放或迁移入的相和/或介质有关：空气、水、土地、残渣、和产品。作为一个全面的方法，从特定源或活动的所有 PCDD/PCDF 排放都必须考虑（虽然这并不是说向所有相中的排放都具有相同的影响）。

基本的原理是收集描述过程量的“活动统计数字”（例如：每年生产产品的吨数）和描述单位活动向各个介质的 PCDD/PCDF 排放的“排放因子”（例如： $\mu\text{g I-TEQ/ton}$ ）。将这两个数字相乘得到年排放量。按照图 2（第 22 页上）中的五步来应用框架和得到清单。筛选矩阵（表 2，第 22 页）显示了十个主要的源类别，包括工业和非工业源，以及库存和污染场地。对于每一个主类别，有一个子类别列表来指明详细的过程活动。在每个过程类型中，提供了关键的参数或过程特性。这样，有数据的情况下就可以得出向所有介质的排放。相对易得到的工厂及工艺信息、或者通过利用调查问卷来获得的更为详细的信息，都可以用来恰当地、方便地从数据库中选择一个合适的排放因子。

在国家内开展收集工艺方面的详细信息的过程将根据形势而调整。在许多情况下，中央的统计数字就足够了。有一些可能需要逐厂进行问卷调查，这方面提供有例子。一旦获得活动统计数字，可以对整个活动使用最高和最低的排放因子来进行估计。这样的信息能够有助于为更为详细的数据收集设置优先性。

工具包也提供了对结果表达的指南，旨在使清单更加清晰、连贯和具有可比性。当活动统计数字和排放因子有更新和改进时，结果也可以进行更新和改进。当有测定数据或者有全国的估算值时，工具包的设计是允许它们与从默认排放因子得出的估算值并存的。可以看出，有数据缺失、不确定性，以及某个国家的工艺与基于国际文献所得到的排放因子之间存在的差异。

最终的国家清单将清楚地显示，所有可能的源都已被提出，即使是在该国不存在或者不重要的活动。对于一个国家各个排放源，当数据充分时将得到向所有介质排放的估算值，当数据不完整时则得到一个可能量级的指示。其它的信息，如工艺升级或即将开展的工厂关闭等计划，也可能包括在内。综合在一起，这种方法将有助于结果的解释以及未来行动的优先考虑。

1 引言

二噁英和呋喃，更准确地说是多氯联苯并-对-二噁英（PCDD）和多氯联苯并呋喃（PCDF）是《关于持久性有机污染物（POPs）的斯德哥尔摩公约》所涉及的 12 种持久性有机物（POPs）中的两种，与多氯联苯（PCB）和六氯苯（HCB）一起被列在《关于 POPs 的斯德哥尔摩公约》的附件 C 中；它们是非故意产生的，通常称为“副产物”。列在附件 C 中的所有 POPs 都要求“持续最小化，并在可能的情况下，最终消除”（斯德哥尔摩公约，2001）。公约第 5 条第（a）段要求制订并实施一项行动计划以“识别、表征和提出附件 C 中所列化学物质的排放”，第（i）小段详细说明了行动计划应当包括“编制和保持源清单和排放量估算值”。

1995 年 5 月于内罗毕通过的联合国环境署（UNEP）理事会 18/32 号决议直接提出要采取国际行动以削减和消除 POPs 的排放和释放。

在 1997 年 2 月 7 日的 19/13C 号决议中，理事会要求 UNEP 编制并共享下列主题的信息：POPs 替代品、PCBs 清单和可用销毁能力、PCDD/PCDF 的源及管理策略。按照这些要求，UNEP 召开了许多的区域和次区域意识加强研讨会，向各国通报 POPs 以及斯德哥尔摩公约。这些研讨会的参会者一个经常的要求是在评估他们国内和/或地区 PCDD 和 PCDF 排放情况时提供帮助。参会者表达了对于这些在许多过程中作为副产品非故意形成的化合物的可能影响的关心。

1999 年，UNEP 化学品处对当时已有的国家 PCDD/PCDF 清单进行了评估（UNEP 1999）。不幸的是，这些清单不是以可比的方式来编制的。没有特意建立的源列表（新的源仍在被发现，在不同的国家里主要的源也不同），随着新的信息和技术的变化，源强可能会变化。由于信息不充分，一些清单没有涉及 PCDD/PCDF 潜在的重要源，这可能会导致无根据的结论说这些源是不重要的。1999 年开始一直到 2000 年，UNEP 化学品处实施了一个能力建设项目，举行培训会来帮助各国为 POPs 公约做好准备。2001 年 1 月，UNEP 化学品处在 IOMC（合理管理化学品的机构间项目）的框架下，发布了“识别和量化二噁英和呋喃排放标准工具包”的草案。它已被译为西班牙文、法文和俄文。接着，UNEP 和其它机构已经启动了一些项目来对工具包进行实地试验，有一些二噁英和呋喃的排放清单已经利用工具包编制完成。

2002 年 6 月，斯德哥尔摩公约第六次政府间谈判委员会（INC）在 6/4 号决议中：

1. 注意到联合国环境署的“二噁英和呋喃排放识别和量化标准工具包”（工具包）对于开发一个评估《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》附件 C 中所列化学物质当前的和计划的排放情况的临时指南提供了一个基础。
2. 注意到接下来可能也适于对工具包进行升级以包含其它化学物质、排放因子、详细的水平及其它要素以提高其适用性。
3. 邀请政府和其它机构在 2002 年 12 月 31 日前向秘书处提出关于如何升级和扩展工具包意见。

4. 要求秘书处考虑所收到的意见以及工具包在一些国家实地试验所得到的经验，来开发工具包的一个扩展版，以供下一次的政府是谈判委员会考虑。

截止 2003 年 5 月所收到的来自政府和非政府组织的意见、工具包的应用经验，尤其是在亚洲和拉丁美洲的应用经验、以及在泰国开展的一个采样和分析项目的结果都被整合到了第一版中，它是在 2003 年 5 月出版的，并已被译为所有六种联合国语言。

2003 年 7 月，第七次政府间谈判委员会“要求秘书处……准备并提出一个工具包的修订版以备提交第一次缔约方大会”。这个工具包的第二版考虑到了所受到的来自政府和非政府组织的意见和其它信息、以及由 UNEP 研讨会的参会者所提供的信息，或者是在出版文献中找到的信息。最终地，在工具包内容和由 BAT/BEP 专家委员会所编制的《最佳可行技术指南草案及最佳环境实践临时指南》（SC BAT/BEP 2004）之间进行了相互的信息交换和协调。

需要注意的是工具包的第二版仅仅涉及多氯代二苯并-对-二噁英和多氯代二苯并呋喃的排放。它没有涵盖斯德哥尔摩公约附件 C 中所列的其它两种非故意产生 POPs 的源和排放，即副产品类的多氯联苯（PCB）和六氯苯（HCB）。

工具包的设计是至少涵盖斯德哥尔摩公约附件 C 第 II 部分和第 III 部分中所列出的所有源类别，它们已知会排放 PCDD/PCDF。一旦发现有其它重要的源，它们将在今后的修订中被反映进去。工具包能够用于没有监测数据的情形，或者是已经有国家监测数据和排放因子的情形。

工具包的主要目标是：

- 全面、易读、易理解和应用；
- 不仅在逻辑上而且在实效上都能达到目的；
- 基于合理而实用的方式来对类别和排放因子进行分组和表达；
- 使建立国际上具有可比性的清单成为可能。

2 目标和局限

2.1 目标

本工具包是一种方法学，用来帮助各国来制订他们的清单以估算其 PCDD/PCDF 的排放，并引导它们完成对这些清单的改进和完善。工具包的目标是通过提供示例并检查分类用的参数来对各国的清单编制者以技术和清单编制过程方面的指引。工具包也强调了 PCDD/PCDF 排放入环境或其它介质中的途径。最后，工具包是足够稳健的，它按照强度和行业整体考虑对排放进行了表征。

尽管已经建立有用于评估对于单一环境介质影响的其它国际方法，工具包旨在为 PCDD/PCDF 排放到所有介质（空气、水、土地、产品和残渣）提供一种方法学以及相关的排放因子。“工具包”的设计是生成一种简单的、标准的方法学以及伴随的数据库，使编制一致的国家性和区域性的 PCDD/PCDF 清单成为可能。它包括了一个 UNEP 推荐的流程来有效地编制 PCDD/PCDF 的源和排放清单。只有具有可比性的 PCDD/PCDF 的源集合能够给出一个清晰的关于排放量规模的全球图像，这是对控制或削减排放进行行动优先性设定的一个步骤。国际可比性是本方法的目标。

清单的编制应当是资源有效的（即：不需要消耗太多时间来编制），并且虽然准确以可靠地识别出主要的源和关键的数据缺口。清单应当以标准的表格来进行表达。应用工具包来得到清单时不必要进行排放源的测试。

工具包也被设计为是可以修改的。排放因子数据库可以应新的排放数据或改进工艺的出现而进行修改或改进。它是一个筛子，而不是一个无遗漏的登记册，是设计来确保有效识别出大多数的重要源。速度和易用性被认为对于工具包的使用者来说比不可能实现的 100%准确的目标更具意义。

它包括了：

- 一种有效的方法学，用来识别排放 PCDD 和 PCDF 的相关工业和非工业过程，按重要性对这些过程进行筛选，并识别出最重要的。
- 关于收集相关过程信息的指南，以便将过程归到具有相似排放的类别中。
- 一个详细的、动态的排放因子数据库，它提供了对过程类别具有代表性的合适的默认值。
- 对于使用默认的排放因子和国家特有数据来编制和表达清单的指南，这样所获得的清单将是具有可比性的。数据的表达将允许存在数据缺口，当不能得到准确的分类时可以表示为排放的范围。

工具包是设计为对所有国家都适用的。它能够吸纳国家特定的数据来补充默认的排放因子。不同国家将根据可用的资源以及对源的本国优先性来对行业进行不同的调

查。将来某个时候有进一步的信息或者可用资源时对特定的源开展另外的工作也是合适的。同时使用默认值和当地实测数据将有助于完善和改进工具包以用于其它国家。

工具包结果可以作为识别具有特别重要性的 PCDD/PCDF 源、在各源这间设置优先性的一个出发点，这是缔约方为了履行公约义务首先必须提出来的。工具包产生的数值结果和这些关于 PCDD/PCDF 排放的定量估计可以用于优先性设定。这样的优先性设定的出发点可以是如表 1 所示的子类别列表。该表格显示了某国家清单从具有最大排放（向空气）的子类别开始列出的六种子类别的排序。在右边的栏中，各子类别占向空气的总排放的比例已经计算出来，并以占向空气的总的全国排放量的百分比来表示。这个例子中的结果表明在该国清单中占主要地位的是一个来源（子类别 6b1，即填埋场燃烧）。该国的第二大源是医疗废物焚烧。与这两个源相比，所有其它的源都为次要的。从应用工具包所得到的信息可以作为行动计划、以及识别并应用 BAT 和 BEP 来削减这些优先源排放的一个最初指南。

表 1: PCDD/PCDF 按子类别向空气的排放 (MoE Jordan 2003)

子类别	向空气的排放 (g TEQ/a)	%
填埋场燃烧	49.5	77
医疗废物焚烧	8.77	14
4 冲程含铅汽油机动车运输	2.16	3.4
火灾 (家庭、工厂)	0.922	1.4
动物尸体燃烧	0.593	0.9
未加控制的家庭垃圾燃烧	0.470	0.7

2.2 局限

大多数已有的清单都是工业化和发达国家的。有一份综述 (UNEP 1999) 识别了 15 份这样的清单；然而，它们不是按统一方式进行编制的，也不是对相同的基准年进行报道的。从那时起，又有一些其它家的清单发布了 (Fiedler 2003 及其参考文献)。

有些案例仅对过程的子集来估算排放 (例如：仅对工业过程)。有些则从文献中提取排放因子来补充当地的排放测量，但是事实上所有的都是反映的来自发达国家的排放因子。相对而言，对于发展程度较低的国家里的工艺和技术、对于当地制造的设备例如燃烧器和地区特有的原料或进料知之甚少。

清单可以提供向每个环境介质、向产品和残渣的排放的量级的有价值信息。它只能提供突出造成可能影响的源，但是它不能提供这些排放对于人类和生态系统暴露的相对影响的准确指导，因为 PCDD 和 PCDF 的归趋从一个排放源到另一个都有很大的差异。

有些国家已按本国法规或其它公约的要求编制了排放或释放清单。但是，必须注意的是这些可能是基于斯德哥尔摩公约以外的需求来收集信息的。例如是根据 UNECE 的关于 POPs 的奥胡斯议定书中的 SNAP/CORIN 大气或者 NFR 法规这样的工业法规来分组。由于这样的组织方式与斯德哥尔摩公约目标以及该公约下的排放清单之间存在

差异，因此工具包没有遵循这些分组。斯德哥尔摩公约涉及的是来自人为来源并且能够全球传播的有机副产物的排放。

编制清单的过程是复杂的，涉及许多的利益相关方。为了推动工具包的使用，促使各国识别 PCDD/PCDF 的源并建立它们初步的二噁英和呋喃排放清单，UNEP 已经在次区域层次上组织了培训会。UNEP 也提供其它有关的信息，并在各国实施其《关于 POPs 的斯德哥尔摩公约》国家实施方案（NIPs）时与 GEF 执行机构（UNDP、UNIDO、世界银行）等合作。工具包希望能够快速识别出主要的 PCDD/PCDF 源，这样可以提供关于排放和他们源过程或活动规模的总览。进而，所得到的 PCDD/PCDF 清单将帮助各国致力于对他们的 PCDD/PCDF 进行优先性分析并采取行动以最小化 PCDD/PCDF 的排放。排放清单也有助于指明二噁英和呋喃对于一个国家的国家实施方案的相对重要性。

虽然实测浓度大多数都是来自于发达国家的情况，较新的数据对应的是现代的工艺和技术，本工具包中展示的排放因子考虑了不太先进的、控制不太好的工艺情形，以及较老的、较简易的技术等。

OECD 国家早期进行 PCDD/PCDF 测定的经验在被考虑用来结果外推以“建立”很少或没有控施措施的工厂、工艺和活动的排放因子。排放因子的这些类别——典型地在每个子类别别中的第 1 类和第 2 类排放因子——可能对发展中国家小型的、简陋的工厂进行估算时是适用的。来自一个在泰国开展的 UNEP/GTZ/PCD 联合采样与分析项目的结果表明在发展中国家存在最先进的技术，因此也可以使用较低的排放因子（UNEP 2001）。

虽然工具包中已包括了许多的 PCDD/PCDF 源类别，但也存在另外的可能生成和排放 PCDD/PCDF 的过程或者活动，或者在个别的例子中已检测到 PCDD/PCDF。经常地，这样的活动可以被列出的子类别别中的某一项所涵盖。举个例子，轮胎燃烧，按当前的假面具设可以包括在露废物燃烧或者归结为象房屋烧毁那样的类别。鉴于这种偶然火灾的频率，并与废物的开放式焚烧相比很小，在露天焚烧类别的总排放量可能不会发生改变。

2.3 进一步阅读

本工具包是用于按《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》第 5 条第 (a) 段的要求编制多氯代二苯并-对-二噁英（PCDD）和多氯代二苯并呋喃（PCDF）的排放清单的。它旨在通过识别两类非故意产生 POPs 的源并对排放定量，来涵盖所有来自工业和家庭活动的排放介质（空气、水、土壤、产品、残渣）。其它化学物质相关的公约典型地涉及到了更多的化学品，但是在范围上较为有限，只提及一种排放介质或者针对特定的工业介质。虽然范围和覆盖面有差异，在其它地方应用的方法学相关的文件中可以找到许多的信息和专业知识。这些也可以在用工具包时参考进一步阅读和应用。下面给出一些全球、区域或国家活动以及各自的网页：

- 在 1979 年 UNECE 关于长距离越境空气污染物（LRTAP）公约下签订的 UNECE 关于持久性有机污染物的奥胡斯议定书（1998）：该公约是为了改善空气污染。已经制订了 EMEP/CORIN 大气排放清单指导手册作为大气清单方法的指南。

议定书网址: http://www.unece.org/env/lrtap/pops_h1.htm

EMEP 网址: <http://www.EMEP.int>

指导手册网址: http://reports.eea.eu.int/EMEPCORIN_大气3/en

- 有害物质的统一定量和报告流程 (HARP-HAZ): 向 2002 年卑尔根市举行的第 5 届北海大会定量报告有害物质的报告格式是基于 HARP-HAZ 的模板的。有害物质的统一定量和报告流程 (HARP-HAZ) 是由挪威和其它北海国家为了得到目标有害物质集合更加透明、可靠和可比的报告而制订的。HARP-HAZ 包括了一个单独的关于二噁英释放/排放/损失进行定量和报告的指南文件, 在下面网址可以得到:
网址: <http://www.sft.no/english/harphaz/>
- 污染排放和转移登记 (PRTR): 它们将根据联合国环境与发展大会 (UNCED) 通过的《21 世纪议程》第 19 章的建议来建立。政府和相关的工业合作国际机构应当 [另外地] “改善关于有毒化学品的数据基础和信息系统, 例如排放清单计划……” 下面的网站含有关于有毒化学品的有用信息, 例如排放清单计划, 同时也提供了其它含有 PRTR 数据的网站的链接。
信息交换所的网址: <http://www.chem.unep.ch/prtr/Default.htm>
- IPPC 指令——欧盟的综合污染防治: 这个指令是关于全欧盟范围内各种点源污染最小化的。所有被指令附件所涉及的设施都要求得到欧盟成员国当局的授权 (许可)。这个许可必须是基于最佳可行技术 (BAT) 概念的。已经确定决策者以及公众普遍需要更多关于 IPPC 的信息。指令提供了建立欧洲污染排放登记 (EPER) 以通报不同的设施会造成污染的量。
IPPC 指令的网址: <http://europa.eu.int/comm/environment/ippc/>
BAT 文件的网址: <http://eippcb.jrc.es/>
EPER 的网址: <http://europa.eu.int/comm/environment/ippc/eper/index.htm>
- OSPAR 海洋环境保护委员会: 委员会将制定计划和措施以识别、设置优先性、监测和控制 (即预防和/或减少和/或消除) 达到或者能到达北大西洋的有害物质的排放、释放和损失。
网址: <http://www.ospar.org/eng/html/welcome.html>
- 波罗的海环境保护委员会 (赫尔辛基委员会——HELCOM): 这个委员会的工作是通过成员国政府间合作来保护波罗的海的海洋环境免受所有污染源的危害。
网址: <http://www.helcom.fi/helcom.html>
- 澳大利亚的国家污染清单 (NPI): 澳大利亚已建立了一个数据库, 对全国工业设施和分散污染源的排放都作了估算。
网址: <http://www.npi.gov.au/>

关于 PCDD/PCDF 清单的进一步参考, 可以在国际文献 (例如 Fiedler 2003)、UNEP 化学品处的报告 (1999)、区域组织例如欧洲委员会的网页 (EC - <http://europa.eu.int/comm/environment/dioxin/>)、经济合作委员会的网页 (CEC - <http://www.cec.org/home/>) 及其它国家政府和机构的网页上找到信息。

3 PCDD 和 PCDF 的生成和排放

3.1 PCDD/PCDF 的生成

PCDD/PCDF 是在一些特定的过程和活动中作为非故意产生的副产物而生成的，例如那些列在斯德哥尔摩公约附件 C 中的过程和活动。除了作为制造或处置过程的非故意产生的副产物生成，PCDD/PCDF 也以原料中的杂质形式被引入工艺中。因此，PCDD/PCDF 即使在那些想起来不会生成 PCDD/PCDF 的过程中也可能存在。PCDD/PCDF 的生成途径可以广义地分为两类：(a) 热过程中生成，和 (b) 在工业化学过程（要获得更多详情，参阅 SC BAT/BEP 2004, UNEP 2003a, NATO/CCMS 1992a, Hutzinger and Fiedler 1988）。

(a) 热过程中 PCDD/PCDF 的生成

当碳、氧、氢和氯处于 200 °C ~ 650 °C 的温度区间的燃烧过程中会生成痕量的 PCDD/PCDFs。主要通过两种机制来生成：

1. 所谓的“从头合成 (*de novo synthesis*)”，其中 PCDD/PCDF 是由与最终产物 (PCDD/PCDF) 基本上不具相似性的非抽出型碳 (C) 所生成的；还有。
2. 通过芳基结构从不完全的芳基氧化作用或者羰基碎片的成环作用的前驱物生成/反应。

与 PCDD/PCDF 合成相关的机制可以是均相的（分子完全在气相中或完全在固相中反应）或非均相的（反应在气相分子和表面之间发生）。

当在足够高的温度、足够长的停留时间 以及燃烧区混合的情况下进行焚烧，PCDD/PCDF 也会被破坏。良好的燃烧实践包括“3T”的存在——温度、湍流和停留时间。燃烧区后的急冷装置对于燃烧区之后防止 PCDD/PCDF 的再形成是必要的。

已知影响热过程中 PCDD/PCDF 生成的因素包括 (SC BAT/BEP 2004)：

技术： PCDD/PCDF 的生成会在条件较差的燃烧过程或者管理不善的后燃烧室以及空气污染控制装置中发生。燃烧技术有从非常简陋和非常差的，例如露天焚烧，到非常复杂的和极大改善的，例如使用最佳可行技术的焚烧；

温度： PCDD 在后燃烧区或空气污染控制装置中的生成据报道温度区间为 200 °C ~650 °C，最易生成的范围通常认为是 200 °C ~450 °C，生成最多的是在约 300°C；

金属： 铜、铁、锌、铝、铬和锰，它们已知会催化 PCDD/PCDF 的生成；

硫和氮： 含硫和含氮的化合物会抑制 PCDD/PCDF 的生成，但是可能会引起其它副产物的生成；

氯： 氯总是以有机、无机或者元素态存在。飞灰中氯的存在、或者空相中元素态氯的存在是特别重要的。

研究者已经发现其它的因素和条件组合也是很重要的。[Gullett et al. \(2003\)](#)在未加控制的条件下的废物焚烧实验数据表明所生成的 PCDD/PCDF 量不取决于单一参数。当“寻常的”家庭垃圾露天焚烧时检出了高浓度的 PCDD/PCDF。当氯含量增大（不区分其来源，是有机的或是无机的）、或湿度增大、或负荷增加、或存在催化金属时，浓度增大。

(b) 工业化学过程中 PCDD/PCDF 的生成

与热过程一样，碳、氢、氧和氯也是需要的。在化工过程中，如果下面一个或多个条件成立时，PCDD 和 PCDF 容易生成（[NATO/CCMS 1992b](#), [Hutzinger and Fiedler 1988](#)）：

- 温度升高 (>150 °C)；
- 碱性条件（尤其是净化阶段）；
- 金属催化；
- 紫外 (UV) 光照或存在能产生自由基的物质。

在含氯化学品生产中，下列工艺被认为是 PCDD 和 PCDF 的源，从上到下按生成 PCDD/PCDF 的可能性从高到低顺序排列。制造过程：

- 氯酚类及它们的衍生物；
- 氯代芳烃类及它们的衍生物；
- 氯代脂肪族类化合物；
- 氯代催化剂和无机化合物。

PCDD/PCDF 在环境中具有持久性，能够在介质间迁移（例如：从空气沉积到表面或进入作物，被人或动物摄入的食物/饲料或土壤，被污染颗粒物因侵蚀从土地转入地表水等）。这样的迁移对于人体暴露也是很重要的，可能会影响环境。然而，本工具包仅在源头上对 PCDD/PCDF 的生成或排放进行表征和定量。同时，它只包括了 PCDD/PCDF 的内容，并未涉及其它两种附件 C 中的非故意产生的 POPs：多氯联苯和六氯苯。

工具包提出的是在位于一个国家国境内的源向五个排放介质的直接排放，进入下列相和/或介质（[图 1](#)）：

- 空气
- 水（淡水、海洋和河口，随后进入底泥）
- 土地
- 残渣（包括一些液态废物、污泥和固体残渣，它们是按废物进行处理和处置的，而没有进行循环利用）
- 产品（例如化工产品或生活消费品，象纸、纺织品等）

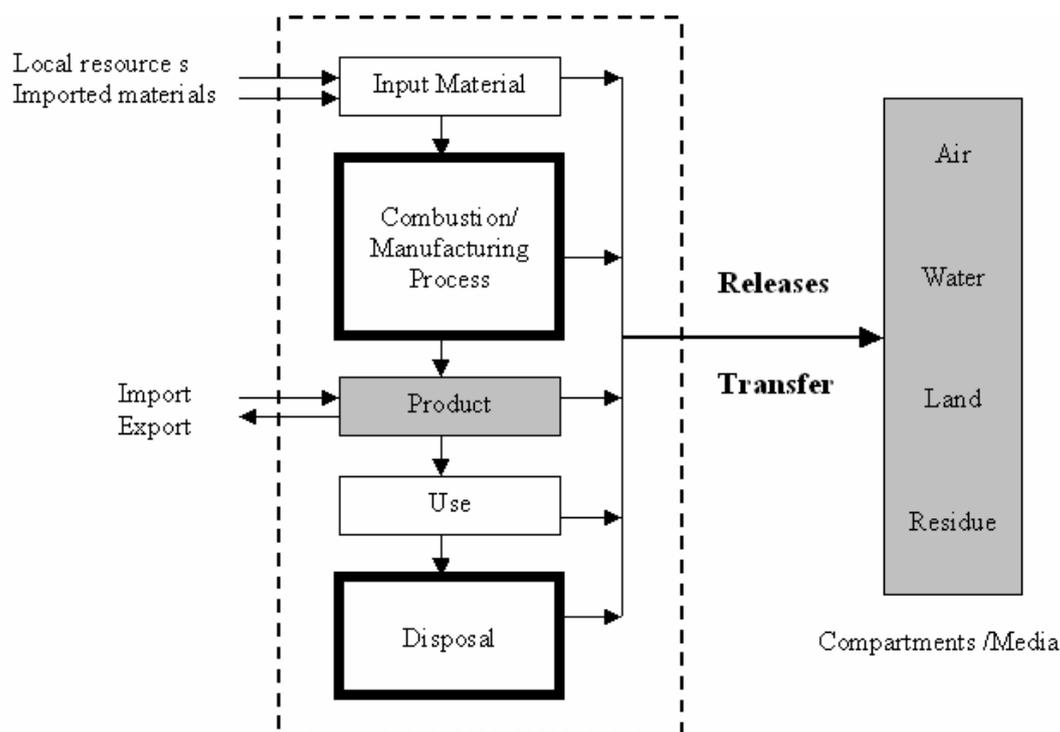


图 1: PCDD/PCDF 的“生命周期”

灰色框代表可能会吸纳 PCDD/PCDF 的相/介质，这应当在 PCDD/PCDF 清单中进行量化；

粗线框代表可能生成 PCDD/PCDF 的环节；

虚线框代表清单的范围，在此范围内需要进行信息收集。

注意：水库没有包括在本图中，但是可以归在“土地”相中。

PCDD 和 PCDF 从四类来源中排放出来，其中三类为与下列工艺有关的过程：

- 化工过程——举个例子，氯酚的生产和一些氯代溶剂制造时混合进料的氧氯化，或者是使用元素氯进行化学漂白的制浆造纸生产；
- 热和燃烧过程——包括废物焚烧、固态和液态油燃烧，以及金属热处理；
- 生物过程，可能会从象五氯酚这样的前驱物合成 PCDD/PCDF。

第四种与以前的生成有关：

- 比如历史上作为受污染废物和土壤及底泥的倾倒地的水库源，随着时间推移累积了 PCDD/PCDF。

PCDD/PCDF 的生成和排放的最小化或消除是《关于 POPs 的斯德哥尔摩公约》的要求。要达到这一目标，要求采用或促进实施最佳可行技术（BAT）和最佳环境实践（BEP）。一个 BAT 和 BEP 专家组将为此提供指南和导则。最终的指南和导则将被缔约方大会所采纳。

3.2 PCDD/PCDF 的直接排放

3.2.1 向空气的排放

PCDD/PCDF 向大气的排放可能会来自固定源或者扩散/分散源。固定源大多数是与生产和制造等工业活动有关；扩散或分散源大多数是与使用和应用含 PCDD/PCDF 的产品有关。来自上述两大类的 PCDD/PCDF 排放能够发生长距离迁移，这样 PCDD/PCDF 就会在远离其最初排放点的地区的空气 中被检出。

向大气排放 PCDD/PCDF 的过程实例包括来自下列源的废气：

- 燃烧过程；
- 金属处理操作，例如：烧结、金属熔炼等；
- 烧干和烘烤操作、烟熏室等；
- 其它的工业热过程，例如：裂解、飞灰再利用、破碎等。

真实的二噁英生成潜力和实际排放将取决于过程条件和所采用的空气污染控制措施情况。已经为许多工艺开发出了能减少 PCDD/PCDF 生成和将排放控制到非常低水平的技术。

3.2.2 向水的排放

PCDD/PCDF 向水中的排放可以是随污水排放、污染场地的径流、废物堆存地的渗滤、废物倾倒、含二噁英化学物质的使用（例如：使用农药）等。如果在工业过程中生成、随进料进入工业过程、或者从贮罐中渗漏等，PCDD/PCDF 就可能存在于排放物中。例子包括：

- 制浆造纸生产中的废水排放，尤其是使用元素氯的情况；
- 化工生产过程的废水排放，尤其是使用元素氯的情况；
- 使用二噁英玷污的防腐剂或染料来处理织物、皮革、木头等的废水排放；
- 来自已知与四种中的至少一种环境相和/或介质中 PCDD/PCDF 有关的其它的废水排放，或是
- 来自通常家庭活动（洗衣机、洗碗机等）的废水，当衣服或其它纺织品和/或洗涤剂含有 PCDD/PCDF 的情况。

以渗滤液形式向地表水和/或地下水的废水排放可能是有意的或是无意的。当雨水能够流经不适当地堆放含 PCDD/PCDF 的产品、残渣和/或废物的贮存库时，将会发生渗漏。此外，如果进行有机溶剂的共处置时，也会发生运移作用。但是，已经表明在“通常的”填埋场渗滤液中的酚类结构能够促进废物中的 PCDD/PCDF 向外运移。例子有：

- 含有 PCDD/PCDF 的地区，例如氯酚类除草剂的生产或处理场地；
- 使用五氯酚或其它氯代芳香族类杀虫剂作为防腐剂的木材工业场所；

- 废物倾倒地和垃圾场，尤其是曾处置过含有 PCDD/PCDF 的生产残渣或废油的情况。

因此，识别 PCDD/PCDF 向废水的可能排放的标准包括：

1. 涉及氯和/或 PCDD/F 玷污产品或燃烧、焚烧和其它热过程中用水膜除尘来净化烟气过程中的废水排放；
2. 使用含有 PCDD/PCDF 的杀虫剂（尤其是 PCP 和 2,4,5-T）和化学品（尤其是 PCB）；
3. 来自 PCDD/PCDF 玷污材料的仓库和/或处置场的渗滤液。

3.2.3 向土地的排放

向土地排放 PCDD/PCDF 的源可以分成三类：PCDD/PCDF 玷污的产品直接“用”到土地上、留在或用到土地上的某种过程的残留，或者是通过环境过程沉积到土地上的 PCDD/PCDF。对于所有的情况，土地对作为 PCDD/PCDF 的一个汇，由此它们通过植物和/或动物的摄入而进入食物链。

例子包括：

- PCDD/PCDF 玷污产品或废物利用，例如：农药、木材防腐剂；
- 水处理污泥施用于农田或花园堆肥；
- 含 PCDD/PCDF 废物在土地上的直接处置；一个例子是燃烧后留下的灰烬，例如：在地上进行的露天燃烧；

通过大气的 PCDD/PCDF 沉积到地面没有在工具包中涉及。

需要指出的是，在工具包中工业或家庭活动的固体残留物，例如底灰、飞灰、或污泥被分类为残渣，因为它们的过程中也是以残渣形式生成的。这样的残留物可以是留在当场，日后污染土地、水等；可以是在填埋场中被处置（简单的倾倒或卫生填埋），或是用于其它用途。此类用途包括：例如底灰用于筑路，或在金属回收工艺中用作替代原料。不论何时在某过程中生成固体残渣，国家可能有兴趣了解更多关于这些残渣的归趋情况，因为可能需要按照斯德哥尔摩公约第 6 条来进行考虑，或者是由于日后他们可能构成一个源而引起特别考虑的。

3.2.4 产品中的排放

过去 PCDD/PCDF 的环境污染的主要源是由于氯代有机物的生产和使用，以及制浆造纸工业中元素氯的使用。

PCDD/PCDF 的最高浓度曾是在氯酚及其衍生物中发现的，例如五氯酚（PCP 及其钠盐）、2,4,5-三氯苯氧乙酸（2,4,5-T）或多氯联苯（PCB）。这些化合物及其它氯代化学物质生产的废物和残渣也有 PCDD/PCDF 的玷污（见排放介质“残渣”）。

PCDD/PCDF 的消除或削减可以通过下列过程实现：

- (a) 通过禁止生产和使用某种已知被 PCDD/PCDF 高度玷污的产品来进行产品取代，这样生成 PCDD/PCDF 的过程在该国不再存在；
- (b) 对工艺的问题环节进行改进，更改过程条件，或者换成其它的进料，这样 PCDD/PCDF 就不再生成或者至少是最小化的。

例如上面提到的源控制会在产品生命周期的所有点上影响 PCDD/PCDF，包括消费废物。对产品进行 PCDD/PCDF 源的有效控制能够同时带来几个其它的环境相和介质的益处。

3.2.5 残渣中的排放

几乎是无穷多的过程会将 PCDD/PCDF 转入废物或者（大多数是固态的）残渣。然而，最合适的废物可以是根据其来源来进行分类，因为 PCDD/PCDF 总是一种副产物。例子包括：

- 废料、废物和垃圾（生活的、工业的、危险的、医疗的等）；
- 燃烧和热过程的副产品废物（烟气净化装置的飞灰、底灰、烟灰等）；
- 生产残渣和残留产物（化工生产的污泥和残渣、废水处理的下水道污泥、废弃农药、废变压器油等）。

PCDD/PCDF 在燃烧和其它工业过程产生的固体废物流中富集的，例如飞灰、底灰和其它灰尘。来自燃烧和热工业过程的颗粒物含有未燃烧的碳，上面吸附有 PCDD/PCDF。从热工业过程中收集的细小的飞灰和灰尘含有富集的副产物 PCDD/PCDF，因而它们未排放到空气中。

一般而言，较差的燃烧过程控制和空气污染物控制（APC）系统的高除尘效率意味着在固相中更高浓度的 PCDD/PCDF。铁矿石烧结可作为一个很好的例子，燃烧实际上在烧结床内是未加控制的；PC 系统的飞灰去除是非常有效的以回收飞灰中高含量的铁。因此，铁矿石烧结飞灰中的 PCDD/PCDF 可以预计是很显著的。

化工过程尤其是涉及元素氯的会产生含有 PCDD/PCDF 的废物。不论它是含元素氯农药的生产，还是造纸生产中的有氯漂白，使用或围绕元素氯的化工过程会产生废物流。这种废物通常含有一定量的 PCDD/PCDF。第6.7节详细叙述了是什么引起了 PCDD/PCDF 富集在废物流中。

制浆和造纸工业的废水和城市污水都会产生 PCDD/PCDF 玷污的废物流。废水处理（物理法、生物法或化学法）后留下的残渣是污泥。在许多情况下，这些污泥是被 PCDD/PCDF 玷污的。通常，较高的生活标准会导致下水道污泥中较高的 PCDD/PCDF 含量，生活消费品是主要的源。

重要的是，PCDD/PCDF 可能主要仅仅与过程中的一种残渣流有关，而其它的流则含量较低的或很低。举个例子，热处理经常在烟气净化系统的残渣（飞灰）中富集 PCDD/PCDF，而炉灰中的 PCDD/PCDF 含量则较低（在有效烧却的工艺中）。然而，由于底灰的产生量要大得多，底灰可能会构成 PCDD/PCDF 的最大排放介质。

残渣引起 PCDD/PCDF 的环境污染或暴露的可能性很大程度上取决于残渣如何进行处理和处置。举个例子，尽管化工生产中的玷污废渣可以进行焚烧，所存在的任何 PCDD/PCDF 都能被有效地销毁；但要是将这些残渣倾倒掉，可能会导致形成一个贮存地源。进一步地，一种工艺的残渣可能被用作另一种工艺的原料而不加足够的控制，可能会发生 PCDD/PCDF 向空气、水或产品的排放。虽然残渣中 PCDD/PCDF 的迁移性是较低的，空气传播的 PCDD/PCDF 暴露通常会导致对人或环境更高的影响，但是斯德哥尔摩公约要求对所有的介质/相进行评估。

3.2.6 潜在的热点

潜在的热点被包括作为一个评价的类别（见第4.1节）。这个类别 10 与其它 9 个类别不同，因为热点是由以前的已知与 PCDD/PCDF 相关的操作所引起的。热点在将来有可能成为源。虽然热点在二噁英源清单中未赋予数值收录，识别它们还是重要的。

热点可以是以前的或者正在进行中的 PCDD/PCDF 玷污产品的生产场所。这可以由产品的库存、废物的处置或者长期使用产品而形成。虽然在这些热点 PCDD/PCDF 的浓度可能会很高，当前的排放可能是可以忽略的或是很低的，这取决于各个场地的具体情况。不管怎样，热点必须进行识别和登记。在许多情况下，一旦登记造册后，如果没有显著排放的直接威胁，就不要求采取其它的即时行动。基于这样一种较低的迫切性，热点应当进行评估并制订长期的行动计划。

如果热点已经开始排放大量的 PCDD/PCDF，或者可以预见到这样的排放即将发生的话，就应当列入源清单，标出其紧迫性，并安排修复行动。任何情况下，针对具体场地的热点评价和评估都是需要的。

污染场地在《关于 POPs 的斯德哥尔摩公约》第 6 条中涉及，虽然公约不要求对这些场地进行修复，也值得“去制订适当的战略以识别受到附件 A、B 或 C 所列化学品污染场地；如对这些场地进行修复，则应以环境无害化的方式进行”。

4 清单编制的方案

工具包的基本目的是对所识别的每一过程向各介质（空气、水、土地、产品、残渣）的平均年排放量得出估计值。估计值可以用这个基本方程来进行计算：

$$\text{源强（每年的二噁英排放）} = \text{排放因子} \times \text{“活动率”} \quad (1)$$

PCDD/PCDF 的年排放量可以计算出来，并用每年克毒性当量（TEQ）来表示。每年的源强是通过将所处理的单位进料量或生产的单位产量（例如：以 t 或 L 为单位）的 PCDD/PCDF 排放量（例如：以 $\mu\text{g TEQ}$ 为单位）——称为向每个排放介质的排放因子（空气、水、土壤、产品、残渣），与所处理的进料或生产的产品量（t/a 或 L/a）相乘——称为活动率。所有这些计算的加和将给出所给定的源的每年总排放量（即源强）（也参见第4.4.2节）。

工具包的设计是将必需的活动数据组合起来，给出一种将工艺和活动归成类的方法并相应地提供合适的平均排放因子。

工具包由一个五步标准流程组成来编制一个连贯的、可比的源清单（如图 2）。首先，用一个较粗的筛选矩阵来识别在一个国家里所存在的主要的 PCDD/PCDF 的源类别。第二步，将这些主要的源类别细化到子类别别，以识别各个可能排放 PCDD/PCDF 的活动。

在第三步，用过程特定的信息来表征、定量并最终将一个国家或地区所识别出的 PCDD/PCDF 排放源归类。附件（第 8.2 节）提供了标准的调查问卷，这对于得到所需的信息是非常有用的。

在第四步，基于前面步骤所得到的信息通过方程（1）来计算出排放量。最后一步是用第 1~4 步所得出的结果来编制标准的 PCDD/PCDF 清单。

提供有标准的表达格式来确保考虑到了所有的源（即使它们不能进行量化），数据缺口将被明确，清单是可比的、透明的。

1. 应用筛选矩阵以识别主要的源类别
2. 检查子类别以识别在本国存在的活动和源
3. 利用标准调查问卷收集过程的详细信息，将过程归为相似的组
4. 用默认的/测定的排放因子对识别的源进行定量
5. 全国开展以建立完整的清单，并按标准格式中的指南报告结果

图 2：推荐的五步法用工具包建立国家 PCDD/PCDF 排放清单的方法

表格和图形是以工作表的形式表示的，以例列出工具包的标准结构和得到所有必需的源数据。工具包的源列表和排放因子当有更多信息可用时将进行修订、完善或补充。

4.1 第 1 步：筛选矩阵：主要的源类别

制订标准的 PCDD/PCDF 源清单的第一步是识别主要源类别以及各类别的五种主要排放途径。粗的筛选矩阵（表 2）使初步的活动评估（工业、产品使用、家庭活动等）变得容易，这些活动可能会向上面定义的五个相和/或介质中的一个或者几个排放 PCDD/PCDF。

表 2：筛选矩阵——主要源类别

编号	主要源类别	空气	水	土地	产品	残渣
1	废物焚烧	X				X
2	铁和有色金属生产	X				X
3	供热和发电	X		X		X
4	矿物制品生产	X				X
5	交通运输	X				
6	露天焚烧过程	X	X	X		X
7	化学品和消费品生产和使用	X	X		X	X
8	混杂过程	X	X	X	X	X
9	处置	X	X	X		X
10	潜在热点的识别	可能是仅作登记后进行场地特定的评估				

这些主要的 PCDD/PCDF 源类别是足够广泛的，包括了各种已知可能造成 PCDD/PCDF 排放的各种工业、工艺和/或活动。十大主要源类别是设计成具有共同的特征和便于管理复杂性的。表 2 右侧识别出了 PCDD/PCDF 能够排放到的五种介质相。在这一点上，大写的“X”表示对于每个类别主要的排放途径。在后面的表格中，小写的“x”表示目前也已识别出的其它排放途径。

粗的筛选矩阵能够用于提供指导看那些地方需要信息，可以影响去收集全国所存

在的 PCDD/PCDF 可能的源的初步信息的团队的组成。筛选矩阵也是寻求在更详细信息收集和评估工作中所需要建议和专家意见的策略确定时的一个出发点。

4.2 第 2 步：子类别识别

下一步，识别各个主要源类别的过程或子类别。出于可比性考虑，这十个主要源类别中的每一个都已分成为一系列的子类别（见第4.2.1节至第4.2.10节的描述）。子类别列表给出了要编制的二噁英源清单（见第5.2节）的摘要矩阵。

对于所列出的每一子类别，应当开展一项调查以确定在国家或地区内活动存在与否。在这个阶段容易获取的数据是最具价值的（例如：每年焚烧的废物吨数）。中央级统计信息可能是最适合的。任何的子类别别，只要确切地知道不存在，就可以在进一步的调查中不予考虑。然而，过程不存在的事实要在清单中说明。

当获得了基本的活动数据后，就可以进行初步的可能排放量的估计（见第5.1节）。即使不完整的信息也是有用的，因为它有助于指导后续的定量工作。每个主要源类别的分解以及分个子类别或过程的主要排放途径都列了出来。各栏识别了可能有显著量的 PCDD/PCDF 会排放入的五个相或介质。大写的“X”表示预计排放途径是主要的，小写的“x”表示考虑的另它排放途径。

4.2.1 废物焚烧子类别

在工具中，废物焚烧按照所烧废物的类型进行分类（表 3）。文中的焚烧指的是废物在某种技术的炉内的销毁过程；露天燃烧、在桶和盒子中进行的家庭燃烧等不属于这些子类别，它们在第4.2.6节提出——露天燃烧。

表 3：清单矩阵——主要源类别 1 的子类别

编号	主要源类别的子类别	可能的排放途径				
		空气	水	土地	产品	残渣
1	废物焚烧	X				X
a	城市固体废物焚烧	X	x			x
b	危险废物焚烧	X	x			x
c	医疗废物焚烧	X	x			x
d	轻质切碎废物焚烧	X				x
e	下水道污泥焚烧	X	x			x
f	废木和废生物质焚烧	X				x
g	动物尸体销毁	X				x

每个子类别本身代表了整个工业。废物在组成、燃烧特征和燃烧设备上通常地对各个焚烧子类别相互之间都不一样。

排放主要进入残渣，它通常含有最高浓度的 PCDD/PCDF。向空气的排放可能占小得多的份额，这取决于焚烧炉和装备的烟气净化设备的操作条件。但是，向空气的

排放是最重要的，因为它们会发生长距离迁移，并污染食物链。向水中的排放仅起很小的作用，只针对水膜除尘用于烟气处理的情况，此时排气得到了降温，而这些水将被排放。充分的废水处理能够很容易地将 PCDD/PCDFs 从废水转入残渣（从水相转入固相）。

4.2.2 铁和有色金属生产子类别

现在铁和有色金属生产在许多欧洲国家里是最大的 PCDD/PCDF 源。这个源以前没有被发现，直到近年来才被发现，许多国家仍然忽视它。在这个类别中有许多不同的过程和许多的排放点，这造成了排放的分类和定量的困难。

在工具包中，这个主要源类别有 12 个子类别，每一个涉及一个特定的过程。重要的金属生产过程主要是热处理，主要的排放是通过烟气到空气中以及通过烟气净化废物到残渣中。对于电缆燃烧回收铜的情形，土壤和水受到 PCDD/PCDF 也是广为人知的。

表 4：清单矩阵——主要源类别 2 的子类别

编号	主要源类别的子类别	可能的排放途径				
		空气	水	土地	产品	残渣
2	铁和有色金属生产	X				X
	a 铁矿石烧结	X				x
	b 焦炭生产	X	x	x	x	x
	c 铁和钢生产以及铸造	X				x
	d 铜的生产	X				x
	e 铝的生产	X				x
	f 铅的生产	X				x
	g 锌的生产	X				x
	h 黄铜和青铜生产	X				x
	i 镁的生产	x	x			x
	j 其它的有色金属生产	x	x			x
	k 粉碎	X				x
	l 电缆燃烧回收	X	(x)	x		x

4.2.3 供热和发电

这里所提及的发电和供热仅限于使用化石燃料和其它可燃材料的燃烧过程。燃料电池、太阳能、风力、水电地热或核能发电都不包括，因为它们没有被发现有 PCDD/PCDF 的生成和排放。表 5 列出了相关的子类别。

表 5: 清单矩阵——主要源类别 3 的子类别

编号	主要源类别的子类别	可能的排放途径				
		空气	水	土地	产品	残渣
3	供热与发电	x		(x)		X
	a 化石燃料电厂	x				x
	b 生物质电厂	x				x
	c 填埋、沼气燃烧	x				x
	d 家庭取暖和烹调 (生物质)	x		(x)		X
	e 家用取暖 (化石燃料)	x		(x)		X

在大的、控制良好的化石燃料电厂中，PCDD/PCDF 的生成是很低的，因为燃烧效率通常是相当高的；通常它们使用硫含量高于氯含量的燃料，这会抑制 PCDD/PCDF 的生成，所使用的燃料是均匀的。但是，由于大量的含低浓度 PCDD/F 的烟气排放，仍有可能发生显著量的排放。对于小厂或使用生物质的电厂，燃料可能不是均匀的，燃烧处于较低的温度，或者燃烧效率较低。这些条件会导致 PCDD/PCDF 生成量增加。当用填埋场气和/或沼气作燃料时，由于存在预想不到的、未知的其它组分而可能发生同样的情况。

对于家庭和/或家用取暖/烹调，所使用的燃料质量通常是较差的，燃烧效率非常低，这会导致生成的 PCDD/PCDF 的增加。主要的排放介质是到空气（烟气排放）和到残渣中，即飞灰和底灰中。

4.2.4 矿物制品生产子类别

这些是熔融（玻璃、沥青）、焙烧（砖、陶瓷）或者热引发化学转化（石灰、水泥）等高温过程。在它们中，燃料燃烧产生作为无意副产品的 PCDD/PCDF。另外，PCDD/PCDF 的生成可能与原料使用的工艺有关。水泥和石灰窑是大体积工艺，经常将废物作为低费/无费燃料来添加。当具备有效控制的场合，使用象轮胎、废油、污泥等废物是没有问题的，只发现较低的排放。表 6 归纳了可能相关的矿物生产过程。

表 6: 清单矩阵——主要源类别 4 的子类别

编号	主要源类别的子类别	可能的排放途径				
		空气	水	土地	产品	残渣
4	矿物制品的生产	X				X
	a 水泥生产	X				x
	b 石灰生产	X				x
	c 砖的生产	X				x
	d 玻璃生产	X				x
	e 陶瓷生产	X				x
	f 沥青混合	X			x	x

4.2.5 交通运输子类别

交通运输很大程度上依赖于汽油（含铅的和无铅的）、煤油、2 冲程混合（典型地是一种 1:25~1:50 润滑油和汽油的混合物）、柴油（也被称为轻质燃油），以及重油。子类别列如表 7 所示。从含铅汽油排放出的高污染与作为添加剂加入到汽油中的含卤净化剂有关。保养不好、燃油质量差，以及燃烧效率低可能导致 PCDD/PCDF 排放的升高。

多数情况下，内燃发动机的排放物仅排入到空气中。只有一些燃柴油或重油的低效率发动机中，产生的灰和碳残渣中含有较高浓度的 PCDD/PCDF。

表 7：清单矩阵——主要源类别 5 的子类别

编号	主要源类别的子类别	可能的排放途径				
		空气	水	土地	产品	残渣
5	交通运输	X				
	a 四冲程发动机	X				
	b 两冲程发动机	X				
	c 柴油发动机	X				(x)
	d 重油燃料发动机	X				(x)

4.2.6 露天燃烧过程子类别

露天焚烧过程典型地是贫燃过程，可能是重要的 PCDD/PCDF 源。表 8 将其分为两类。生物质的露天燃烧通常会导致较混合人造材料废物燃烧更低的 PCDD/PCDF 生成量。高排放是由于贫燃、不均匀和燃料混合不好、氯代前驱物、湿度，以及催化活性金属所造成的。所有情况下主要的排放介质都是到空气和残渣中。然而，在一些情形下也可能有向水和土地的排放。

表 8：清单矩阵——主要源类别 6 的子类别

编号	主要源类别的子类别	可能的排放途径				
		空气	水	土地	产品	残渣
6	露天燃烧过程	X				X
	a 生物质燃烧	X	(x)	X		(x)
	b 焚烧燃烧和火灾	X	(x)	X		(X)

4.2.7 化学品和消费品的生产和使用子类别

来自化学品和消费品生产和使用的二噁英和呋喃的排放可能是由于 PCDD/PCDF 随原料本身的输入，或是在生产过程中形成（表 9）。

在化工生产过程中具有较高 PCDD/PCDF 生成可能性的指标有：“高温”、“碱性介质”、“存在紫外光作为能源”，以及“在反应混合物/化学过程中存在自由基”

(见第3.1节)。

表 9: 清单矩阵——主要源类别 7 的子类别

编号	主要源类别的子类别	可能的排放途径				
		空气	水	土地	产品	残渣
7	化学品和消费品的生产和使用	X	X		X	X
	a 制浆造纸生产	x	X		x	X
	b 化学工业	x	x	(x)	X	X
	c 石油工业	x				x
	d 纺织生产		x		x	
	e 制革		x		x	

在生产过程中，PCDD/PCDF 可以通过各种媒介排放到环境介质/相和进入产品中。使用元素氯漂白以及一些象 PCP 这样的生物杀灭剂和一些染料（氯醌基的）会造成 PCDD/PCDF 向水中的直接排放。因此，要非常强调对这些可能造成全面 PCDD/PCDF 问题的少数的主要源的详细调查。

4.2.8 混杂过程子类别

表 10 归纳了一些混杂类别。干燥过程涉及导入热气与要干燥的材料直接接触。PCDD/PCDF 的生成主要发生在使用受玷污燃料的情形，由于热气与要干燥材料中的有机质反应所致。对于生物质干燥和烟熏室的情况，用过/处理过的木头废料、纺织品、皮革或其它受污染材料都被用作燃料。

焚尸炉可能是一个 PCDD/PCDF 的排放源，因为其燃烧过程通常是效率较差的，进料进不均匀的。棺材、涂在尸体上的防腐液，以及装饰物可能含有氯代物、金属基的颜料以及不可燃物质。

干洗残渣是 PCDD/PCDF 的另一混杂源，其中含二噁英化学品（主要是 PCP 和染料）在干洗过程中被富集。PCDD/PCDF 的源是用在织物上的生物杀灭剂和用于上色的染料。沉积在积物上的灰尘和汗仅是一个很小的因素。

表 10：清单矩阵——主要源类别 8 的子类别

编号	主要源类别的子类别	可能的排放途径				
		空气	水	土地	产品	残渣
8	混杂过程	X	X	X	X	X
	a 生物质干燥	x			x	
	b 焚尸炉	x				X
	c 熏蒸室	x			x	X
	d 干洗		x		x	x
	e 吸烟	x				

4.2.9 处置子类别

表 11 列出了主要的非加热/非燃烧法的废物处理实践，这将导致 PCDD/PCDF 排放主要到水和土地中。这些实践包括各种下水道污泥的填埋、废油倾倒，以及废物和污染的露天泼水。

为了确定 PCDD/PCDF 的排放率，所处置的废物量和 PCDD/PCDF 的含量必须进行测定。尤其是混合废物的共处置可能是一个主要的 PCDD/PCDF 排放源。虽然只有一个很小的数据库，应当鼓励废物处理和处置的替代方法。

表 11：清单矩阵——主要源类别 9 的子类别

编号	主要源类别的子类别	空气	水	土地	产品	残渣
9	处置		X	X		X
	a 填埋和倾废		x			
	b 污水/污水处理	(x)	x	x	x	x
	c 露天泼水		x			
	d 堆肥			x	x	
	e 废油处理（非加热型）	x	x	x	x	x

4.2.10 热点子类别

热点作为第 4.2.9 节描述的处置实践的直接结果，或者是受玷污物质的不充分处置。如果没有采取修复行动的话，从这些场地的排放应当是已经在进行或者可以预计会开始。表 12 描述了可能找到热点的地区的指示性列表。

在子类别 a~c 的热点可能与现有的生产过程有关。来自现场过程或历史行动的排放可能正在发生。子类别 f~i 典型地是含 PCDD/PCDF 材料多年来贮存、倾倒或者积累的蓄积地。在这些情况下，排放可能正在进行的、即将发生的或是仅仅可能将来会有威胁。这些场地的识别可能是困难的。

表 12：清单矩阵——主要源类别 10 的子类别

编号	主要源类别的子类别	可能的排放途径				
		空气	水	土地	产品	残渣
10	潜在热点的识别	可能是仅作登记然后进行场地特定的评估				
a	氯代有机物的生产地			X		
b	氯的生产地			X		
c	氯酚的合成地			X		
d	氯酚的使用地	x	X	x	x	
e	木材制造和处理地		X	X	x	x
f	填充 PCB 的变压器和电容器				x	x
g	1~9 类废物/残渣的倾倒	x	X	X		x
h	相关事故的发生地		X	x		x
i	底泥疏浚					x
j	高岭土或球状粘土地区			x		

每个热点的场地特定的评价应当确定它的当前状态：有即时威胁，或是将来可能有排放。任一情况下，场地都应进行登记。

4.3 第 3 步：信息收集

下一步是收集关于过程的详细信息。大小和规模（例如：燃烧废物的吨数、生产铜的吨数）以及过程信息是与评价有关的。在生产相同产品的同一子类别中，PCDD/PCDF 的排放根据技术、性能等而有明显的不同，很多情况下只可能进行估算。选择的估算方法是不同的，应当反映出当地的条件和可用的资源。用于区分高排放过程和低排放过程的关键参数见第 6 章所示。

关于每一类别中活动强度的基础数据和子类别的基本结构通常是最先建立的。此类信息的一个出发点和很好的资源包括：

- 国家工业、劳动和税收统计数字；
- 地区经济活动记录，包括全国生产和进/出口数据；
- 当地工业设施的运行和许可记录；
- 工业协会数据；
- 历史生产和工业数据。

主要由大工厂组成的子类别可以用各个地方来表征。主要由分散源组成的子应当将可用的数据向中心归拢来表征。如果没有关于某活动的信息，可以通过使用最低或最高排放因子来计算得出可能的排放范围。

对过程和子类别进行分类所需的最重要的信息包含在示例调查问卷中（见第 9 章）。这些是设计来方便选择适当的排放因子的。

所有的源都应进行表征。如果使用各个工厂的调查问卷的话，可能需要持续不断的跟踪以确保所填写问卷有一个较高的回收率。不完整的数据收集将影响所有后续的结果、降低清单的整体质量。推荐对数据收集环节采用独立的质量控制和质量保证流程。理想地，应对每个源的各个场地建立一个含有所有可能与 PCDD/PCDF 排放有关活动的非常详细的数据库。

不全的信息——数据缺口——将导致需要对那些收集不到特定信息的源作出假设。方法是可变的，但是所有的假设都应该是透明的以便估算未来的数据年以及用改进的信息进行重新评估。这里给出两种方法。

一种是“中庸”法，假设所缺失的数据是与已有数据的分布相似（例如：高排放对低排放，或者是符合的技术要求）。一种是“保守”法，假设缺失的数据最好用数据库中的最高排放因子或者那些提供信息厂家的最高排放因子来进行描述。假设应当是基于利用所有可用数据所下的最好的判断，清楚地展示并得到外部审阅的。在一些情况下，可以从商业协会、设备供应商、管理者或者行业专家那里得到额外的数据。

4.4 第 4 步：过程分类和源定量

上面列为“子类别”过程的排放根据过程技术或操作的不可可以有数量级上的差别。第6章包括了一个不同子类别别以及各子类别别中过程的完整列表。每一节也指明了如何对过程进行分类并选择排放因子。

工具包方法学鼓励使用本国或本地区所测得的数据。然而，为了保证可比性并对方法的有效性提供有价值的反馈，即使上存在测定数据的情况下应当也要使用默认的排放因子。基于测定数据的源定量结果，与基于默认排放值的结果一起显示，有助于表明工具包的有效性有多大，并突出今后需要改进的地方。

在几乎所有的情况下，对一个国家或地区内的过程需要进行一些分组（或分类）才能编制清单，因为要在一个国家或地区内为每个单独过程找到测定值是非常不可能的，需要进行一些外推。

4.4.1 过程分类

第6章细化了每个子类别中的过程小类。每个小类都提供有一套排放因子（见第6.1节~第6.10节）。在每个子类别中，较低的小类编号（第1类）代表生成或排放大量 PCDD/PCDF 的活动或过程；总的条件较差，排放因子就高。随着小类编号的增大（第2类、第3类等），条件逐渐变好，PCDD/PCDF 的生成和排放减少，排放因子变小。

在第3步中通过标准调查问卷表或其它手段收集的信息应当是足以将过程按照第6章中的技术和工艺描述对过程进行分组。每一小类都设计为代表一个特定的技术和性能水平，这将产生相似的排放因而可以使用相同的排放因子。第9章的附录 2：调查问卷中的示例问卷可能有助于信息的汇编。作为一个通用的流程，以及为了将过程归类为“差”、“好”或“BAT”，应当考虑下列因素：

1. 工艺或技术的“前端”起着重要作用，因此影响着小类编号的选择。在所有的高温过程中“差的”或第 1 类的技术具有下列特征（大多数情况下同时具备几项）：它们有较小的燃烧器、燃烧器/燃烧室中为低温、燃烧器为静止的、操作是序批式的等。当工艺改善后，燃烧器的尺寸将增大，温度和湍流度变高、有后燃烧器，进料是清洁的和混合良好的、或者是较小的，总的燃烧效率将变好（见 3T 的重要性）。这样，PCDD/PCDF 的生成将降低。

在工具包中，这意味着将使用更高的小类——对应更低的排放因子。在这一点上，旋转窑、移动炉排燃烧器、流化床等要比静止燃烧器/燃烧室要先进。有些情况下，进料的物理特性是有影响的。最高的小类编号适用于代表 BAT/EBEP 的工艺和技术，通常为较大的工艺，整年运行，进料/燃料都是受控制的。

2. 同样重要的是“热区”后面的控制技术；多数情况下这将是烟气净化工艺和技术。工具包根据此类设备是否存在和运行情况作了区分。第 1 类通常没有任何的设备。为了除去粗颗粒物和吸附及吸收在这些粒子上的 PCDD/F，必须有旋风除尘器和静电除尘器——换句话说，其中任意一种存在的话，该过程将被归入第 2 类。进一步改进的烟气净化可以通过水膜除尘器、袋式除尘器或者其它能够除去细粒子的技术来实现。对于这样的目的，将选择更高的小类。许多情况下，尤其是在废物焚烧中，最高/好的小类仅当装备了专门为 PCDD/PCDF 最小化/去除而设计的最尖端的烟气净化设备的时候才选用，比如活性炭注入（通常与石灰一起）、活性炭过滤器或二噁英催化剂。
3. 最终的分类将是上述两种因素的综合考虑，应该指出的是两种极端情况的组合并不会发生，例如：一个无温度控制的小燃烧器是不可能有任何尖端的烟气净化设备的，就象连续运行的工厂是不可能没有任何过滤器或是污染削减装置的。
4. 对于非热过程，在前端上差的或好的条件的相同组合——在多数情况下是“生产”单元，以及在尾部差的或好的条件的——经常是 PCDD/PCDF 去除或销毁单元，例如废气过滤，将决定小类的选择。

在一个子类别中，来自技术两个状态的排放因子可能对于一种介质（如空气）是不同的，而对于另一种介质（如残渣或土地）则可能相同。要最终将工厂进行归类可能需要判断和假设。

为了确保所有的活动都被考虑到了，各个分类的活动率加在一起应当是等于在子类别中所处理的材料的总量。举个例子，在子类别“城市废物焚烧”中，控制好工厂的量加上控制较差的工厂等的量应当加起来等于全国的总焚烧量。这要求所有的源都被基于其主要特性而归入了最合适的小类。工厂和过程的归类是困难的，可以从 UNEP 获得建议。

对于各个源所汇编的信息，包括通过标准调查问卷表所得到的数据，可作为将每个单个源（见第 9 章的例子）归类的基础。标准调查问卷表中有一个空是为每个源按其工艺和设备特征、参加第 6 章中关于类别的描述，来指定一个类别的。

4.4.2 源定量

为了对源强定量，必须定义排放速率为每年 PCDD/PCDF 的质量流速，用每年排放的 PCDD 和 PCDF 的克 TEQ 来表示。在发表文献中大多数的 PCDD/PCDF 浓度和法规中的限值，例如欧盟的废物焚烧指令（EU 76/2000）以及在美国都是用 I-TEQ（国际毒性当量），它采用 1998 年建立的 NATO 毒性当量因子（= I-TEF）（NATO/CCMS 1988）。但是斯德哥尔摩公约要求利用最新的毒性当量因子，这是指由 WHO/IPCS 专家组于 1998 年年建立的因子，它们称为 WHO-TEFs（van Leeuwen and Younes 1998）。正如第 11.1 节可以看到的那样，I-TEF 和哺乳动物的 WHO-TEF 之间的差异是很小的，对于工具包为 PCDD/PCDF 的目的而言是不重要的。正如第 1 章和第 2.2 节中所提到的，本工具包中的排放因子仅涉及 PCDD 和 PCDF 的排放，不包括二噁英类 PCB。而且，排放因子代表了排放估算值的数量级顺序。

从一个源或源类别向所有介质的年排放量按下式进行计算：

$$\text{源强（每年的二噁英排放量）} = \text{排放因子} \times \text{“活动率”} \quad (1)$$

实际上说这意味着每个源必须进行五项计算：

$$\begin{aligned} \text{源强} &= \Sigma \text{ 排放因子}_{\text{空气}} \times \text{活动率} \\ \text{（每年的二噁英排放量）} &+ \Sigma \text{ 排放因子}_{\text{水}} \times \text{活动率} \\ &+ \Sigma \text{ 排放因子}_{\text{土地}} \times \text{活动率} \\ &+ \Sigma \text{ 排放因子}_{\text{产品}} \times \text{活动率} \\ &+ \Sigma \text{ 排放因子}_{\text{残渣}} \times \text{活动率} \end{aligned}$$

PCDD/PCDF 的排放用每年克 TEQ 来表示。根据方程（1），每年的源强是通过将活动率（= 所处理的进料量或者所生成的产品量，单位是每年的吨数或者升数）乘以各个排放因子（排放因子_{空气}、排放因子_水、排放因子_{土地}、排放因子_{产品}、排放因子_{残渣}）来计算得到。每个排放因子是单位处理进料量或产量（例如：吨或升）所释放到五种介质（空气、水、土地、产品或残渣）中的 PCDD/PCDF（单位为 μg I-TEQ）。

然而有些情况，例如在主类别 7——消费品和产品中，要将默认的排放因子用于特定的排放是不太实际的。对于这种情况，将使用默认的排放或释放浓度，它对于一个特定的介质是有典型性的。这种情况尤其发生在向水中的排放（对于排水/废水，这些以 pg TEQ/L 表示），或者是残渣中的排放（以 ng TEQ/kg 残渣表示）。对于某个单独源有排放浓度的测定值的情况，可以采用相同的方法，使用测定值而不是工具包所提供的默认排放因子。在这种情况下，源强是将所测得的排放/释放值或工具包中所提及的值来作为计算排放因子（例如以为 ng I-TEQ/m³ 单位）乘以通量来计算出的。

方程 2 采用：

$$\text{源强（每年 PCDD/PCDF 排放量）} = \text{排放浓度} \times \text{通量} \quad (2)$$

每年的通量是每年所排放的气体、液体或固体的质量流速（例如：以 m³/a 或 t/a

为单位)。它是用满负荷条件下每小时的质量或体积流量(例如:以 m^3/h 或 t/h 为单位)乘以每年满负荷运行的小时数(h/a)来计算得到的结果。调整每小时排放的质量或体积流速数字以得到满负荷下的质量或体积流速是非常重要的。同样地,对某个源将每年的负荷变化校准到对应的满负荷小时数也是很重要的。

必须注意源强结果的单位为 $\text{g TEQ}/\text{a}$ 。质量保证过程应当包括测定值单位的检查和一致性考虑。

因此,计算出的每年所有排放的 PCDD/PCDF 质量流量即源强是由两个关键因素所确定的:

1. 每年的通量(质量或体积流速),或者是以下列方式表示的活动率:
 - 产品的产量(例如:钢、烧结、水泥、纸浆、堆肥等),或者
 - 处理的进料量(例如:危险废物、煤、柴油、焚化的尸体等)或者
 - 释放的物质(例如:废气的立方米数、废水的升数、产生污泥的公斤数或吨数等)
2. 一个特定源排放的排放因子,用下列两种方式之一表示:
 - 本工具包中各对应的默认排放因子;
 - 各源实测的本地浓度数据(例如: $\text{ng TEQ}/\text{m}^3$, $\text{ng TEQ}/\text{L}$)。

上面(1)和(2)的结果决定了各个源的源强。在这个第4步最后所得到的结果是各个子类别以估算出的每年 PCDD/PCDF 排放量表示的源强。

4.4.3 通量或活动率的确定

单个工厂的活动率或通量可以从收集的数据中、或者是从标准调查问卷的反馈中获得。质量保证程序应当验证对于每个单个源所得到的各个活动率和/或通量是可信的、都已用正确的单位来表示。同样的原则也对应用于子类别或过程小类的活动率的估计适用,这部分调查问卷是不可用的。

活动率或通量可以是:

- 每年的产品产量,或处理的进料量,或消费量(例如: t/a , m^3/a 等);
- 每年所排放的质量或体积流速(例如:在满负荷 \times 满负荷运转 h/a 条件下的排放量 m^3/h 等)。

4.4.4 使用工具包的默认排放因子

对于子类别中的各个过程,通过将所给定类别的活动率乘以工具包中所提供的对各个排放介质对排放因子来计算得到,这些介质是空气、水、土地、产品和残渣(见第6章)。

所提供的默认排放因子代表了每一子类别的各小类的有代表性的平均 PCDD/PCDF 排放。典型地，各小类已被分别对工艺进行了描述，没有或较差的控制、简陋的设备等，显示的是最差的情景（第 1 类）；随着小类编号增大（从第 2 类~第 4 类），过程/源/活动的性能的提高，导致较低的 PCDD/PCDF 排放。工具包中最高的小类编号通常代表 BAT 和 BEP。要获得参考信息，请参阅由 BAT/BEP 专家组所编制的《最佳可行技术（BAT）导则和最佳环境实践临时指南》（[Stockholm Convention 2004](#)）。每个类的排放因子代表了基于对具有相似技术、工艺特点和操作实践的现有源的实测数据的最佳估计（中位值或平均值）。虽然这些默认的排放因子是基于文献或其它源所尽量能获得的信息的，当有新的数据可用时它们将被补充或者将分类进行扩充。排放因子的绝大多数是基于发表在同行评议过的文献、或者政府或机构报告中的公开数据。为了使排放因子是用户友好、可管理和稳健的，有必要将这些原始数据按排放估计的数量级顺序汇编在一起（对于子类别中各小类中的多数）。

4.4.5 使用自己的排放数据

工具包可以用于没有测定值或者已有国内测定数据和排放因子的情况。对于第一种情况，使用默认的排放因子；对于第二种情况，可以使用质量好的各个最好是国内工厂的测定数据。然而，将测定数据外推到未测定过的工厂只能是针对所有工厂都是相同类型并且运行在相似条件下的情况。对于所有的情形，应当用工厂的描述来将工艺分类并应用适当的默认排放因子。

得到 PCDD/PCDF 的数据在分析上是有挑战性的。只要当数据质量足够好、是有代表性的、可信的，才应该使用国内得到的数据。考虑数据获得的方法是很重要的。如果必要，应当索取并查看元数据和其它支持信息。标准采样和分析方法的使用、经认证的实验室经验和良好的文档记录是高数据质量的前提条件。如果这些要求不能够满足的话，那么就应当使用工具包所提供的默认排放因子，而不是质量有问题的自己的测定值。当使用了工具包所提供的以外的排放因子来进行估算时，这应当突出标明。对于这种情况，这些可以被引入随工具包提供的 EXCEL 工作簿的对应列中。

4.5 第 5 步：清单编制

为了编制清单，每个子类别的估计都必须象第 4 步所述的那样来完成估算。正如第 5 章所述，详细的清单是从所有子类别的各个估算排放值建立起来的。

下一步，所有各个子类别的年排放量累加起来，得到十种主要源类别向所有五种可能介质的排放量。

最后，所有十种主要源类别的排放被累加起来，计算出全国清单，这代表了全国所有识别和定量的源总的估算排放量。这个水平通常代表了所报道的第三层次也是最低层次的详细程度。

几个国家的排放源估算值可以进行组合在一起构成地区的排放清单。

5 清单的表达

清单数据的表达是非常关键的，必须协调一致的以便国家之间有意义的对比。

5.1 临时清单的建立

在过程早期，可以用临时清单来：

- 在投入太多资源之前，请人提意见和对研究早期阶段进行检查；
- 显示来自主要源的排放量的可能范围；以及
- 将需求集中到进一步的数据收集工作。

临时清单的建立可以在主要源类别已经识别出来、各主要源类别中过程的活动统计已经生成后，但是要在详细信息收集的尝试结束前进行。

临时清单是设计来显示来自自己识别过程的排放的可能范围以进行早期的优先性设定。对于每个源所得到的输出将是一个在用工具包进行详细评估后最终结果可能希望能够落在的范围。这些范围可以提供有价值的比较信息。

临时清单将含有下列信息：

- 国家所进行的所有子类别的列表；
- 每个类别的活动统计，以及一段简短的关于数据是如何找到或是估计的描述；
- 按子类别的排放因子范围以及可能排放的整个范围（质量流量乘以低端和高端排放因子）。
- 更为精确的国家估计，在可能的情况下，可以独立显示用工具包默认排放因子所得到的可能的排放范围，以及关于这些结果是如何得到的解释。
- 基于默认的排放因子，各源都以一个条形图来显示。
- 国境内的估算值，以点或覆盖可能区间的一个范围来表示。

临时清单将识别出主要的可能的源，以及需要另外的信息的那些源，这可以作为下一阶段清单编制时将更多精力投在哪里的一个指导。

5.2 最终报告

工具包中所列出的所有活动向所有介质的 PCDD/PCDF 排放的最终国家清单将通过完整的工具包方法学的应用而得到。

最终报告将识别出导致排放的主要的活动和过程，提供与排放有关过程的特性和

程度方面的信息，识别存在重要数据缺口的那些源并在将来必须处理。它将最大限度地提出向空气、水和土地，在产品中和残渣中的排放，同时识别出在某些方面数据覆盖面和质量方面的明显缺陷。

没有测定值或者是没有合适的活动数据（例如统计数据）的情况应当突出强调，以备后续获得财政支持时之用。

这里提供的指南是旨在帮助完成报告的，它包括有按对目标听众直接有用的格式的清单项目的关键输出。

这个基于技术的最终清单的关键要素包括：

摘要：筛选矩阵中识别出的十大主要源目录向所有介质的排放。摘要也包括了主要的发现以及明确识别出的主要数据缺口、主要的排放途径，以及进行数据收集和改进的优先领域。

完整的国家清单：在过程子类别水平上计算的向所有介质的排放。最好有具体的数值，不然的话可以给出排放的相对强度（例如：排序）。没有可以用来排放定量的排放因子或者没有自己的测定值存在的情况也需要识别出来。如果某过程/活动在一个国家并不存在，应当写入类似这样的一段话：“这项活动在本国不存在”，以表明这个活动已经调查过了，但是不存在。

按子类别显示结果的一个例子见第10.1节，用工具包制作的国家清单的摘要表见第10.2节。

逐个过程的摘要和分析：国家清单的主体将由对应于调查并细化到子类别的各个类别的各章所组成。每一节将提供关于基本工艺、调查过程可能排放的方法和手段以及提供结果的信息。

每一节都希望是相对短小的以减少整个报告的篇幅。第一节应包括关键的信息。

详细的支持数据：为了保持报告较短，这不应包括在报告中。但是，应当在国家层次来组织和保存数据。在国家层次收集和维持数据以供查阅、进一步评价和后期更新是很重要的。

不完整的信息：数据缺口是很常见的。当信息不全是，应当使用对活动的估计来获得信息。如果信息不足以将所有过程都分清，应当提出一个相关排放的范围。如果较保守的假设得出了非常高的估算值，就需要进一步的调查。

例：最初的工艺信息表明所有的工厂都是有污染控制措施条件下进行操作的，尽管污染控制的特性还不清楚。这种怀脱胎换骨下从子类别中为工厂取一个符合污染控制情况的排放因子范围，而将无控制工厂的排放因子排除在外。这能够降低清单的不确定性，有助于显示出对于其它资源的需要。

评价：一个短小的节，总结了：

- 每个介质的主要源；

- 已有的控制这些源的措施，或者是预期的会显著改变排放的对工艺/活动的更改；
- 主要的的数据缺口和它们被认为的重要性；
- 进一步评价的优先性、数据获取、测定或政策措施。

6 默认的排放因子

在本章中每个源类别的开头部分，将给出与斯德哥尔摩公的关联性。分组将按照下列方式进行：

- 附件 C 第 II 部分源类别：这些是具有相对较高的生成和排放 PCDD/PCDF 可能性的工业源类别。第 II 部分包括 4 个源类别。
- 附件 C 第 III 部分源类别：这些源也已知会非故意形成和排放 PCDD/PCDF。第 III 部分包括 13 个源类别。

第6章详细叙述了默认的排放因子、哪些已经确定，以及这些是如何得出的。在十个主要源类别中的子类别是按照从 1 到 10 顺序列出的。无论是主要源类别的顺序还是各个主要源类别内的子类别的顺序都不意味着各个部分在国家二噁英类清单中的重要性。进一步地，在下面各节中的子类别中用来表征各类的参数不一定能描述各个国家的每一种情形，所给出的描述不一定能够准确地匹配实际的情形。应当采用每个子类别中下一个最为接近的类，并基于此来估算其排放。正如第2章“目标和局限”中所述，这样的情况应当通知 UNEP，以备工具包的下一次更新。同样，由于 PCDD/PCDF 的排放已知是因工厂（或者因活动）以及因时间不同而不同的，这里所用的排放因子是设计来表征所显示类别的平均排放量。个别的工厂可能具有更高或更低的排放量。

6.1 主要源类别 1——废物焚烧

焚烧行业目前可以说是对 PCDD/Fs 在行业生产过程中形成机理研究最充分的行业。同时，该行业已经采取了专门的措施来阻止或减少 PCDD/Fs 的形成和排放。第6.1节针对不同废弃物，不同炉型的焚烧过程作了介绍。当然很多时候，也会采用露天焚烧或是一些毫无技术含量的焚烧炉去处理废弃物，对于这类焚烧过程将在第6.6节进行介绍。同时，电力和供暖行业中的焚烧过程，例如薪柴或者其它生物质燃料的焚烧，这部分将在第6.3.2节进行介绍。因此，废物焚烧源类别所包括的排放源主要包括以下类别（表 13）：

表 13：主要源类别 1——废物焚烧的子类别

编号	子类别	可能的排放途径				
		大气	水	土地	产品	残渣
1	废物焚烧	X				X
	a 生活垃圾焚烧	X	(x)			x
	b 危险废物焚烧	X	(x)			x
	c 医疗废物焚烧	X	(x)			x
	d 轻质废物焚烧	X				x
	e 污水处理污泥焚烧	X	(x)			x
	f 废木材及农余焚烧	X				x
	g 动物畜体焚烧	X				x

与附件 C 第 II 部分的关联性

废物焚烧源属于公约附件 C 第 II 部分源类别。考虑到公约对于 BAT/BEP 应用的要求，因此要在行动计划中充分考虑该类源类别的优先性。

附件 C 第 II 部分源类别包括：

源类别	工具包中章节号
(a) 废物焚烧炉 (废物类型明确)	6.1.1, 6.1.2, 6.1.3, 6.1.5
(a) 废物焚烧炉 (废物类型尚未明确)	6.1.4, 6.1.6

附件 C 第 III 部分源类别包括：

源类别	工具包中章节号
(i) 动物畜体的焚毁	6.1.7

6.1.1 城市生活垃圾焚烧

城市生活垃圾（固体废物）包括由家庭、居家活动所产生和各类固体废物，和/或人们在其日常的生活过程中所处置的废弃物。它也包括具有生活垃圾特性的在工业、商业以及农业生产过程中产生的废物。虽然生活垃圾的组成因不同的国家存在很大差异，但是它被认为是非危险性的，通常的组成包括：废纸和纸板、塑料、食物和厨余垃圾、碎布料和皮革、木材、玻璃、以及金属和其它一些尘土、碎石及其它惰性物质。也有些时候，生活垃圾中也不可避免地会包括少量危险性物质，例如：电池、油漆、药品、以及其它日用化学品等。

城市生活垃圾（MSW）的焚烧设施种类很多，从小型的、批处理式的马弗炉到复杂的、并带有废热回收锅炉和尾气处理设备（APC）的大型焚烧系统，种类繁多。然

而，很多时候生活垃圾经常是采取简单的露天焚烧，例如：垃圾堆焚烧、或者装入筒或桶内（200 L 体积）按不可控方式焚烧；这部分内容将在第6.6节——露天焚烧过程叙述。

在一个典型的焚烧系统中，MSW 通过进料槽连续地或是批次地被送入焚烧炉。焚烧炉一般由一些固定的或是移动式炉排构成，生活垃圾就在这些炉排上被点燃焚烧。空气从炉排下部或是两边被送入炉膛。一些更复杂的焚烧系统还设有二次空气进气装置用以提高燃烧效率。灰渣从炉排的末端落入灰斗，被定期地收集清除。一般焚烧炉的燃烧室都是耐火材料衬里或是“水冷壁”的。无论是那种情况，高温烟气都将在燃烧区停留一定的时间从而使气体充分燃烧并且进行初步的冷却。高温烟气在离开燃烧室之后将通过废热回收锅炉、或者急冷装置、以及热辐射等途径冷却。在一些地方，两段式焚烧炉或者是第一段为高温分解炉、第二段是过氧后燃室的焚烧系统也被用于 MSW 的焚烧处理。这些焚烧系统由两个燃烧室组成，生活垃圾在第一燃烧室被点燃焚毁，产生的烟气在第二燃烧室得到充分燃烧。

在最糟的情形下，夹杂着飞灰颗粒的烟气直接排入大气。在一些条件稍好一些的焚烧厂，烟气和飞灰颗粒会通过一个废热锅炉以及一个空气污染控制（APC）系统，这至少包括一个除尘装置，例如旋风除尘器、静电除尘器（ESP）、袋式除尘器或纤维过滤器、或者湿式洗涤除尘器；随后可能还会有几级烟气净化装置，这些装置或多或少会对尾气的净化起到一定作用，例如活性炭吸附或二噁英/氮氧化物去除装置（DeDiox/NO_x）催化剂。根据以往经验，可以认为尾气处理装置的复杂度及其工作效率将随着处理单元的增多以及不同技术的应用而增加。

PCDD/PCDF 可以随着生活垃圾进入焚烧炉、也可能在焚烧过程中产生，更多的，它们是在焚烧过程结束后、在烟气冷却的过程中形成。一般的，PCDD/PCDF 的大量形成是同较差的燃烧条件（批次式进料、高 CO 浓度等）、受污染的进料、以及除尘设备较高的运行温度（高于 200 °C）联系在一起。静电除尘器（ESP）的运行温度过高，就会导致 PCDD/PCDF 对于飞灰和空气的排放量增加。因而，这类焚烧设备的排放量将高于使用袋式除尘器或者使用低温运行的静电除尘器的焚烧设施。

在泰国进行的二噁英采样分析项目中，对一个生活垃圾焚烧场的排放情况进行了测试（UNEP 2001, Fiedler *et al.* 2002）。这个焚烧场日处理能力为 250 吨。采用往复炉排焚烧系统，后接一个废热回收锅炉、急冷设施、干石灰喷注装置、以及袋式除尘器。

PCDD/PCDF 对于土地的排放可以忽略不计，同时生活垃圾焚烧也没有对于产品的排放。对于水的排放只有在使用湿式洗涤除尘器并且处理水没有循环回用的情况下才会产生。如果不对排出的冷却水或是洗涤水进行足够的处理，那么就会产生对水的排放。因此，垃圾焚烧中 PCDD/PCDF 最主要的排放介质是大气和残渣。一般的，飞灰中浓度较高、而底灰中 PCDD/PCDF 浓度较低但是相应的产生量较多。如果将两种残余物混合，那混合物的污染程度将高于单独的底灰。对于那些有成套的废弃物管理规划的国家，飞灰通常是进行填埋处理。而底灰则经常被用作二次建材用于筑路等方面。根据技术工艺的不同，生活垃圾焚烧的排放因子被分为表 14 所列的四类。

表 14: 城市生活垃圾焚烧的排放因子

分类	排放因子 - $\mu\text{g TEQ/t}$ (焚烧的 MSW)		
	大气	飞灰	底灰
1. 简陋的焚烧设施, 无 APCS	3,500	-	75
2. 可控的焚烧设施, 最基本的 APCS	350	500	15
3. 可控的焚烧设施, 较好的 APCS	30	200	7
4. 先进的焚烧设施, 成熟的 APCS	0.5	15	1.5

以上这些默认的排放因子是基于一个基本假设, 也就是生活垃圾经焚烧处理后大约 1~2%生成飞灰、10~25%变成了底灰。表 14 中分别针对飞灰和底灰给出了各自的排放因子。如果上述两种残渣物被合并在一起处理, 那么只需将两者各自的排放因子加和即可。颗粒物的去除效率将随着焚烧设施档次的提升而增加。分类 1 的排放因子适用于那些处理量很小 ($< 500 \text{ kg/h}$) 并且操作简单的焚烧炉, 这类焚烧炉通常是批处理方式的并且没有设置的尾气处理设备系统 (APC)。而分类 4 的排放因子应该只适用于西欧国家的一些工艺技术高度成熟的生活垃圾焚烧设施, 这类焚烧设施在北美偶尔也有应用。只有在将 0.1 ng TEQ/Nm^3 作为强制的排放标准 (O_2 含量为 11%), 并且假设那些有问题的设施也将遵守这一规定时, 才能使用分类 4 的排放因子。对其余大部分的生活垃圾焚烧炉排放的计算一般采用分类 2 和分类 3 的排放因子。

6.1.1.1 向大气的排放

向大气的排放可以说是生活垃圾焚烧行业最为关注的途径。分类 1 中对于大气的默认排放因子 $3,500 \mu\text{g TEQ/t}$ 是通过一个具体的烟气流量为 $10,000 \text{ Nm}^3/\text{t}$ 生活垃圾, 并且排放浓度为 $350 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ 的生活垃圾焚烧设备折算出来的 (O_2 含量为 11%)。瑞士曾经有过 $3,230 \mu\text{g TEQ/t}$ 的排放因子的报道, 荷兰也报道过大约 $5,000 \mu\text{g I-TEQ/t}$ 的排放因子 (LUA 1997)。分类 2 假设如果烟气量下降至 $7,000 \text{ Nm}^3/\text{t}$ 生活垃圾, 那么燃烧条件也将更好、过剩的空气量也将相应减少。因子 PCDD/PCDF 的浓度下降至 50 ng TEQ/Nm^3 (O_2 含量为 11%)。使用这类排放因子的焚烧系统一般都装备有静电除尘器 (ESP)、多管旋风除尘器、或者简单的洗涤除尘器。在分类 3 中, 焚烧效率相比前面两类又得到进一步的提高, 尾气处理系统也有所提升 (例如: 静电除尘器+多重洗涤除尘器、干式喷注+袋式除尘器, 或者类似的组合), 烟气中 PCDD/PCDF 的浓度也随之降低至大约 5 ng TEQ/Nm^3 (O_2 含量 11%)。并且烟气量也降至大约 $6000 \text{ Nm}^3/\text{t}$ 生活垃圾。分类 4 代表了目前最先进的生活垃圾焚烧系统和尾气处理技术 (例如: 活性炭吸附单元、或者 SCR 选择性催化还原单元)。因此, 这类焚烧设施的烟气量仅有 $5000 \text{ Nm}^3/\text{t}$ 生活垃圾, 并且 PCDD/PCDF 的浓度低于 0.1 ng TEQ/Nm^3 (O_2 含量为 11%) (LUA 1997, IFEU 1998)。

泰国生活垃圾焚烧炉烟气中 PCDD/PCDF 的实测浓度 (O_2 含量为 11%) 为 0.65~3.10 ng I-TEQ/Nm³, 平均值为 1.71 ng I-TEQ/Nm³。PCDD/PCDF (Cl₄-Cl₈) 的总量为 41.3~239, 平均值为 122ng/Nm³ (氧气含量为 11%)。检测到的平均值 122 ng PCDD/PCDF/Nm³高于泰国政府针对生活垃圾焚烧炉设置的 30 ng/Nm³的排放标准。根据检测结果可以折算出排放因子大约为 6.1μg TEQ/t 生活垃圾。按照工具包分类, 它应该属于分类 3 并且采用 30μg TEQ/t 的排放因子。那么如果上述焚烧场如果应用工具包的排放因子计算排放量, 则会排放估算过高, 超出真实值的 5 倍; 但是总的来说对于数量级的预测还是比较一致的。

6.1.1.2 向水的排放

向水的排放在使用湿式洗涤被用来除尘或是对飞灰和底灰使用水冷降温的时候可能会产生。在这些情况下, 释放到水介质中的 PCDD/PCDF 量可以用默认的残渣物排放因子来估算。一般的, 排放到水中的 PCDD/PCDF 浓度都比较低, 只有 pg I-TEQ/L 量级, 最高的浓度报道是使用洗涤除尘器的出水 (未去除其中的颗粒物), 浓度低于 200 pg/L。水排放的大部分 PCDD/PCDF 都同颗粒物相关, 因此后续废水处理工序就能很好地去除这部分排放。此外, 生活垃圾焚烧设施装备的尾气处理系统一般都没有废水排放。目前, 这部分的排放还不能定量。

6.1.1.3 向土地的排放

生活垃圾焚烧过程没有对土地产生任何排放, 除非是焚烧的残渣不经任何处理而堆放或是于土地混合才会造成排放。这种情况造成的排放已经被包括在“对残渣的排放”中, 第6.1.2.5节。

6.1.1.4 向产品的排放

生活垃圾焚烧过程没有任何产品, 因此不存在这部分的排放因子。

6.1.1.5 向残渣的排放

尽管生活垃圾焚烧后飞灰量大约只是焚烧量的 1~2%, 但是飞灰中 PCDD/PCDF 的浓度还是相当可观的。在底灰中 PCDD/PCDF 的浓度相对要低一些, 但是相应的每吨生活垃圾焚烧底灰产生量大约为 10~20%。在一些西欧国家, 二十世纪六、七十年代生活垃圾中惰性成分以及玻璃含量较高时, 每吨生活垃圾焚烧产生的底灰甚至达到 300kg (30%)。飞灰和底灰中还含有一定量为完全燃烧的碳, 从 1% (分类 4) 到 30% (分类 1) 不等。由于灰分中这些未烧尽的碳很容易吸附 PCDD/PCDF, 因此分类 1 中的浓度最高。这里取 500ng TEQ/kg 底灰作为排放因子, 这个值大约是 1980 年代欧洲实测平均值的 10 倍左右。因为分类 1 的焚烧系统没有飞灰集尘装置, 因此这里没有针对分类 1 飞灰的排放因子。在分类 2 中, 由于燃烧效率有了显著提高、飞灰的烧失率更低, 因此假设飞灰中 PCDD/PCDF 浓度为 30000 ng TEQ/kg 飞灰, 底灰为 100 ng TEQ/kg。基于更好的燃烧效率和工艺过程, 分类 3 又将这个值削去了一半。分类 4 的

基础不仅仅是高效的燃烧，更有高效的集尘系统，尤其是对于细粒子的捕捉。这些细粒子比表面积较大，对 PCDD/PCDF 的吸附能力也较强。因此假若细粒子不能被很好的去除，那么总体的浓度是不会有进一步地下降的。因此，分类 4 飞灰中的浓度为 1000 ng TEQ/kg，底灰中的浓度则进一步降至 5 ng TEQ/kg。

6.1.2 危险废物焚烧

危险废物（HW）是指那些含有相当数量危险物质的残渣和废弃物。一般来说，只要是在保存和使用的时候有特殊的警告和限制的物品，包括日用消费品在内都属于危险废物的范畴。所有的日用消费品只要有上述的警告标识，在进入废物流后都应被认作是危险废物。它们包括溶剂和其它挥发性碳氢化合物、油漆、燃料、以及化学品，包括杀虫剂、除草剂、和其它卤代化合物、药品、电池、燃料、油和其它润滑剂、还有那些还有重金属的物质。此外，所有被上述物质玷污的物品，例如浸透上述化学品的抹布、纸张、处理过的木材、产品残渣等物质，也必须被归为危险废物。

工具包中所用的术语“危险废物”不包括医疗废物（见下一节，第6.1.3节），因为危险废物和医疗废物无论是在来源地点还是处理技术上都不尽相同。其次，在编制 PCDD/PCDF 排放清单时，这两类废弃物，例如：地点、产生量等原始数据的可获得性也有所区别。在寻找危险废物种类、产生量以及焚烧量等相关信息时，工业部以及那些私人处理公司应该是首先联系的对象。而对于医疗废物来说，更可能通过卫生部、地方卫生主管部门、或者是那些进行焚烧处理的医院获得相关信息。

通常危险废物的焚烧是在一些采用特殊技术的焚烧炉或者在旋转窑内进行的。采用特殊技术的焚烧炉包括技术水平较低的鼓形炉、炉排炉、或者马弗炉。同样，其它一些用于处理危险废物的技术，例如：超临界水氧化、电弧玻璃化技术等都属于特殊技术的范畴（尽管它们可能不属于焚烧技术）。由于各国对于危险废物的界定以及具体所采用的处理技术不同，因此各个危险废物焚烧处理厂之间也会有很大区别。下面的工艺简述仅仅是针对在商业焚烧处理中应用最为广泛的回转窑技术进行介绍。

固体危险废物通过进料槽被送入耐火材料衬里的旋转窑。高热值的液态和泥浆类废弃物通过位于旋转窑前壁的燃烧喷嘴雾化喷射注入窑体。废物在窑体内被点燃焚烧，通常温度都保持在 1000℃ 以上。一般的，危险废物经过 10~20 米长的旋转窑处理，会转化为烟气和炉灰/熔渣经炉尾排出。玻璃化的炉灰经水浴急冷后被分离沉淀。由于在大多数现代化的焚烧处理设施中，底灰大部分是熔渣，因此相对于飞灰熔渣中的 PCDD/PCDF 浓度较低。对于那些传统焚烧技术，目前没有相关数据。继续以旋转窑为例，烟气自窑体排出后进入二燃室，在这里高热值的危险废物继续焚烧，燃烧温度通常保持在 1200℃ 以上。同样的，在二燃室也需要补充助燃空气以辅助进一步的燃烧。当烟气离开两段式焚烧系统后，尾气处理方式类似于生活垃圾焚烧系统。很多时候，危险废物焚烧产生的残渣物也属于危险废物的范畴，因此它们通常是采用回炉焚烧处理的。一般的，危险废物焚烧炉的运行温度和过剩空气量需求都比生活垃圾焚烧炉要高。这样导致了气态 PCDD/PCDF 排放的相似性。但是由于危险废物中卤代有机物含量较高，因此任何不完全或者不充分的燃烧过程都会更容易导致 PCDD/PCDF 的排放。危险废物焚烧过程 PCDD/PCDF 的排放介质同生活垃圾焚烧相同。具体的排放因子如表 15 所示。

表 15: 危险废物焚烧的排放因子

分类	排放因子 - $\mu\text{g TEQ/t}$ (焚烧的危险废物)	
	大气	残渣 (仅指飞灰)
1. 简陋的焚烧设施, 无 APCS	35,000	9,000
2. 可控的焚烧设施, 最基本的 APCS	350	900
3. 可控的焚烧设施, 较好的 APCS	10	450
4. 先进的焚烧设施, 成熟的 APCS	0.75	30

这些默认的排放因子是基于这样的假设: 危险废物经焚烧处置后大约有 3% 转化为飞灰, 而在分类 3 和分类 4 中底灰处置相关的 PCDD/PCDF 排放可以忽略不计。分类 1 和分类 2 底灰中 PCDD/PCDF 浓度数据不详。同样的, 颗粒物的去除效率随着焚烧及配套设施质量增加而提高。分类 4 的排放因子应该只适用于西欧和北美一些国家的工艺技术高度成熟的危险废物焚烧设施。只有在将 0.1 ng TEQ/Nm^3 (O_2 含量为 11%) 作为强制的排放标准, 例如欧洲法规, 并且假设那些有问题的设施也将遵守这一规定时, 才能使用分类 4 的排放因子。对其余大部分的危险废物焚烧炉排放的计算一般采用分类 2 和分类 3 的排放因子。分类 1 的排放因子适用于处理量较小 ($< 500 \text{ kg/h}$), 并且简陋的焚烧炉, 这类焚烧炉通常采用批次式处理并且不设尾气处理系统, 例如: 马弗炉。

6.1.2.1 向大气的排放

大气是危险废物焚烧过程 PCDD/PCDF 最主要的排放介质。分类 1 中的排放因子是通过一个烟气流量为 $17500 \text{ Nm}^3/\text{t}$ 危险废物, 并且排放浓度为 2000 ng TEQ/Nm^3 的危险废物焚烧设备折算出来的。分类 2 由于采用较好的燃烧控制以及较低的过剩空气, 因此其排放因子的计算是基于 $15000 \text{ Nm}^3/\text{t}$ 危险废物的基本假设。同时分类 2 烟气中 PCDD/PCDF 的浓度也降至 20 ng TEQ/Nm^3 (O_2 含量为 11%)。在分类 3 中, 焚烧效率相比前面两类又得到进一步的提高, 尾气处理系统也有所提升。因此烟气中 PCDD/PCDF 的浓度也随之降低至大约 1 ng TEQ/Nm^3 (O_2 含量 11%)。并且烟气量也降至大约 $10000 \text{ Nm}^3/\text{t}$ 危险废物。分类 4 代表了目前最先进的危险废物焚烧系统和尾气处理技术。这类焚烧设施的烟气量仅有 $7500 \text{ Nm}^3/\text{t}$ 危险废物, 并且 PCDD/PCDF 的浓度低于 0.1 ng TEQ/Nm^3 (O_2 含量为 11%) (LUA 1997, IFEU 1998, Environment Canada 1999)。

6.1.2.2 向水的排放

向水的排放只有在使用湿式洗涤除尘时才会产生。在这些情况下, 释放到水介质中的 PCDD/PCDF 量可以用默认的残渣物排放因子来估算。目前报道的 PCDD/PCDF 向水排放的最大值是某个湿式洗涤除尘器的出水, 浓度低于 $0.15 \mu\text{g TEQ/t}$ (LUA 1997)。总体看来, 水并不是危险废物焚烧的重点排放介质。

6.1.2.3 向土地的排放

危险废物焚烧过程没有对土地产生任何排放，除非是焚烧的残渣不经任何处理而堆放或是于土地混合才会造成排放。这种情况造成的排放已经被包括在第6.1.2.5节“向残渣的排放”中。

6.1.2.4 向产品的排放

危险废物焚烧不产生任何产品，因此也不存在这部分排放。

6.1.2.5 向残渣的排放

由于没有分类 1 和分类 2 焚烧设施底灰中 PCDD/PCDF 的浓度数据；对于分类 3 和分类 4，由于假设对于这类危险废物焚烧设施没有底灰的排放，底灰对于残渣的排放没有贡献；因此，危险废物焚烧过程中残渣的 PCDD/PCDF 排放因子只考虑飞灰的贡献。一般，飞灰的产生量是危险废物焚烧量的 3%左右。飞灰中含有一定量未烧尽的碳，大约是 0.5%（分类 4）到 20%（分类 1）。由于灰分中这些未烧尽的碳很容易吸附 PCDD/PCDF，因此分类 1 中的浓度最高，大约是 300000 ng TEQ/kg 飞灰。在分类 2 中，由于燃烧效率有了显著提高，飞灰的烧失量更低，PCDD/PCDF 的浓度降至 30000ng TEQ/kg 飞灰。基于更好的燃烧效率和更低的烧失率，分类 3 中的浓度削减至 15000ng TEQ/kg 飞灰。分类 4 的基础不仅仅是高效的燃烧，更有高效的集尘系统，尤其是对于细粒子的捕捉。这些细粒子比表面积较大，对 PCDD/PCDF 的吸附能力也较强。因此，分类 4 飞灰中的浓度降至 1000 ng TEQ/kg 飞灰。如果没有飞灰的数据而只有烟气排放的相关数据，可以假设对于残渣的排放在数量级上同向空气的排放基本相似。因此，总排放量可以被认为是平均地由对大气的排放和对残渣的排放两部分组成。但是，这样的估算可能有失精确，因为不同特制不同组分的危险废物飞灰可能会导致排放的不同。

6.1.3 医疗废物焚烧

医疗废物是指由医疗活动所产生的废物。这里的医疗活动不特指在医院发生，或是由医生、牙医、或其他医师的相关活动。医疗活动中所产生的废物包括在对人或者动物治疗的时候产生的传染性物质、分泌物、血液、药品、包扎绷带、和其他一些器具。为了彻底的销毁医疗废物携带的病毒、细菌、和病原体，通常都是采用热处理方式（焚烧或者高温分解）进行处置。此外，考虑到医疗废物的产生和组成，它很可能还有毒性物质，例如：重金属、二噁英和呋喃的前体物等。在很多国家，医疗废物是得到特殊监管的一类废弃物。并且实践表明，焚烧是彻底处置医疗废物最为有效的方法。但同时发现，在一些小型的，运行控制不佳的焚烧炉内焚烧医疗废弃物是 PCDD/PCDF 的主要排放源（UNEP 1999）。因此在发达国家，对于这类小型焚烧炉都采取了关停或者升级的处理方式。根据这些经验，工具包专门设立一节用以讨论医疗废物的热处理过程。关于医疗废弃物产生和焚烧的地点、数量、类型等信息可以通过卫生部或者当地政府等机构，以及那些处理这类废物的私人公司获得。

通常，医疗废物的焚烧都是采取就地处理的方式，即在医院或者药厂采用小型、批次式焚烧炉进行焚烧。很多情况是大型集中处置的医疗废物焚烧设施每周只运行 5 天、每天 8 小时。大型连续运行的医疗废物焚烧炉极其少见，并且基本上都在西欧和北美。同样，现有的医疗废物焚烧系统中也很少采用废热回收锅炉。

在泰国开展的 PCDD/PCDF 监测项目可以提供来自一个发展中国家的结果。这个焚烧厂由两个完全相同的单元组成，每天早上开炉直到当天所有的医疗废物全部被焚烧处置完毕。该焚烧炉采用固定式炉排，并设有一个二燃室和两个后燃器。需要注意的是上面提到的这些附属设备并不都是在最初设计焚烧炉的时候就有的。烟气在通过烟囱排放前先经过一个碱性水浴装置。总的来说，这套焚烧设备的设计水平以及维护状况都比较不乐观（UNEP 2001, Fiedler *et al.* 2002）。

工具包根据医疗废物焚烧设施的不同将其排放因子分为 4 类（表 16）。医疗废物焚烧高 PCDD/PCDF 排放主要是由于批次式焚烧造成的。时停时开的运行状况使得起炉加热和停炉冷却的时段较长，焚烧炉有很长一段时间都处于热解条件下。结合医疗废物高热值和高卤代塑料的特点，医疗废物焚烧比生活垃圾焚烧更容易生成 PCDD/PCDF 污染物。最主要的排放介质是大气和残渣（由于缺乏底灰的相关数据，这里残渣只考虑飞灰）。对于水几乎没有排放，因为一般配套的尾气处理设施很少会产生污水。

表 16：医疗废物焚烧的排放因子

分类	排放因子 - $\mu\text{g TEQ/t}$ （焚烧的医疗废物）	
	大气	残渣
1. 简陋的焚烧设施，无 APCS	40,000	200 *
2. 可控的焚烧设施，最基本的 APCS	3,000	20 *
3. 可控的焚烧设施，较好的 APCS	525	920 **
4. 先进的焚烧设施，成熟的 APCS	1	150 **

* 仅指留在燃烧室中的底灰

** 指底灰加飞灰

这些默认的排放因子是基于以下这样的假设，医疗废物经焚烧处置后大约有 3% 转化为飞灰；同时由于缺乏监测数据，对于底灰中 PCDD/PCDF 的排放目前仍处于未知状态。同样，颗粒物的去除效率随着焚烧及配套设施质量增加而提高。分类 1 的排放因子适用于处理量小、设备简陋、间断运行、并且不设有二燃室的焚烧炉。这类焚烧炉也没有相应的温度控制和尾气控制设备。分类 2 的排放因子适用于那些配备运行控制和后燃设备的焚烧炉。然而，适用于分类 2 的焚烧炉仍是采用批次式焚烧处理模式的。分类 3 应适用于那些可控的批次式焚烧炉。这一类的焚烧炉应配有例如静电除尘器（ESP）、布袋除尘器之类的尾气处理设备。分类 4 只适用于西欧和北美一些国家的工艺技术高度成熟的医疗废物焚烧设施。只有在将 0.1 ng TEQ/Nm^3 （ O_2 含量为 11%）作为强制的排放标准，并且假设所有的设施都将遵守这一规定时，才能使用分类 4 的排放因子。对于后一种情况，到底是连续运行式焚烧炉还是批次处理式焚烧炉就没有什么意义了，因为这些设备都需要使用燃油或者天然气进行预热。直到焚烧炉的运行温度高于 900°C 才开始送入医疗废物。其余大部分的医疗废物焚烧炉排放的计算一般采用分类 2。大型集中处置焚烧设施可以采用分类 3 的排放因子进行估算。

6.1.3.1 向大气的排放

大气是医疗废物焚烧过程 PCDD/PCDF 最主要的排放介质。分类 1 中的排放因子是通过一个烟气流量为 20000 Nm³/t 医疗废物，并且排放浓度为 2000 ng TEQ/Nm³（O₂ 浓度为 11%）的医疗废物焚烧设备折算出来的。分类 2 由于采用较好的燃烧控制以及较低的过剩空气，因此其排放因子的计算是基于 15000 Nm³/t 医疗废物的基本假设。同时分类 2 烟气中 PCDD/PCDF 的浓度也降至 200ng TEQ/Nm³（O₂ 含量为 11%）。在分类 3 中采用的是欧洲实测数据，浓度为 35 ng I-TEQ/Nm³（O₂ 浓度为 11%），烟气量为 15000 Nm³/t 医疗废物。分类 4 代表了目前最先进的医疗废物焚烧系统和尾气处理技术。这类焚烧设施的烟气量仅有 10000 Nm³/t 医疗废物，并且 PCDD/PCDF 的浓度低于 0.1 ng TEQ/Nm³（O₂ 含量为 11%）（LUA 1997, IFEU 1998, Environment Canada 1999）。

泰国医疗垃圾焚烧炉烟气中 PCDD/PCDF 的实测浓度（O₂ 含量校准至 11%）为处理线 A: 21.8~43 ng I-TEQ/Nm³；处理线 B: 10.7~45.0 ng I-TEQ/Nm³。平均值分别为 33.8 和 28.6 ng I-TEQ/Nm³。PCDD/PCDF（Cl₄-Cl₈）的总量为 41.3~239，平均值为 122ng/Nm³（氧气含量为 11%）。从上述检测结果折算出的排放因子大约在 1200 μg TEQ/t 医疗废物，这个值处于分类 2（3,000 μg TEQ/t）和分类 3（525 μg TEQ/t）的排放因子之间的水平。

6.1.3.2 向水的排放

向水的排放只有在使用湿式洗涤除尘时才会产生。这种情况很少发生，只是在西欧有时候会使用湿式洗涤来吸收烟气中的酸性气体。这类设备应该使用分类 4 的排放因子进行估算。目前还没有检出湿式洗涤后出水中的 PCDD/PCDF 含量。如果医疗废物焚烧系统采用湿式洗涤或是灰烬急冷设备，那么应该注意可能造成的水排放。

6.1.3.3 向土地的排放

医疗废物焚烧过程没有对土地产生任何排放，除非是焚烧的残渣不经任何处理而堆放或是于土地混合才会造成排放。这种情况造成的排放已经被包括在第 6.1.3.5 节“向残渣的排放”中。

6.1.3.4 向产品的排放

医疗废物焚烧不产生任何产品，因此也不存在这部分排放。

6.1.3.5 向残渣的排放

飞灰中的 PCDD/PCDF 浓度是相当高的。由于缺乏底灰中 PCDD/PCDF 的浓度，因此工具包提供的医疗废物焚烧残渣类的排放因子实际上只是飞灰的排放。当焚烧条件较差时（例如使用批次式焚烧炉），医疗废物焚烧过程排放的 PCDD/PCDF 会很

高。分类 1 和分类 2 的焚烧设施由于缺少集成装置因此不会产生飞灰。在这种情况下，残渣物是指焚烧后留在炉膛内的灰烬和熔渣。分类 1 给出的排放因子是基于每吨医疗废弃物经焚烧处理后产生 200kg 残渣，并且残渣中 PCDD/PCDF 的排放浓度为 1000 ng TEQ/kg 的假设。分类 2 的燃烧条件略有改善，底灰中的浓度仅有 100 ng TEQ/kg，因此排放因子取 20 μg TEQ/t 医疗废物。

对于分类 3 和分类 4，飞灰被收集并同炉排灰混合，飞灰量大约是医疗废物的 3% 左右。分类 3 给出的排放因子是通过飞灰中 30,000 ng TEQ/kg 的含量和炉排灰中 100 ng TEQ/kg（同分类 2 相同）折算出的。分类 4 的焚烧系统拥有相对更高的焚烧效率，因此未烧尽碳中大约有 1% 为有机碳，并且对于小粒径的颗粒物的捕集效率也相对较高。分类 4 中，飞灰量大约是 30kg/t 医疗废物，其中 PCDD/PCDF 的浓度为 5000 ng TEQ/kg 飞灰，10 ng TEQ/kg 炉排灰。这些细粒子比表面积较大，对 PCDD/PCDF 的吸附能力也较强，因此残渣中的浓度并没有进一步削减。

泰国危险废物焚烧炉实测项目中，残渣中 PCDD/PCDF 的浓度相当的高。这主要是由于初级燃烧室以及运行条件较差，并且底灰只是留在炉膛中慢慢冷却而没有采用任何处理方式。这样的条件导致了高浓度的 PCDD/PCDF。底灰中的浓度大约是 1390~1980 TEQ/kg 底灰。这大约是分类 2 底灰中浓度值的 20 倍（UNEP 2001, Fiedler *et al.* 2002）。

6.1.4 轻质废物焚烧

轻质废物（LFSW）（有时也指破碎机产生的碎屑或者是轻质的合称）是指破碎机所产生的轻质碎片。在很多国家，为了减小废物容积并且分离出诸如塑料和复合物等可循环利用的材料，经常破碎处理一些大件物品，包括：旧汽车、大行家用电器、大体积容器等。传统的分离工序包括：筛选、过滤、和破碎过程，主要是利用不同材料重量的差别，或是含金属铁物质的磁性来将这些物品破碎并分离成黑色金属、有色金属、玻璃、其他惰性重物、和轻质碎片。在某些时候这些轻质废物没有任何利用价值可以采用焚烧处理。

轻质废物焚烧排放源所关注的排放介质是大气和残渣。一般即使使用尾气处理系统，也不会排放污水。因此三类排放因子如表 17 所示。

表 17：轻质废物焚烧排放因子

分类	排放因子- μg TEQ/t（焚烧的 LFSW）	
	大气	残渣
1. 不可控序批式焚烧，无 APCS	1,000	ND
2. 可控的序批式焚烧，无或最基本的 APCS	50	ND
3. 先进的连续进料焚烧，成熟的 APCS	1	150

上面给出的 LFSW 焚烧的排放因子是基于这样的假设，LFSW 经焚烧处置后大约有 1% 转化为飞灰；分类 1 的排放因子适用简单的焚烧设施，例如：油桶、圆桶、或者简单的固定炉排式焚烧炉。这类焚烧炉也没有相应的焚烧控制和尾气处理设备。批次进料并且没有尾气处理设施的焚烧炉也应该属于分类 1。分类 2 的排放因子适用于那

些配备一定诸如，低量/过量助燃空气、司炉控制、流化床等焚烧运行控制技术以及诸如静电除尘器（ESP）、布袋除尘器、或者湿式洗涤除尘的焚烧炉。分类 2 的排放因子同样适用于采用批次式焚烧处理模式的焚烧炉，只要它们采用了焚烧控制以及足够的尾气处理设备。大部分 LFSW 焚烧设施的排放估算都可以使用分类 1 和分类 2 的排放因子。分类 3 只适用于西欧和北美一些国家的工艺技术高度成熟的废弃物衍生燃料（RDF）焚烧炉。只有在将 0.1 ng TEQ/Nm^3 （ O_2 含量为 11%）作为强制的排放标准，并且假设所有的设施都将遵守这一规定时，才能使用分类 3 的排放因子。

6.1.4.1 向大气的排放

大气是轻质废物（LWSF）焚烧过程 PCDD/PCDF 最主要的排放介质。对于这类排放源的检测数据还非常有限。分类 1 中的排放因子是基于美国环保署（USEPA）一个关于生活废弃物庭院油桶焚烧的研究结果得出了排放因子为 1000 ng TEQ/kg 。这主要是因为这类生活废弃物的组成和轻质废物十分类似。分类 2 采用了一系列西欧以及北美废弃物衍生燃料（RDF）焚烧设备，以及日本一个采用了简单的尾气处理设施的流化床焚烧炉的排放数据作为参考。排放因子为 $50 \mu\text{g TEQ/t}$ 。分类 3 代表了目前最先进的 LFSW 焚烧系统和尾气处理技术。这类焚烧设施的烟气量仅有 $10000 \text{ Nm}^3/\text{t}$ 轻质废物，并且 PCDD/PCDF 的浓度低于 0.1 ng TEQ/Nm^3 （ O_2 含量为 11%）（LUA 1997, IFEU 1998, Environment Canada 1999）。

6.1.4.2 向水的排放

目前没有 LFSW 焚烧炉使用洗涤除尘器出水中 PCDD/PCDF 浓度的数据。因此无法提供针对这一介质的排放因子。

6.1.4.3 向土地的排放

轻质废物（LFSW）焚烧过程没有对土地产生任何排放，除非是焚烧的残渣不经任何处理而堆放或是于土地混合才会造成排放。这种情况造成的排放已经被包括在第 6.1.4.5 节“向残渣的排放”中。

6.1.4.4 向产品的排放

本过程没有任何产品，因此也不存在向产品的排放。

6.1.4.5 向残渣的排放

飞灰中 PCDD/PCDF 的浓度应该很高。一般飞灰是 LFSW 焚烧量的 1% 左右，其中含有大约 5%（分类 3）到 30%（分类 1）未燃尽碳。在分类 1 中，焚烧设施没有配备任何尾气处理系统，因此飞灰没有被收集而是直接排放到大气中。即使没有任何特殊的除尘设备，并且大部分飞灰通过烟囱排放出去了，仍有一些飞灰炉中和烟囱中仍会

有一些飞灰。由于飞灰中未烧尽的碳很容易吸附 PCDD/PCDF，因此分类 1 情况下飞灰中的浓度是最高的。然而，由于没有准确的数据。分类 3 不仅是指高效的焚烧而且也是高效的集尘装置，尤其是针对那些细小飞灰粒子的捕集。因此，选择 15000 ng TEQ/kg 飞灰作为排放因子。细粒子比表面积较大，对 PCDD/PCDF 的吸附能力也较强，因此残渣中的浓度并没有进一步削减（US EPA 1999, LUA 1997, IFEU 1998）。

6.1.5 水处理污泥焚烧

水处理污泥是废水处理过程的产物。这里的废水是不特指其来源的（例如：城市生活、农业或者工业活动所产生的废水等。废水中的固体物质一般在处理过程中都被去除了。由于 PCDD/PCDF 的疏水亲脂特性，它们一般吸附在废水中的固体物质上。如果这些物质没有被去除，那么 PCDD/PCDF 就将同废水一起被排放。固体物质可以通过过滤和絮凝工艺来去除，因此 PCDD/PCDF 都随着这些物质被捕集在水处理污泥中去了。这些污泥可以采用焚烧处理（发电厂或水泥厂共燃、湿式氧化、高温分解、气化等）、或者其他方式、填埋等。本节主要是叙述水处理污泥焚烧处理过程中 PCDD/PCDF 排放的问题。填埋相关的内容，在源类别 9（第6.9.2节）加以叙述。水污泥焚烧处理十分常见，尤其是在发达国家。工业生产产生的污泥，例如纸浆造纸污泥，由于具有一定的热值可以用作取暖或发电的目的，一般都是采用焚烧处理方式的。关于这一部分的内容在源类别 7 有（第6.7.1节）详细叙述。另一种处理方式是在锅炉中共燃烧，例如化石燃料锅炉（见源类别 3——第6.3.1节）或者水泥窑焚烧（源类别 4——第6.4.1节）。

如果采用鼓泡式流化床或者循环流化床焚烧污泥，由于较好的焚烧条件，PCDD/PCDF 的形成受到很大限制。同时，循环流化床的关键步骤——高效的除尘装置也可以见地 PCDD/PCDF 的排放。其它常用的焚烧炉包括垂直旋转窑、开平炉、炉排炉和马弗炉。所有这些炉型都会产生少量的 PCDD/PCDF，具体的量主要是由所焚烧的污泥的组分所决定的。如果焚烧的污泥中还有较高量的卤代碳氢化合物或者其它有机污染物、以及诸如铜之类的重金属，那么可能会导致 PCDD/PCDF 排放的增加。

水处理污泥焚烧排放源所关注的排放介质是大气和残渣。对水的排放只有在使用湿式洗涤除尘的时候才会产生。三类排放因子如表 18 所示。

表 18：水处理污泥焚烧的排放因子

分类	排放因子 - $\mu\text{g TEQ/t}$ (水处理污泥)	
	大气	残渣
1. 陈旧的序批式设施, 无或极少的 APCS	50	23
2. 经改进的连续运行和受控的设施, 有部分 APCS	4	0.5
3. 现代化的先进的连续式受控的设施, 完善的 APCS	0.4	0.5

6.1.5.1 向大气的排放

大气是污水处理污泥焚烧过程 PCDD/PCDF 最主要的排放介质。分类 1 中的排放因子是基于比利时和英国的两个研究结果得出的。在比利时的例子中, 烟气中平均浓度为 4 ng TEQ/Nm^3 (O_2 含量为 11%), 烟气流量为 $12,500 \text{ Nm}^3/\text{t}$ 污水处理污泥; 英国报道的“多床炉+静电除尘”烟气中的浓度为 77 ng TEQ/kg 污泥。分类 2 的排放因子是由荷兰的一个采用“流化床+洗涤器+静电除尘”技术的焚烧设施监测结果得出的。分类 3 的排放因子适用于使用流化床焚烧技术, 并且配备较好的尾气处理系统并且能持续稳定的维持排放浓度在 $0.1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ (O_2 含量为 11%) 标准以下的焚烧炉 (加拿大、德国、瑞士监测结果) (LUA 1997, IFEU 1998, Environment Canada 1999)。

6.1.5.2 向水的排放

目前没有水处理污泥焚烧炉使用洗涤除尘器出水中 PCDD/PCDF 浓度的数据。然而, 由于一般湿式洗涤除尘产生的污水都会被重新引入污水处理厂进行处理, 因此可以推断污水处理污泥焚烧不向水排放 PCDD/PCDF。

除了使用湿式洗涤除尘器之外, 同样要注意那些采用水冷来给尾气或者炉灰降温的出水和归去。欧洲的清单报告 (EU 1999) 指出, 污水处理污泥焚烧设施中湿式洗涤除尘出水中 PCDD/PCDF 的浓度在 $1.2 \sim 6.5 \text{ pg I-TEQ/L}$ 。

6.1.5.3 向土地的排放

没有向土地的排放, 除非是焚烧的残渣不经任何处理而堆放或是于土地混合才会造成排放。

6.1.5.4 向产品的排放

本过程没有产品, 因此没有向产品的排放。

6.1.5.5 向残渣的排放

英国的测试 (Dyke *et al.* 1997) 表明, 多床炉炉灰中 PCDD/PCDF 浓度为 39 ng TEQ/kg, 静电除尘器捕集的飞灰中浓度为 470 ng TEQ/kg。多床炉产灰量大约为每吨污泥焚烧产生 430kg 炉灰和 13kg 飞灰。流化床焚烧炉灰中 PCDD/PCDF 的浓度水平要相对低得多 (<1 ng TEQ/kg)。流化床使用静电除尘器的产灰率大约是 373kg/t。

因此, 分类 1 残渣的排放因子是 23 µg TEQ/t 污泥, 分类 2 为 0.5 µg TEQ/t 污泥。分类 3 的排放因子同分类 2 相同。

6.1.6 废木材及生物质材料焚烧

这个子类别叙述的是废木材以及生物质材料在焚烧炉内于可控条件下的焚烧。本节中提到的焚烧是指废木材和生物质材料的焚烧, 它们可能是处理过的或者是被混合后处理的木材以及或是受污染的生物质材料。废生物质材料的焚烧炉焚烧包括从完全无控制的焚烧到全过程控制焚烧等很多情况。关于以供热和发电为目的的清洁生物质材料焚烧将在第 6.3.2 节叙述。其它任何“清洁的”或是受污染的生物质材料的田间焚烧将在第 6.6 节——“露天焚烧过程”中讨论。

很多人类活动都会产生受污染的木材和其它生物质材料。最主要的是木材加工业 (例如: 建筑材料、家具、包装材料、玩具、造船、其它建造等)。此外, 建筑废料的焚烧包含在本排放源类别中。这些废木材/生物质材料中可能含有油漆、涂料、杀虫剂、防腐剂、防污剂、和其它很多物质。这些物质在同生物质材料一同焚烧时, 会增加 PCDD/PCDF 的形成。在很多时候较差的燃烧条件导致了 PCDD/PCDF 的形成和排放的增加。

在现代的焚烧设施中, 都是采用固定式焚烧炉或者流化床焚烧炉来处理生物质材料的。由于这类焚烧设施可以保证较好的焚烧条件, 因此 PCDD/PCDF 的形成受到了很大的限制。并且这类焚烧厂一般都配备高效的污控系统, 尤其是高效的除尘系统, 这也是循环流化床焚烧系统的一个关键组成。其它常用的焚烧炉包括垂直旋转窑、开平炉、炉排炉和马弗炉。所有这些炉型都会产生少量的 PCDD/PCDF, 具体的量主要是由所焚烧的生物质材料的组分所决定的。如果焚烧的生物质中还有较高量的卤代碳氢化合物或者诸如铜、铅、锡、或者镉之类的重金属, 那么可能会导致 PCDD/PCDF 排放的增加。废木材以及生物质材料焚烧的三类排放因子如表 19 所示。

表 19：废木材以及生物质材料焚烧的排放因子

分类	排放因子 - $\mu\text{g TEQ/t}$ (焚烧的生物质材料)	
	大气	残渣 (仅指飞灰)
1. 陈旧的序批式设施, 无或极少的 APCS	100	1,000
2. 经改进的连续运行和受控的设施, 有部分 APCS	10	10
3. 现代化的先进的连续式受控的设施, 完善的 APCS	1	0.2

6.1.6.1 向大气的排放

大气是废木材和生物质材料焚烧过程 PCDD/PCDF 最主要的排放介质。所有三类排放因子的推算都是基于现有的监测数据报道。目前的报道的浓度主要在 $130\mu\text{g TEQ/t}$ (比利时研究结果) 和 $1\mu\text{g TEQ/t}$ (加拿大和瑞典研究结果) 之间。因此, 分类 1 主要采用了 $100\mu\text{g TEQ/t}$ 的排放因子用于那些传统无控制焚烧设施的估算。分类 2 代表了过程控制较好的焚烧设施。对于这类焚烧设施采用 $10\mu\text{g TEQ/t}$ 作为排放因子。最后, 分类 3 选择 $1\mu\text{g TEQ/t}$ 作为排放因子, 这一类焚烧设施主要是指较为现代的废木材和生物质材料焚烧设施 (LUA 1997, IFEU 1998, Environment Canada 1999)。

6.1.6.2 向水的排放

这种排放介质被认为对于该类源不是重要的。

6.1.6.3 向土地的排放

没有向土地的排放, 除非是焚烧的残渣不经任何处理而堆放或是于土地混合才会造成排放。这种情况造成的排放已经被包括在第 6.1.6.5 节“对残渣的排放”中。

6.1.6.4 向产品的排放

本过程没有产品, 因此也没有排放因子。

6.1.6.5 向残渣的排放

由于废木材及生物质材料灰烬中含有较高浓度的未燃尽碳, 灰烬中 PCDD/PCDF 浓度相对较高。尤其是那些传统的焚烧炉, 大量的气体排放说明了相对较低的燃烧效率以及随之而来的飞灰中较高浓度的未燃尽碳。因此, 飞灰中高浓度的 PCDD/PCDF 是可以预见的。不幸的是只有加拿大和德国有少量浓度值相差很大的数据报道, 高的

到 23000 ng TEQ/kg 飞灰，低的仅仅 3.7 ng TEQ/kg 飞灰。另外飞灰产生率的报道也从 3%到 10%不等，工具包取平均值 5%作为飞灰焚烧率。根据以上报道，工具包选择 1000 μ g TEQ/t 作为分类 1 的排放因子，选择 0.3 μ g TEQ/t 作为分类 3 的排放因子。对于分类 2，由于缺乏数据，则采用了上述两者的中位数（LUA 1997, IFEU 1998, Environment Canada 1999）。在分类 1 的焚烧设施中，因为没有配备尾气处理系统，因此飞灰大都没有捕集而随这烟气直接排放到大气中了。尽管没有设置任何除尘器并且大部分飞灰都从烟囱排放到大气之中，但是仍有一些飞灰残留在炉膛、管道以及烟囱之中。目前没有关于废木材及生物质燃料焚烧底灰中的数据，这也导致了工具包中残渣部分仅仅是指飞灰中的排放因子。

6.1.7 动物尸体的焚毁

采用热处理方式销毁动物尸体可以避免有于自然腐败造成的公众健康卫生风险。由于这类焚烧的目的是消毒以及彻底消除生物活性，而不是为了彻底的焚烧或者是利用其中的热能，动物畜体焚毁过程本身很少得到有效的控制并且通常情况下焚烧都是不充分的。

动物尸体的焚毁所采用的焚烧炉一般都是一些技术含量较低，设备简陋的焚烧炉。因此很难在这里描述一个典型的动物尸体焚烧炉。这些焚烧炉通常并不是被设计成能够保证控制燃烧条件，或者是拥有高效除尘系统的焚烧炉，因此它们很难确保 PCDD/PCDF 的低排放。

动物尸体焚烧主要的排放介质是大气和残渣。只有那些采用露天焚烧的情况下，才会产生对土地的排放。然而，目前并没有相关的数据。表 20 给出了动物畜体焚烧的 3 类排放因子。

表 20: 动物尸体焚毁的排放因子

分类	排放因子 - μ g TEQ/t (焚毁的动物尸体)	
	大气	残渣
1. 陈旧的序批式设施，无或极少的 APCS	500	ND
2. 经改进的连续运行和受控的设施，有部分 APCS	50	ND
3. 现代化的先进的连续式受控的设施，完善的 APCS	5	ND

6.1.7.1 向大气的排放

大气是动物畜体（屠宰后）焚烧过程 PCDD/PCDF 最主要的排放介质。所有三类排放因子的推算都是基于现有的监测数据报道。目前的报道的浓度主要在 50 μ g TEQ/100kg（英国研究结果）和 0.5 μ g TEQ/100kg（奥地利和德国研究结果）之间。因此，分类 1 主要采用了 500 μ g TEQ/t 畜体的排放因子用于那些传统无控制焚烧设施的估算。基于瑞士、德国和英国的监测数据，分类 2 代表了过程控制较好的焚烧设施。对于这类焚烧设施采用 5 μ g TEQ/100kg (=50 μ g TEQ/t) 畜体作为排放因子。最后，

分类 3 选择 $5\mu\text{g TEQ/t}$ 作为排放因子，这一类焚烧设施主要是指较为现代的动物畜体焚烧设施（[LUA 1997](#), [IFEU 1998](#)）。

6.1.7.2 向水的排放

这种排放介质被认为对于该类源不是重要的。

6.1.7.3 向土地的排放

仅仅当动物尸体的焚烧是直接在地面进行的情况，才会造成向土地的排放。这种情况在本节没有提及，将在[第6.6.2节](#)叙述。

6.1.7.4 向产品的排放

本过程没有产品，因此没有向产品的排放。

6.1.7.5 向残渣的排放

由于灰烬中通常还有较高浓度的未燃尽碳，因此灰烬中 PCDD/PCDF 的浓度也相对较高。尤其是在那些较为陈旧的焚烧炉以及露天焚烧的情况下。大量的气体排放说明了相对较低的燃烧效率以及随之而来的飞灰中较高浓度的未燃尽碳。因此，飞灰中高浓度的 PCDD/PCDF 是可以预见的。但是由于缺乏监测数据，所以工具包没有为动物尸体焚烧的残渣制定排放因子。

6.2 主要源类别 2 – 铁和有色金属生产

钢铁工业和有色金属工业都是原材料密集型和能源密集型工业。大量的物质输入并以尾气和残渣的形式输出是这类工业的一个重要特点。对于它们来说，最重要的排放介质是空气。此外，再生金属生产以及相当的固体废料循环利用都是这类工业的重要特点。矿石和浓缩物中除了那些目标金属外，还含有大量其它金属。冶金过程也就是被设计用来提取纯化出目标金属并同时回收其它有价值的金属物质。这里指的其它有价值的金属一般都会富集在前述冶金过程的残渣中，而这些残渣则变成其它金属回收生产的原料。最后，除尘器捕获的集尘可以循环回用于同一个工序，或者用于有色金属的回收生产，也可以作为其它应用。

在本工具包中，初级金属冶炼是指从原生矿石中（无论硫化矿或者氧化矿石），通过浓缩、熔融、还原、精练等工序获得诸如：铁、铜、铝、铅、锌等金属的过程。再生金属生产则是利用那些附有塑料、油漆、油污的金属废料、废旧电池（用于铅生产）、沉泥、以及冶金或其它生产过程产生的飞灰作为原料进行金属冶炼生产的过程。在本章中，“初级”金属生产是指在冶炼过程中没有使用废旧材料作为原料的生产过程。

PCDD/PCDF 是同金属冶炼过程联系在一起的，尤其是再生金属冶炼过程已经被认为是二噁英和呋喃的一个重要排放源（LUA 1997, LUA 2000, UNEP 1999）。此外，一些需要氯化处理的工艺，例如电解海水或者白云石生产镁的过程都会产生 PCDD/PCDF（见第6.2.9节）。PCDD/PCDF 及其前体物质可以附着在原料中进入生产工艺，也可以由一些短链的碳氢化合物通过从头合成作用（*de novo synthesis*）在冶炼炉或者尾气处理系统内生成。PCDD/PCDF 很容易附着在固体颗粒物的表面，因此可以通过去除集尘、洗涤器沉泥和飞灰等固体颗粒物而除去它们（Fiedler 1998, BREF 2001a）。

再生金属工业的生产依仗于来自废物工业的再生原料和其它含金属物质的废物。即使是在高品质的废料中，杂质都是导致 PCDD/PCDF 在不完全燃烧条件下，或者是通过从头合成反应形成的一个重要原因。附着在废料上的油和其它有机物以及其它碳源，例如：部分燃烧的燃料和一些冶炼过程中的还原剂（焦炭），它们同无机氯元素或其它有机氯化物在 250~450℃条件下反应会生成 PCDD/PCDF（见第3章）。这一过程被叫做从头合成反应（*de novo synthesis*），原料中的金属物质，例如：铜、铁等对这一反应具有催化作用（NATO/CCMS 1992a, Fiedler 1998, BREF 2001a）。

尽管 PCDD/PCDF 在高温条件下（一般指高于 850℃）氧气气氛中可以被氧化销毁，但是当烟气温度冷却至“再合成区间”的时候又会发生从头合成反应。这个温度区间可能出现在烟气处理系统以及冶炼炉周边温度较低的区域，例如：进料区。因此，在设计冷却系统时应注意到这一点，尽量缩短烟气在这一温度区间的停留时间从而阻止从头合成反应的发生。另外在冶炼过程中应该保证充足的氧气量，这样可以确保充分的燃烧以减小 PCDD/PCDF 合成的可能性（NATO/CCMS 1992a, Fiedler 1998, BREF 2001a）。

钢铁冶炼和有色金属生产行业有许多共同的特点。其中一些成分或者是操控可能

能会导致 PCDD/PCDF 的形成和排放。当估算各子源类别 PCDD/PCDF 的排放时，应该评估每个独立的工序成为 PCDD/PCDF 排放源的可能性。除了用于金属生产的冶炼炉和熔炉外，一些前处理工序也有可能产生 PCDD/PCDF。

脱除涂层和除油：用于减少部分再生金属生产二级原料进料中有机组分的含量。主要采用洗涤和高温分解的方法。由于使用热处理，因而可能产生 PCDD/PCDF。这类除油以及脱除涂层的步骤通常是在专门设计的诸如，碎屑干燥机之类的焚烧炉内进行的。通常会使用滚筒炉在低温条件下蒸发二级原料中的油和水。加热的方式有直接加热和间接加热两种。一些现代化的工厂通常在该工序后会设立高温（超过 850 °C）下工作的后燃室以消除该工序所产生的有机物质，并且会配备布袋除尘器以处理尾气。

焚烧和高温分解：用于处理浓缩胶片、垃圾、催化剂、以及其它材料中的贵金属组分。通常使用箱式窑和滚筒炉来进行这类处理。

硫酸工厂：硫酸工厂是熔炼工序尾气处理系统的一个组成部分。硫化矿物同其它原料一同被送进熔炉，经过氧化反应生成二氧化硫。通过硫酸工厂可以将这些二氧化硫从尾气中分离回收并制成硫酸在用于工业生产（[BREF 2001a](#)）

意大利国家新技术、能源和环境署（ENEA）连同布雷西亚环境和工业联合会（AIB）共同开展了一项旨在查清钢铁和有色金属生产行业排放状况的项目（[ENEA/AIB/MATT 2003](#)）。通过该项目，获得了适用于意大利相关行业排放估算的对大气和残渣的排放因子。

尽管已经有大量数据证明再生金属行业相当高的 PCDD/PCDF 排放，但是对于贱金属冶炼来说目前仍然缺乏相关信息。加拿大环境部目前正在进行一个关于贱金属熔炼行业二噁英/呋喃检测的项目，旨在获得相关的排放信息并建立排放检测方法（[Charles E. Napier 2002](#)）。

尽管关于初级金属冶炼行业 PCDD/PCDF 的形成和排放的信息还相当贫乏，本工具包还是根据冶炼工艺等因素的不同，给出了不同分类的 PCDD/PCDF 排放因子。这同 BAT/BEP 导则中关于贱金属熔炼的部分是相对应的（[SC BAT/BEP 2004](#)）。

贱金属（铜、铝、铅、镍、锌、和钴）的提取和精炼所涉及的技术工艺包括：

- 火法冶炼技术通过高温来从其它杂质中分离出目标金属。这一过程通过金属和杂质在熔融状态下不同的氧化电位、熔点、蒸气压、密度、或者可混合性来加以区分；
- 湿法冶炼技术利用不同的溶解性或者是在酸性溶液中不同的电化学特性来将目标金属同杂质相分离；
- 气化冶金技术，例如：羰基镍工艺（Inco Carbony Process）就是将镍合金和一氧化碳气化得到羰基镍。

一般的，初级贱金属熔炼厂都会进行矿石浓缩工序。大部分的初级熔炼炉在技术上都允许向初级浓缩进料中添加辅助原料（例如：可循环物）。因此，实际上很难去区分贱金属的初级和二级冶炼。需要注意的是，尽管二级金属冶炼会产生较高的排放，从经济和环境的角度来说，但是这类资源的回收利用仍是可取的。

由于普遍认为在冶金工艺中，PCDD/PCDF（以及其它副产物类 POPs）产生于高温冶金过程，本工具包中并为将湿法冶金列位 PCDD/PCDF 的排放源，因而在编制国家 PCDD/PCDF 排放清单时，无需考虑来自湿法冶金的排放。

在本节中，工具包将描述以下子源类别（表 21）：

表 21：主要源类别 2——钢铁和有色金属生产的子类别

编号	子类别	可能的排放途径				
		大气	水	土地	产品	残渣
2	钢铁和有色金属生产	X				X
	a 铁矿石烧结	X				x
	b 焦炭生产	X	x	x	x	x
	c 钢铁冶炼和铸造	X				x
	d 金属铜生产	X				x
	e 金属铝生产	X				x
	f 金属铅生产	X				x
	g 金属锌生产	X				x
	h 黄铜和青铜生产	X				x
	i 金属镁生产	x	x			x
	j 其它有色金属生产	x	x			x
	k 金属粉碎	X				x
	l 电缆焚烧回收	X	(x)	x		x

与公约第 5 条、附件 C 的关联性

参考公约第 5 条，本类别中的排放源可以按照以下方式分类：

附件 C 第 II 部分的源类别包括：

源类别	工具包中章节号
(d) (i) 再生铜生产	6.2.4
(d) (ii) 钢铁工业中的烧结工厂	6.2.1
(d) (iii) 再生铝生产	6.2.5
(d) (iv) 再生锌生产	6.2.7

附件 C 第 III 部分的源类别包括：

源类别	工具包中章节号
(b) 第 II 部分未包括的高温冶金过程	6.2.2, 6.2.6, 6.2.8, 6.2.9, 6.2.10
(k) 报废机动车的破碎厂	6.2.11
(l) 铜制电缆的闷烧	6.2.12

6.2.1 铁矿石烧结

铁矿石烧结工厂是钢铁生产企业的一个重要组成部分，它可以是钢铁生产的一个预处理工序。在这一过程中，矿粉同焦炭和其它添加剂一起被烧结成块。这样可以增加铁矿石在高炉冶炼过程中的通透性。通常的烧结厂采用大型炉排式系统（最大的可能有几百平米）来为高炉冶炼制备铁矿石（有时候是矿粉）。除了铁矿石之外，还需要添加碳（通常采用焦炭）和其它添加剂，诸如石灰石。有时候还会加入一些其它炼铁工艺所产生的废料。在烧结过程中，烧结带上方的喷燃器将混合的原料加热至燃点（1100~1200℃）。随着焰峰穿过烧结带，矿粉也逐渐被烧结成块。空气烧结床下部的鼓风机抽取穿过烧结床。当焰峰完全穿透料层、所有燃料都被燃烧的时候烧结过程也就完成了。随后冷却的烧结矿将被送去筛选分离出大小合适的（4-10 mm and 20-50 mm）用于高炉冶炼，其余的（0-5 mm 作为“返粉”，10-20 mm 作为“底料层”）则被送回烧结机重新处理。

烧结厂的烟气流量一般在 350000~1600000 Nm³/小时不等，具体取决于烧结厂的规模和运行条件。折算到烧结矿的烟气流量大约是 1500~2500 Nm³/t 烧结矿（BREF 2000c）。

常用的尾气处理装置包括旋风除尘器、静电除尘器、湿式洗涤器和布袋除尘器。在烧结厂，由于已经确认 PCDD/PCDF 排放较大，应采用高效的除尘装置。同时应采取相应措施以减小烟气量。

大量的研究表明，烧结过程中 PCDD/PCDF 很可能就是在焰峰穿透料层之前的时候在烧结床中形成的，很可能就是在焰峰穿透料层之前的时候。同时研究结果表明，在尾气处理系统发生的从头合成反应也是烧结过程中 PCDD/PCDF 形成的一个重要机理。这部分的 PCDD/PCDF 大约占到总量的 10%。针对在烧结床中形成的 PCDD/PCDF，应该采取相应的初级措施来阻止它们的形成。除了进料的影响之外，那些影响焰峰穿透的因素，例如不稳定的运行状况等，都可能产生大量的 PCDD/PCDF（Nordsieck *et al.* 2001）。因此，如果能保持烧结带运行工况的稳定，也就是保持烧结带运行速度、床高、烧结矿组成、添加剂稳定可以减少 PCDD/PCDF 的形成。同时，减小烧结过程的烟气量也可以降低 PCDD/PCDF 的产生量。

在英国的研究表明，41 个样本监测结果的平均值已达到 1.0 ng I-TEQ/Nm³ 的浓度。然而在欧盟其它成员国，尽管仍采用了类似的工艺和操控，但是很难达到相同的排放水平。在德国，排放值通常是 2~3 ng I-TEQ/Nm³。某个烧结厂的检测结果甚至达到了 5~6 ng I-TEQ/Nm³（BREF 2000c）。通过一个最近在欧洲进行的关于 94 个铁矿石烧结厂的调查结果表明，原料中氯的含量对 PCDD/PCDF 以及类二噁英 PCB 的排放有很大影响。作者同时认为在北美，由于烧结厂大多数采用再生材料作为原料而不是欧洲通常采用的铁矿石，这也就导致了北美烧结厂进料中的氯含量要远高于欧洲的工厂。对于传统的烧结来说，氯的含量一般都小于 250mg/kg，甚至更低至只有矿石中本身含有的一些氯元素，大约为 50~100mg/kg。在如此低水平的氯含量条件下，烟气中 PCDD/PCDF 和 PCB（考虑 WHO-TEFs 所指的 29 个同类物）的 TEQ 值应会小于 1.5 ng TEQ/Nm³（Fisher *et al.* 2004）。

3 类排放因子如表 22 所示。

表 22：铁矿石烧结的排放因子

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ (烧结矿)				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 进料中掺杂少量含有油污等污染物的废料，较高回用率	20	ND	ND	NA	0.003
2. 较低回流比，控制良好的工厂	5	ND	ND	NA	0.003
3. 先进的污控设施	0.3	ND	ND	NA	0.003

对那些使用大量含有切削油或这其它氯代污染物的废料作为原料，并且对于整个烧结过程的监控较为有限的烧结厂，可以采用分类 1 的排放因子加以估算。分类 2 的排放因子则适用于那些具有较好的烧结运行控制，并且进料中废料比重相对较小的烧结厂。而分类 3 的排放因子则适用于那些已经采取了较为全面的措施来控制 PCDD/PCDF 的烧结厂。

技术水平较低的烧结厂容易产生较高的排放。因此对于那些运行控制较差、污控设施简陋的烧结厂有必要考虑进行进一步的检测。

6.2.1.1 向大气的排放

在某些国家，铁矿石烧结已经被确认为是 PCDD/PCDF 对大气排放的一个主要排放源。那些没有采取任何措施来减少 PCDD/PCDF 排放并且将诸如切削油和 ESP 集尘作为进料使用的被认为是排放最高的烧结厂。对于这类烧结厂，采用 $20\mu\text{g TEQ/t}$ 作为排放因子。这个数据是根据一个气流量为 $2000\text{ Nm}^3/\text{t}$ ，浓度为 10 ng TEQ/Nm^3 的烧结厂实际检测结果推算出来的 (HMIP 1995, SCEP 1994)。值得一提的是在德国的一个烧结厂，检测的结果表明排放因子可能高达 $100\mu\text{g TEQ/t}$ 烧结矿，烟气中的浓度为 43ng TEQ/m^3 (LUA 1997)。

对于进料中废料比例较少的烧结厂，可以采用分类 2 的排放因子 $5\mu\text{g TEQ/t}$ 烧结矿进行估算。这一结果是根据比利时、瑞典、荷兰和德国的研究得出的。

对于那些技术条件较为先进的烧结厂，可以选用分类 3 的排放因子来对排放进行估算。对于这些烧结厂来说，采用的技术改进可能包括见地烟气流量、多级洗涤以及出水处理等。分类 3 中 $0.3\mu\text{g TEQ/t}$ 的排放因子是基于一个烟气量为 $1500\text{ Nm}^3/\text{t}$ ，浓度为 0.2 ng TEQ/Nm^3 的烧结厂实际监测结果 (Smit *et al.* 1999, HMIP 1995)。

在某些实际的监测中，也曾经发现更高的 PCDD/PCDF 排放浓度，这主要可能是因为使用了氯代切削油的缘故。

值得一提的是根据德国的监测数据，如果使用热筛分和碾压工艺，那么应该在所选的排放因子上加上额外的 $1\mu\text{g TEQ/t}$ 烧结矿。如果工况不稳定，排放不稳定，那么应该将排放因子加上 $2\mu\text{g TEQ/t}$ 烧结矿 (LUA 1997)。

6.2.1.2 向水的排放

如果使用湿式洗涤器并且有洗涤污水排放，那么可能产生向水的排放。对于这一排放介质目前没有排放因子。需要注意所有排放的液体，包括它们的排放量以及处理方式都是需要注意的因素。

6.2.1.3 向土地的排放

铁矿石烧结过程不产生向土地的排放。这里需要注意的是烧结过程残渣的倾倒。

6.2.1.4 向产品的排放

铁矿石烧结过程的产品就是烧结矿，也是高炉冶炼的原料。所有附着在产品上的 PCDD/PCDF 都将随着烧结矿一同被送入高炉并被高温销毁。因此，无需估算铁矿石烧结过程对产品的排放。

6.2.1.5 向残渣的排放

铁矿石烧结过程中最主要的残渣应该是除尘装置所捕获的集尘。它们其中的一些可能被送回至烧结带作为进料，其它的一些可能作为废物处理了。英国一家烧结厂静电除尘器集尘中 PCDD/PCDF 的浓度大约在 29~90ng I-TEQ/kg。只有一小部分集成得到了处置（在英国每年大约生产 1510 万吨烧结矿，大约只有 700 吨集尘，这相当于每吨烧结矿只有 0.05kg 的集尘）。德国在 1993/94 年测得的浓度大约在 196~488ng I-TEQ/kg (EC 1999)。0.003 μ g TEQ/t 的排放因子是基于英国烧结厂的实测数据 (Dyke *et al.* 1997)。并且由于缺乏相关数据，该排放因子被默认为适用于所有类型的工艺。此外需要注意的是，以上的折算基于每吨烧结矿产生大约 2kg 的集尘 (BREF 2000c)。

6.2.2 焦炭生产

焦炭是无烟煤或者褐煤通过干馏反应生成的物质（真空条件下加热）。煤炭被送入“焦炉”的炭化室中，在缺乏空气的条件在接近 1,000°C 的高温中加热。随后将焦炭移出并以水熄焦。焦炭最主要的用途，至少对于发达国家来说，是在钢铁工业。

关于焦炭生产过程中 PCDD/PCDF 的排放，目前的研究还相对较少。工具包中所提供的排放因子是根据一个使用后燃室和除尘装置来处理尾气的焦炭生产厂的实测结果。如果所采用的技术和这个实例不同，那么排放状况可能会相差很大。因此需要注意所采用的技术上的差别。

目前没有关于从木材直接生产木炭过程 PCDD/PCDF 排放状况的数据。尽管这类生产过程可能都是在一些相对较小的作坊中进行的，但是若将他们合在一起数量还是相当可观的。不幸的是目前还没有这方面的实测数据。为了完成初步的排放清单，可

以采用本工具包提供的分类 1 的排放因子用以这类土焦厂排放的估算。两类排放因子见表 23。

表 23: 焦炭生产的排放因子

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ (生产的焦炭)				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 无尾气净化设施	3	0.06 ¹	NA	ND	ND
2. 设有后燃装置和二次除尘装置的 APC	0.3	0.06 ¹	NA	ND	ND

¹ 在设有水处理设施的炼焦厂，选用排放因子 0.006 $\mu\text{g TEQ/t}$

分类 1 的排放因子适用于没有配备除尘装置的炼焦厂，分类 2 则适用于条件稍好的炼焦厂。

6.2.2.1 向大气的排放

对大气的排放发生在进料和推焦以及加热的时候。由于没有气体导入烟囱，因此对大气的排放因子就难以检测并且因此有很大的不确定性。

分类 1 的排放因子用于评估没有配备除尘装置的炼焦厂。分类 2 的排放因子则可用于评估使用了诸如后燃室和除尘装置来处理尾气的焦炭生产厂（Bremmer *et al.* 1994）。折算成用以生产焦炭的煤，排放因子接近 0.23 $\mu\text{g TEQ/t}$ 煤。

6.2.2.2 向水的排放

如果用以熄焦或者湿式洗涤的水被排放，那么就会产生向水的排放。给出的排放因子 0.06 $\mu\text{g TEQ/t}$ 适用于未经处理的出水，而 0.006 $\mu\text{g TEQ/t}$ 适用于处理后出水（假设 90% 的去除效率）。

6.2.2.3 向土地的排放

没有向土地的排放。

6.2.2.4 向产品的排放

附着在焦炭产品上的 PCDD/PCDF 将转入其它生产过程。目前没有可以用于评估这部分排放的数据。

6.2.2.5 向残渣的排放

焦炭生产过程中的残渣可能指出水处理后产生的污泥以及除尘设备捕获的集尘。目前没有可以用于评估残渣中 PCDD/PCDF 排放的数据。

6.2.3 钢铁生产厂

钢铁工业是一个典型的原材料密集型工业，它需要消耗大量诸如：矿石、球团、废料、煤炭、石灰、石灰石（有时候还有重油和塑料）、以及各种添加剂和其它辅助材料。同时，钢铁工业也是一个能耗大户。输入的原材料和能料有一多半都转化为尾气和固体残渣或者副产物的形式排放出来。最重要的排放介质是大气，并且其中大部分都是由铁矿石烧结过程造成的（见第6.2.1节）。

在本节中，钢铁制造相关的所有过程都会包括。以下是目前常用的钢铁制造的 4 条途径：传统高炉/氧气转炉（BOF），废钢直接熔融（电弧炉），熔融还原，和直接还原（BREF 2000c）。从本工具包编制的目的出发，对于钢铁行业可以按照所用原材料不同进行分类。这样的话由于高炉的产品只有生铁，所用的原材料来自于烧结厂或者球团厂。高炉冶炼并不使用废钢。废钢只是用于电弧炉（EAF），氧气转炉（BOF）以及在铸造过程中的冲天炉（CF）和感应炉（IF）的生产过程中。

热镀锌生产过程也包含在本节中，它的主要目的是钢铁产品的防腐。

铸造生产中常用的 5 种炉型是：冲天炉、电弧炉、感应炉、反射炉、以及坩埚炉。后两种炉型多见于有色金属生产，因此在本节中不再赘述。在某些铸造厂甚至会使用不止一种的熔炉（US-EPA 1998b）。

下面将简要介绍各种炉型和它们的生产工艺：

在一个联合钢铁企业中，高炉（BF）是一个最主要的生产步骤。在高炉中氧化铁矿石发生还原反应变成液态铁（“铁水”）。现代高效的高炉的进料需要在物理学和冶金学两方面都做好准备。钢铁行业中用于制备铁矿石的单元是烧结厂和球团厂。烧结矿是矿粉、残渣和添加剂按比例混合的产物。直到今天，高炉仍是钢铁工业中生铁生产最主要的工艺手段。

高品位的铁矿石同焦炭和助熔剂一同被送进高炉，生成熔融态的铁、熔渣、还有高炉煤气。熔融态的铁（=铁水）中碳的百分含量约为 4%，还需要进一步降至 1% 以下才能成为钢。高炉的作用就是将氧化铁固体还原成铁水。高炉是一个高耸的圆柱体，它有一个坩锅型的炉腔和一个竖直的烟囱构成。高炉是一个封闭的系统。含铁的物料（铁矿石、烧结矿、或者球团）、添加剂（例如石灰石之类的造渣剂）、和还原剂（焦炭）从炉身的上部通过一个可以阻止高炉煤气逸散的进料系统源源不断地送入高炉内。在高炉中，焦炭的产物焦炭同氧气反应生成一氧化碳（CO）（这也是为何钢铁和有色金属生产厂都设有焦炭生产部门的原因），随后将铁矿石还原成生铁。当物料进入高炉时，900~1350℃的加压空气（“热风”）沿炉身从下至上给进料预热。高炉的热风是由热风炉（也叫“考伯炉”）提供的。它是高炉的一个附带装置用以提供热风。一般来说 1 个高炉要配 3 到 4 个热风炉。铁水和炉渣从炉底出铁沟收集。

大部分的冷却水都是循环利用的，因此基本上不产生任何向水的排放。最主要固体排放来自于炉渣。尾气通过旋风除尘除去大粒径的颗粒物，再通过文丘里洗涤器除去一些细粒子。

高炉炉渣可以被粒化、球团化、或者直接引入渣坑。粒化和球团化的炉渣可以出售给水泥生产企业作为原料。同时，渣坑中的炉渣可以用作筑路材料。高炉铁水（生铁）被运送至氧气转炉（BOF），在那里得到进一步还原，使得碳含量从近 4% 降至 1% 以下从而生成钢。生铁的钢包脱硫和钢包精炼依次进行从而得到相当品质的钢。随后钢水将被铸造成钢锭或者采用连铸工艺处理。铸造车间的产品：钢锭、钢板、坯锭、或者钢坯将被送往轧钢车间生产出最终产品进入市场。炉渣的产生量主要取决于原料的组分，但一般大约是 210~310kg/t 生铁这么一个比例。

1950 年代，随着制取变得更加容易，氧气逐步取代了空气在工业生产中的地位，**氧气转炉（BOF）** 也变成了钢铁生产中一个热门的工艺。由于 BOF 出钢中氧含量较高而无法直接铸造，因此在 BOF 之后还需进行钢包精炼和吹氩搅拌或者其它精炼工序（BSE 2002）。此外，开发出了水冷却氧枪技术用以将氧气引入转炉。由于 BOF 和电弧炉（EAF）更高的能效，它们在钢铁制造行业已经逐渐取代了 Thomas 工艺和开平炉工艺（Bessemer, Siemens-Martin）。吹氧炼钢法的目的是在去除钢水中的杂质。BOF 炉的运行是半连续式的。一个完整的周期如下：装入废钢和铁水、吹入氧气、取样记录温度并出钢。在现代化的钢铁工厂，基本上转炉的生产周期为 30~40 分钟，每批次产钢近 300 吨。

铸造一般是使用废钢作为原料，一旦没有废钢，那么也可以使用锭铁。通常会向出铁或者铁水中加入氯盐或者氟盐的助熔剂以去除杂质。BOF 的进料通常包含大约 20% 左右的废钢（而电弧炉的这一比例可以达到 100%）。

冲天炉是最普遍的铸铁熔炼设备，可以用来熔炼灰口铁，可锻铁以及可延展铁。冲天炉冶炼是一个连续的过程。在底焦上面交替地装有一批批的铁料和焦炭。底焦强烈燃烧使得上面的一层铁料熔化。尾气处理系统通常有后燃室和一个洗涤器。热风冲天炉需要使用预热空气（500~600℃），而冷风冲天炉则不需要。目前已有的 PCDD/PCDF 检测数据来自使用布袋除尘器的冲天炉。

电弧炉（EAF）用来直接熔融废钢或者铸铁之类的铁料。电弧炉的优点在于它的原料不需要完全清洁的钢。EAF 最主要的原料是来自于钢铁厂其它车间产生的废料（例如：切屑）、钢铁相关生产制造过程中的边角料（汽车制造），和消费后废料（例如：到使用寿命的产品）。直接还原铁（DRI）也是 EAF 冶炼的重要原料。在电炉刚生产过程中，用于熔炼金属的热量来自于电炉、感应炉、或者等离子炉。同 BOF 相同，通过造渣剂石灰造渣来去除钢水中的杂质。废钢预热工序可能会导致大量的多环有机卤代芳烃的排放，包括 PCDD/PCDF、PCB、PAH、和一些废钢部分燃烧的产物，包含油漆、塑料、润滑剂或者其它有机物。这种情况下 PCDD/PCDF 的排放可能会高出 5 倍（LAI 1997）。电弧炉（EAFs）的容量通常在 60~80 吨（总范围：25~400 吨），每一炉熔炼的时间大约从 35 分钟到 2 小时不等。电弧炉的熔炼采取批次式处理，运行温度大约在 1600~1670℃（BSE 2002）。气态污染物可能排放进入管道系统。此外，非烟道排放的无组织排放应该占了排放总量相当大的一部分。

滚筒炉采用的也是批次式处理。通常滚筒炉会设有一个燃油喷嘴用以加热炉体和来料。尾气通常采用布袋除尘器进行处理。

感应炉是钢铁和有色金属生产中常用的设备。尽管感应电炉的型号不尽相同，但是它们的工作原理都是类似的。铁料在交变磁场的作用下产生感应电流，并因此产生热量熔化铁料。相比电弧炉，感应电炉需要使用更为清洁的废钢。产生的尾气可能是用袋式除尘器加以处理。

需要注意的是，在钢铁厂中，除尘布袋料和沉泥经常会被回用到钢铁生产过程或者烧结厂中，或者因为含有一些可回收的有色金属而被送到有色金属生产行业。

再加热炉是钢铁初级和二级冶炼生产中的部分，由于它们可能造成本地影响，因而在国家层面可能也是有关系的源。但目前，尚没有关于再加热炉 PCDD/PCDF 排放的信息。

在热镀锌过程中，洁净的不含氧化物杂质的铁或钢被浸没在熔融态的金属锌中生成均匀的镀层。通过这一过程，锌被牢牢地镀覆在钢/铁的表面从而防治腐蚀的发生（Fabrellas *et al.* 2003）。热镀锌过程中和 PCDD/PCDF 的形成和排放相关的一步是将清洁的钢/铁没入热浸镀槽的过程，这一步的温度大约在 450°C 左右。在进行热镀锌之前，需要对镀件进行必要的清洗和表面处理，从而去除镀件表面的灰尘、油脂、铁锈、以及毛糙等。通常除油工作是将镀件浸入碱性或者酸性的除油溶液中，随后镀件被取出漂洗最后在室温下浸入盐酸中取出毛糙和铁锈。酸洗后，镀件通过 30% 的氯化铵和氯化锌混合水溶液在 65~80°C 下进行清洗。然后送入热浸镀槽（450°C），通常浸没 4~5 分钟完成热镀锌过程。随后的工序包括水冷或者气冷。

热镀锌过程中 PCDD/PCDF 的形成可以用以下因素来解释：油脂、灰尘、黏合剂等提供了碳源，颗粒物、金属或者金属化合物作为催化剂，加上清洗液中的氯（ $\text{Cl}_2\text{Zn}-\text{ClNH}_4$ ），以及 450°C 的反应温度，都满足了 PCDD/PCDF 的生成条件（Fabrellas *et al.* 2003）。早在 1997 年的欧洲排放清单中（LUA 1997），德国和瑞士，以及后来的丹麦已经将热镀锌列为 PCDD/PCDF 的排放源了（Hansen 2001）。

意大利的研究结果（ENEA/AIB/MATT 2003）得到的大气和残渣中的排放因子甚至还要更高一些，但总的来说还处在一个数量级。例如：分类 2 的 $\text{EF}_{\text{大气}}$ 为 4.8 $\mu\text{g TEQ/t}$ 钢水（取而代之的为 3 $\mu\text{g TEQ/t}$ 钢水）；分类 3 的 0.26 $\mu\text{g TEQ/t}$ 钢水（取代 0.1 $\mu\text{g TEQ/t}$ ）。分类 2 和分类 3 残渣的排放因子分别为 24 $\mu\text{g TEQ/t}$ 钢水以及 4.1 $\mu\text{g TEQ/t}$ 钢水（取代了表 24 的 15 和 1.5 $\mu\text{g TEQ/t}$ 钢水）。

下列各类排放因子已制订出来，如表 24 所示。

表 24: 炼钢和铸铁的排放因子

分类	排放因子 - $\mu\text{g TEQ/t}$ (钢水)				
	大气	水	土地	产品	残渣
钢铁冶炼					
1. 不清洁的废料 (含切削油、一般的玷污情况), 废料预热, 简陋的污控设备	10	ND	NA	NA	15
2. 清洁的废料/铁水, 后燃装置, 袋式除尘器	3	ND	NA	NA	15
3. 清洁的废料/铁水, 转炉 (BOS)	0.1	ND	NA	NA	1.5
4. 高炉, 带 APCS	0.01	ND	ND	ND	ND
铸铁					
1. 冷风冲天炉或滚筒式, 无尾气处理系统	10	NA	NA	NA	ND
2. 滚筒式炉—袋式除尘器	4.3	NA	NA	NA	0.2
3. 冷风冲天炉—袋式除尘器	1	NA	NA	NA	8
4. 热风冲天炉或感应电炉—袋式除尘器 (铸造)	0.03	NA	NA	NA	0.5
热镀锌厂					
排放因子 - $\mu\text{g TEQ/t}$ (镀锌钢/铁)					
1. 无 APCS 的设施	0.06	NA	NA	NA	ND
2. 无除油工序的设施, 较好的 APCS (袋式除尘)	0.05	NA	NA	NA	2,000
3. 有除油工序的设施, 较好的 APCS (袋式除尘)	0.02	NA	NA	NA	1,000

6.2.3.1 向大气的排放

PCDD/PCDF 将从熔炉内排放到气体中。冶炼过程中的这些气体很难被收集, 因此有相当大一部分气体、也就意味着相当大一部分的 PCDD/PCDF 是以无组织排放而不是烟道排放的形式进入大气中的。当进料中所混杂的废钢质量较差, 尤其是其中混有含切削油的废钢时, 排放量将显著增加。尽管废钢预热工序可以增加能源利用效率但是它也同时增加了排放, PCDD/PCDF 浓度可能升至 9.2 ng TEQ/Nm^3 (9.2 ng TEQ/Nm^3)。根据欧洲的检测结果, 排放因子在 $0.07\sim 9\mu\text{g I-TEQ/t}$ 钢水的范围, 这个排放因子是以 940kg 生铁/每吨钢水的比例折算的。

热风炉的烟气量为 $100000\sim 600000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 每高炉。由 4 个欧盟成员国检测数据推算出的排放因子为 $<0.001\sim 0.004 \mu\text{g I-TEQ/t}$ 钢水。对工具包来说, 分类 4 的排放因子适用于配备良好尾气处理系统的高炉。

在氧气转炉 (BOF) 进行吹氧时会排放转炉煤气, 其中可能会含有少量的 PCDD/PCDF。欧洲的吹氧炼钢厂的排放因子通常都相当低, 仅仅比高炉的排放因子高一点 (根据检测, BOF 的排放因子上限为 $0.06 \mu\text{g I-TEQ/t}$ 钢水)。

对于电弧炉, 所有的检测数据都是来自适用清洁废钢和铁水, 并且配备后燃室和

袋式除尘器等尾气净化装置的电弧炉。根据瑞典、德国、和丹麦的检测结果推算出的排放因子大约在 0.07~9 $\mu\text{g I-TEQ/t}$ 钢水。在本工具包中，采用 3 $\mu\text{g TEQ/t}$ 钢水作为排放因子（Bremmer *et al.* 1994, SCEP 1994, Charles Napier 1998）。

根据德国的实测结果，对于那些适用受污染的、含有切削油和塑料的废钢的电弧炉，以及那些配备废钢预热并且操控较差的电弧炉，它们 PCDD/PCDF 的烟道排放相对要较高一些（SCEP 1994）。在这种条件下，选用的排放因子为 10 $\mu\text{g TEQ/t}$ 钢水（差一些的车间排放可能更多）。

如果对废钢的质量有严格的控制（拒绝使用含切削油和重度污染的废钢），并且配备二次燃烧和布袋除尘等有效的尾气净化系统（有时还需要水冷急冷设备），排放的浓度是可以达到 0.1 ng TEQ/Nm^3 以下的。对于拥有上述这些操控的电炉车间，可以使用 0.1 $\mu\text{g TEQ/t}$ 作为排放因子（分类 3）。氧气转炉尾气中的浓度差不多也是这个水平，例如：检测的浓度中值为 0.028 ng TEQ/Nm^3 （LAI 1997），分类 3 的排放因子也适用于这样的转炉车间。

对铸造来说，这方面的检测数据较为稀缺：德国的检测表明热风冲天炉和感应炉如配备袋式除尘器那么排放就会相对较低，可以采用 0.03 $\mu\text{g TEQ/t}$ 产品作为排放因子。

冷风冲天炉的排放可能稍高，对于配备布袋除尘器的冷风冲天炉可以使用 1 $\mu\text{g TEQ/t}$ 作为排放因子。

滚筒炉的检测较为有限，已有的结果表明它们的排放水平较高，对于配备布袋除尘作为尾气处理的滚筒炉可以使用 4.3 $\mu\text{g TEQ/t}$ 最为排放因子。

如果冷风冲天炉或者滚筒炉没有配备布袋除尘器，或者类似的尾气处理系统，那么它们的排放可能会更高，因此工具包推荐使用 10 $\mu\text{g TEQ/t}$ 进行估算。

如果使用的废钢品质较差（高污染），或者熔炼炉以及尾气处理系统的操控较差，没有使用高效的袋式除尘器，那么对这种情况要额外注意。

对热镀锌厂，同其它热处理车间一样，是否有尾气处理设备将是决定 PCDD/PCDF 排放数量级的关键因素。一些厂家没有尾气处理设备，另一些使用布袋除尘器。根据德国 4 个热镀锌厂检测结果，尾气中 PCDD/PCDF 的浓度在 0.007~0.132 ng I-TEQ/Nm^3 （LUA 1997），中值为 0.016 ng I-TEQ/Nm^3 。丹麦在编制国家排放清单时，使用了德国的检测数据，并设定烟气量为 33000 $\text{Nm}^3/\text{吨镀锌件}$ 。

西班牙的研究（ Nm^3 ）调查了配备袋式除尘器而定热镀锌厂。检测到的浓度—0.003~0.014 ng I-TEQ/Nm^3 相比德国的报道（LUA 1997）要低很多。这些数据被换算成表 24 的排放因子。然而，这两国报道的对大气的排放因子还是很相似的：西班牙研究 = 对未使用和使用了除油工序的热镀锌厂，排放因子分别是 41-61 ng I-TEQ/t 镀锌件和 7-27 ng I-TEQ/t 镀锌件；而德国的研究结果表明对大气的排放因子为 61 ng I-TEQ/t 镀锌件。

6.2.3.2 向水的排放

当使用湿式洗涤和急冷设备时，可能产生向水的排放。目前没有关于钢铁生产和铸造这方面的排放数据用以推算排放因子。但是如果有这类排放，这应将相关信息及时通报并给予足够重视。

6.2.3.3 向土地的排放

没有向土地的排放。

6.2.3.4 向产品的排放

由于钢铁生产和铸造通常都是高温过程，PCDD/PCDF 在这类过程中基本上都被销毁了，因此对于钢铁产品不会产生显著的排放。

6.2.3.5 向残渣的排放

最主要的残渣排放是炉渣和尾气处理系统捕获的集成。其它非组织排放中沉降的粉尘可能也含有 PCDD/PCDF。

对高炉来说，每生产一吨钢水其尾气净化系统可能会产生 9~15kg 集尘和沉泥。此外，每吨钢水可能会带来约 280 kg 的炉渣。

氧气转炉炼钢过程中，每吨钢水可能会产生 12~27 kg 集尘和炉渣。电弧炉会产生更多的炉渣。例如：对碳素钢大约是 129kg/t 钢水，对高合金钢和不锈钢是 161 kg/t 钢水。

根据英国的检测数据，实际上只能给出电弧炉（EAF）残渣中 PCDD/PCDF 的平均排放因子：根据尾气处理系统（布袋除尘器）数据，取排放因子 15 μ g TEQ/t（[Dyke et al. 1997](#)）。这个排放因子是基于一个简单的尾气处理装置，对于其它不同的尾气处理装置来说，排放状况可能有所不同。该排放因子适用于那些操控较差的处于平均水平的钢铁厂。对于稍好一些的厂，应该使用更低一些的 0.15 μ g TEQ/t 排放因子（[Bremmer et al. 1994](#)）。残渣的利用和归趋也是需要注意的一个方面（如果将钢铁厂的残渣循环利用，很可能将 PCDD/PCDF 导入其它生产过程）。

在铸造厂中，冲天炉和电弧炉（EAF）会排放颗粒物，这些颗粒物很可能附着有 PCDD/PCDF。感应炉排放的颗粒物量要少很多。根据德国的检测数据（[SCEP 1994](#)）推算的排放因子见表 24。砂型铸造技术可能会产生大量砂，它和生成的炉渣都可以回用于钢铁厂也可以当作建筑材料另作它用（[US-EPA 1998b](#)）。

热镀锌产生的飞灰中 PCDD/PCDF 浓度范围在 2.15~9.6 ng I-TEQ/kg 飞灰，几何平均值为 3.9 ng I-TEQ/kg 飞灰（[LUA 1997 中德国的数据](#)），仅有这些数据无法推算出排放因子。根据西班牙的研究结果推算出的排放因子，对于没有使用除油步骤的镀锌厂

大约是 487~8,075 $\mu\text{g I-TEQ/t}$ 镀件，而使用除油工序的则为 127~1,804 $\mu\text{g I-TEQ/t}$ 镀件（[Fabrellas et al. 2003](#)）。

6.2.4 金属铜生产

火法炼铜过程中 PCDD/PCDF 的产生和排放一直是研究者较感兴趣的地方，因为铜（Cu）是 PCDD/PCDF 形成最有效的催化金属。

当分析金属铜生产行业 PCDD/PCDF 排放时，将矿产铜和再生铜生产加以区分是十分重要的。

矿产铜

矿产铜的生产根据矿石种类的不同（氧化铜矿或者硫化铜矿）主要有两种不同的工艺，也可以从初级浓缩物或者其他材料中通过火法或者湿法冶炼提取出来（[BREF 2001a](#), [CONAMA 2003](#)）。

湿法冶金技术是用来处理氧化物矿石的一个主要技术，也就是通过过滤、溶剂萃取和电解来从矿石中提取目标金属。所有这些工序的操作温度都在 50°C 以下，因此不会产生 PCDD/PCDF。

通常的，硫化铜矿石多是采取火法冶金的方法进行冶炼的。硫化物矿石首先在浓选厂进行处理，这里的处理都是在室温下进行的。随后铜精矿在炼铜厂进行火法冶炼。铜精矿基本上是由硫化铜和硫化铁组成的，并含有少量的氯元素（百万分之一量级）。熔炼过程是在氧化气氛下进行的，通常的温度在 1200~1300°C 范围内。

通常采用的**熔炼工艺**有两种：**熔池熔炼**，熔炼过程在富氧条件下产生自热熔炼；**闪速熔炼**，同常氧气浓度稍低。

熔池熔炉包括：反射炉、电炉、SIA 熔炉、Noranda 炉、Mitsubishi 炉、Teniente 炉、Bayin 炉、Vanyucov 炉。所有这些工艺的培烧和熔融过程都在一个熔融金属熔池中完成，所不同的只是它们冰铜与炉渣的分离方式以及出渣的方式各不相同。

闪速熔炼只能在 Outokumpu 或 Inco 闪速熔炉，或者旋风炉（Contop）内进行。闪速熔炼是将干燥的铜精矿，与热风混合喷入炉内迅速氧化和熔化，生成冰铜和炉渣。

吹炼过程可以分为两类：常规的批次式工艺（最常见的，例如：[Peirce-Smith](#) 吹炼、[Hoboken-type](#) 吹炼）和连续吹炼工艺（例如：[Kennecott/Outokumpu](#) 闪速熔炉，三菱炉、诺兰达炉）。氧气顶吹旋转转炉法是过去使用的一种将冰铜转化为粗铜的吹炼方法，现在已不常见。

吹炼工序后，将对粗金属（也叫“粗铜”）进行精炼加工。这一步骤包括加入空气和还原剂，氧化产品中的氧化物杂质。火法精炼和电解精炼是两种常用的精炼手段。

再生铜

再生铜生产主要是通过火法冶炼从废铜或者诸如炉渣和灰烬这类含铜残渣中得到金属铜的过程。由于铜的循环回收过程不会造成任何品质上的损失，因此再生铜生产是金属铜生产中一个重要的部分。关于再生铜生产的原料的情况可以参见欧盟最佳可行技术 (BAT) 备忘录 (BREF) 中关于有色金属生产部分。由于再生铜生产的原料中可能含有有机物，因此需要采用除油和脱除涂层的工序，这样可以降低再生铜生产过程中 PCDD/PCDF 的形成。再生铜生产的工序和矿产铜基本相同，但是原料主要是氧化铜和金属铜，因此再生铜的熔融需要在还原条件下进行。

一些矿石铜熔炼厂同时也生产再生铜，或者从混合铜精矿等物质中生产铅氧粉和锌氧粉 (BREF 2001a)。

精炼铜是精炼厂对初级和二级原料精炼的产物，通常叫做阴极铜。它可以进一步被用来生产铜棒、铜型面、铜线、铜板、铜条、铜管等。这些生产过程可能会同精炼厂在一起，但大多数时候它们是在别的地方进行的。

根据金属铜生产行业中不同需要，各类炉子也有不同的用途，例如：用作培烧或者煅烧原料、熔融和精炼金属，以及熔融矿石和铜精矿的。根据不同原材料和工艺阶段，用于金属铜生产的主要炉型包括 (BREF 2001a)：

用于培烧、煅烧等： 旋转窑

用于熔炼： 闪速熔炼炉、熔池熔炼炉、反射炉[(a) 用于熔炼或煅烧或造铈，(b) 用作熔融和精炼]，鼓风机、电炉、旋风熔炼炉；

用于吹炼： (将氧化铜转化为铜)： 回转炉或者转炉；

用于熔融和精炼： 感应炉、竖炉、回转炉

现代的铜厂会使用湿式洗涤器和湿式静电除尘来处理尾气，另外还会设置用以回收硫的硫酸工厂 (BREF 2001a)。

目前，关于铜厂 PCDD/PCDF 的数据还相对较少。大部分的信息都是来自再生铜生产的。在再生铜生产中，偶尔会在尾气中发现较高的 PCDD/PCDF 排放。

在编制本工具包的时候，还没有发现任何关于矿石铜冶炼过程红 PCDD/PCDF 排放的检测数据。在某些国家，例如智利，铜的初级熔炼只使用矿石和铜精矿而不混入任何二级原料。在其它国家，例如：德国、瑞典、和加拿大，初级熔炼所使用的原料包括废铜和其它循环回用的物质，这部分大约占到了进料的 15~40% (COCHILCO 2004)。对于使用诸如废铜和其它残渣作为原料的初级铜冶炼，可以选用分类 5 的排放因子进行估算 (表 25)。

对于例如智利那类只使用矿石和铜精矿作为原料的初级冶炼，产生 PCDD/PCDF 的可能性非常低或者说疾步不存在。这些使用清洁原料的铸造厂通常使用的不是熔池熔炼工艺 (使用 Teniente 或者 Noranda 炉) 就是闪速熔炼工艺 (使用 Outokumpu 炉)。在富氧条件下，使用 Peirce-Smith 转炉将白铜或者铜精矿吹炼生成粗铜。通常

的运行温度都在 PCDD/PCDF 形成的温度区间之上：在 Teniente 炉中，气体温度在 1260℃ 的二氧化硫气氛中（含量为 25%），液态白铜的温度则在 1240℃，液态炉渣的温度也是 1240℃。Outokumpu 闪速炉的运行温度为 1260℃ 左右，尾气的温度在 1300~1350℃。Pierce-Smith 转炉的运行温度为 1150~1250℃。旋转窑将粗铜中的杂质硫和氧进一步去除得到了精炼粗铜，旋转窑的运行温度在 1200℃ 左右。炉渣中的铜含量也较高（4~10%），它们在 Teniente 炉、电弧炉或者炉渣浮选厂进行处理，温度都在 1200℃ 以上。熔炼炉和吹炼炉的尾气处理系统主要包括：急冷、静电除尘器、洗涤塔、和湿式洗涤器。硫酸工厂（H₂SO₄ 厂）采用触媒转换器（COCHILCO 2004）。

由于公约中认为给出了对初级贱金属冶炼 PCDD/PCDF 的控制 BAT，为了均衡工具包和因而编制的 BAT/BEP 导则，工具包的这一版本设置了分类 6。然而，由于缺乏检测数据，这里没有提供具体的排放因子

表 25：金属铜生产的排放因子

分类	排放因子 – μg TEQ/t (铜)				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 再生铜 - 基础工艺	800	ND	NA	NA	630
2. 再生铜 - 良好的控制	50	ND	NA	NA	630
3. 再生铜 - 针对 PCDD/Fs 问题的优化控制	5	ND	NA	NA	300
4. 金属铜及铜合金的熔融和铸造	0.03	ND	NA	NA	ND
5. 含有部分再生原料的矿产铜冶炼 - 良好的控制	0.01	ND	NA	NA	ND
6. 无再生原料的矿产铜冶炼	ND	ND	NA	NA	NA

6.2.4.1 向大气的排放

金属铜生产过程对大气的排放，很大程度上取决于所用的工艺技术、原料的特性、以及所使用的尾气处理系统。金属铜生产过程中 PCDD/PCDF 的排放主要是由再生铜冶炼造成的。

下面的数据来自于再生铜厂。美国的研究表明，一个使用鼓风机加后燃室和袋式除尘器的铜厂，给出的排放因子为 779 μg TEQ/t 废铜。

在德国对几个厂排放浓度检测的结果表明，PCDD/PCDF 排放浓度在 0.032~30 ng TEQ/Nm³ (LUA 1997)。

铜的熔融和铸造以及合金，例如：青铜，生产车间的排放浓度在 0.03~1.22ng I-TEQ/Nm³，几何平均值为 0.11ng TEQ/Nm³（德国数据，LUA 1997）。IPPC 编制的报告中报道欧洲铜厂的排放在 0.1 ng I-TEQ/Nm³ 以下（BREF 2001a）。从这些数据，可以推算出排放因子为 0.03μg TEQ/t 铜/铜合金。上面给出的排放因子无法根据技术和工况进一步细分。

在经过处理的硫酸厂尾气中，检测出的排放量约为 0.001~0.01ng TEQ/Nm³ (BREF 2001a)。根据相同的信息来源（无进一步细化），生产半成品（半成品指合金锭、铜

箔、铜板、铜条)的熔融车间给出了电炉的排放因子小于 $5\mu\text{g TEQ/t}$ ，竖炉和转炉的排放因子则分别小于 $10\mu\text{g TEQ/t}$ 。

分类 1 和分类 3 的排放因子都是针对铜的再生冶炼的。分类 1 的排放因子适用的铜厂的共同点在于它们都是使用混合原料，并且配备的尾气处理系统的效率较差，多半只是简单的布袋除尘。分类 2 的排放因子适用于那些对废铜熔炼过程有良好控制，并且配备后燃室和布袋除尘的铜厂。此外这类铜厂的废铜在进料前应该预先经过分类和筛选以降低其中污染物的含量。

分类 3 排放因子适用于那些已经针对 PCDD/PCDF 排放问题采取了一些手段的冶炼厂。例如：安装了急冷设备、以及袋式除尘和活性炭装置作为尾气处理系统的铜厂。

分类 4 的排放因子适用于铜和铜合金的熔炼和铸造。

分类 5 和分类 6 的排放因子应该用于矿产铜排放量的估算。德国 (Meyer-Wulf 1996) 和瑞典 (LUA 1997) 曾经做过这方面的检测，可以得到一定关于 PCDD/PCDF 排放的数据。但是需要注意的是，上述的铜厂同加拿大的一样，它们并不仅仅冶炼矿产铜。可回收物质也占了它们原料相当大的一个部分 (Copper Smelters 2004)。德国的“矿产铜”厂就使用了相当多的再生材料 (高达 40%) 作为闪速炉和冰铜转炉冶炼的原料，它们的排放大约在 $0.0001\sim 0.007\text{ ng TEQ/Nm}^3$ ，折算成排放因子就是 $0.002\sim 0.02\mu\text{g TEQ/t}$ 铜 (LUA 1997)。Meyer-Wulf (1996) 报道初级冶炼产生的尾气中 PCDD/PCDF 浓度为 $0.004\sim 0.3\text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ ，如果所使用的再生废料中含有 PVC 物质，那么产生的 PCDD/PCDF 可能会更多。硫酸厂尾气在净化后 PCDD/PCDF 的浓度相当较低，大约从不能检出到 $0.001\text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ 。欧盟 1997 年的清单报告报道的用于矿石脱硫的培烧炉尾气中的浓度为 $0.005\sim 0.015\text{ ng I-TEQ/m}^3$ 。尾气量为每吨铜 5000 Nm^3 。此外，瑞典的初级熔炼也使用了大量的再生原料，尾气量大约为 $2000\text{ Nm}^3/\text{t}$ ，尾气中的浓度为 11 ng I-TEQ/m^3 。根据上面的检测结果进行折算，排放因子在 $0.25\mu\text{g I-TEQ/t}$ (德国数据) 到 $22\mu\text{g I-TEQ/t}$ (瑞典数据) 之间。比利时编制国家排放清单时，使用的排放因子是 $10\mu\text{g I-TEQ/t}$ (LUA 1997)。上述这些数据都反应在分类 2，分类 3 中。分类 5 的排放因子应该用于操控较好的冶炼厂。至于分类 6，是指那些“纯粹的”完全只使用铜矿石作为原料的冶炼厂。对于这一类没有可用的排放因子。

6.2.4.2 向水的排放

目前没有数据可以用来评价向水的排放。当使用湿式洗涤和急冷设备时，可能产生向水的排放。但是如果有这类排放，这应将相关信息及时通报并给予足够重视。

6.2.4.3 向土地的排放

没有向土地的排放。

6.2.4.4 向产品的排放

没有向产品的排放。

6.2.4.5 向残渣的排放

金属同生产过程中产生的残渣会含有 PCDD/PCDF。最值得关注的是尾气处理系统捕获的集尘。尾气处理系统产生的集尘和沉泥可能还有大量 PCDD/PCDF。报道的最高值接近 20,000 ng TEQ/kg (SCEP 1994)。

英国的数据 (Dyke *et al.* 1997) 表明每生产 46000 吨铜会产生接近 2000t 布袋集尘。结合 14,400 ng TEQ/kg 的平均浓度数据 (SCEP 1994) 可以折算出排放因子 630 μg TEQ/t。这个评估结果的不确定性很高。产品的浓度和产率各不相同，但是却没有足够的信息支持去给出更加详细的评估。对于技术水平较高的铜厂，可以采用 300 μg TEQ/t 的排放因子。

需要注意的是，金属铜冶炼过程中产生固体残渣很可能回用于铜的冶炼生产，或是转移到其它再生金属生产厂中。如果这样，固体残渣则只是一个中间体，它所含的 PCDD/PCDF 不应被计如国家 PCDD/PCDF 排放清单中。

6.2.5 金属铝生产

金属铝生产可以直接从铝矿中进行冶炼提取，也可以对废料中的金属铝再生回收。最常见的铝矿是铝矾土。第一种方法通常被叫做初级冶炼，而第二种方法则被成为二级冶炼，或者再生铝生产。

在铝的初级冶炼中，铝矾土通过拜耳法被精炼为氧化铝，随后氧化铝被电解（霍尔-埃鲁法）生成金属铝。电解工序通常用的是自焙阳极，即索德博格阳极，或者预焙阳极。预焙阳极技术代表了目前大多数铝厂的工艺水平（更多信息，请参见 SCBAT/BEP 2004）。铝的初级冶炼一般来说并不是副产物类 POPs 的主要排放源。然而，在使用石墨电极进行电解熔融工序时，还是有可能产生并释放 PCDD/PCDF 的。另外，于 2001 年在俄罗斯 Krasnoyarsk 一家冶炼厂的研究结果表明，初级铝冶炼会对空气和土壤排放大量的 PCDD/PCDF (Kucherenko *et al.* 2001)。

铝的初级冶炼厂通常座落在能源成本相对较低的区域，例如水电资源丰富的地方。PCDD/PCDF 很可能是和石墨电极的使用联系在一起，但是初级冶炼过程产生的 PCDD/PCDF 水平通常较低，因此主要关心的是废铝再生冶炼的过程。

基本上所有使用过的铝都可以再生回收，并且可以得到和矿产铝品质完全相同的产品。再生铝是通过废铝、冶炼过程中的边角料、以及其它含铝材料再熔加工获得的。再生铝生产使用的炉型种类很多，当原料中加入例如冰晶石（氟铝化钠， NaAlF_6 ）的盐溶剂时，会使用回转盐炉进行冶炼，至于其它例如反射炉、或者感应炉则通常不需要加入盐溶剂。当冶炼原料中不含氧化物时，通常会使用感应炉进行再生冶炼。熔熔体随后将经过精炼、合金工序、或者被注入到保温炉中。废铝中可能会含

有：油、塑料、油漆、或者其它污染物。当进行熔融加工、精炼（会使用六氯乙烷或者氯气）、以及废料的预处理等工序时，废料中的有机污染物在氯元素存在的条件下就会产生并排放 PCDD/PCDF。一般的熔炉每炉处理量在 0.5 到 0.7 吨之间。

通常会对再生冶炼的原料，也就是那些切屑废料进行预处理以去除附着在上面的一些油类物质。这类预处理工序是在转炉类进行的，以气或油的方式进行加热。PCDD/PCDF 的形成很可能就是归咎于那些含有有机或者无机氯的油类污染物（[IFEU 1998, LAI 1997](#)）。

工具包草案（Toolkit 2001）和第一版（Toolkit 2003）中用来推算排放因子的大部分信息已稍显陈旧。在这一版本中，基于意大利新近的检测数据（[ENEA/AIB/MATT 2003](#)），对部分排放因子进行了修改。

具体的分类和排放因子参见表 26。

表 26：金属铝生产的排放因子

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ (铝)				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 使用再生废料，简单的进料预处理，简陋的除尘设备	100	ND	NA	NA	200
2. 废料预处理，良好的工况控制，较好的尾气处理系统	35	ND	NA	NA	400
3. 废料预处理，良好的工况控制，袋式除尘器，注入石灰	3.5	ND	NA	NA	100
4. 针对 PCDD/Fs 削减的工艺优化– 后燃烧室、注入石灰、袋式除尘和活性炭	0.5	ND	NA	NA	100
5. 切屑和镟屑干燥（简陋的工厂）	5	NA	NA	NA	NA
6. 热力除油，转炉冶炼，后燃室，袋式除尘	0.3	NA	NA	NA	NA
7. 纯矿产铝生产	ND	NA	NA	NA	ND

分类 1 的排放因子适用于简单或无尾气处理系统的冶炼厂，分类 2 的排放因子适用于配备后燃室和袋式除尘器的冶炼厂。分类 4 则适用于那些包含废料预处理、后燃室、布袋除尘以及石灰或者活性喷注，并且对整个系统运行工况有很好操控的冶炼厂。分类 5 是指那些熔炼切屑和镟屑的工厂。分类 7 则适用于电解生产矿产铝。

6.2.5.1 向大气的排放

废铝处理中的几个步骤可能会导致 PCDD/PCDF 对大气的排放。进料的预处理、废料熔融、使用氯气或者六氯乙烷（作为除气剂）的精炼过程，这些工序都可能对 PCDD/PCDF 对大气的排放。

对大气的排放很大程度上会受进料特质、以及所用的炉型、以及配套的尾气净化系统等因素影响。

传统的配备布袋除尘器的焚烧炉排放因子大约在 146~233 μg TEQ/t 产品。尾气的排放量以及尾气中的浓度变化还是相当大的。浓度最高到 10ng I-TEQ/m³ (SCEP 1994)。由于回转炉使用切削废料作为原料, 因此排放量应该会较高。有些冶炼厂大量使用废料(例如含塑料、切削油的废料)、运行操控较为简单、并且尾气处理系统也只是简单的旋风除尘或者布袋除尘。对于这类冶炼厂, 应该使用 100 μg TEQ/t 产品作为排放因子进行估算。

对于那些操控稍好的冶炼厂, 它们应该会使用后燃室、废料预处理和尾气净化系统、以及石灰喷注。对于它们可以使用分类 2 的排放因子 35 μg TEQ/t 产品进行估算 (LUA 1997)。分类 3 中 3.5 μg TEQ/t 的排放因子是近期对欧洲 2 家操控条件很好的冶炼厂实测结果。它们对废料进行处理、配有袋式除尘和石灰喷注 (EAA 2003)。意大利的研究给出了 5.2 μg TEQ/t 的排放因子。分类 4 的排放因子适用于那些配备有专门减排二噁英技术的冶炼厂, 尤其是那些配备了优化的尾气处理系统的冶炼厂。

分类 5 和分类 6 的排放因子所适用的是那些设有废料除油或者干燥工序的冶炼厂: 对于那些使用回转炉或类似的简单的设备进行含铝切削废料干燥的工厂, 可以使用分类 5 中 5 μg TEQ/t 的排放因子进行估算 (EAA 2003)。分类 6 适用于那些配备有后燃装置和袋式除尘器的用于切削废料除油的旋转窑 (ENEA/AIB/MATT 2003)。

6.2.5.2 向水的排放

当使用湿式洗涤和急冷设备时, 可能产生向水的排放。目前没有数据可以用来评价向水的排放。任何的废水都应当注明并记录它们的来源。

6.2.5.3 向土地的排放

没有向土地的排放。

6.2.5.4 向产品的排放

没有向产品的排放。

6.2.5.5 向残渣的排放

金属铝冶炼过程的残渣中应该会含有 PCDD/PCDF。一般认为尾气处理系统产生的集尘和沉泥中 PCDD/PCDF 的浓度最高。应该对这类残渣的产生量进行记录, 如果将这类残渣用于其它生产过程, 那么可能导致 PCDD/PCDF 的转移。

当使用回转炉进行熔炼时, 每生产 1 吨金属铝则会产生 300~500 kg 的盐泥和 10~35kg 布袋集尘。夹渣的产生量大约在 25kg/t 铝, 它们可以回用于回转炉冶炼 (UBAVIE 2000)。

目前报道的布袋集尘中的 PCDD/PCDF 的浓度从 3~18000ng TEQ/kg 不等 (SCEP

1994, Bremmer *et al.* 1994)。布袋集成的产生量大约是金属生产量的 8%左右 (Dyke *et al.* 1997)。结合 5000ng TEQ/kg 的平均浓度, 推算出适用于分类 2 (细粒子) 的排放因子为 400 μ g TEQ/t 产品。意大利研究结果给出了 183 μ g TEQ/t 的实测浓度, 进一步折算出排放因子为 200 μ g TEQ/t 金属铝 (ENEA/AIB/MATT 2003)。对于分类 1 和分类 2 的估算只给出了一个排放因子用预初步的估算。这主要是因为分类 1 和分类 2 残渣的产生量以及其中的浓度变化都很大。分类 3 中的冶炼厂的技术水平较高, 因此可以使用较低的排放因子 100 μ g TEQ/t 进行初步估算。

6.2.6 金属铅生产

从硫化矿物中冶炼矿产金属铅主要有两种途径: 烧结/熔融和直接熔融。直接熔融过程几乎不产生 PCDD/PCDF 排放 (SCEP 1994) 因此在本工具包中不予考虑。对于矿产铅的烧结/熔融工艺目前没有相关排放的数据报道。

此外, 金属铅中有相当大一部分来自于含铅废料, 尤其是机动车蓄电池, 的再生回收。在冶炼使用的炉型种类也很多, 包括: 回转炉、反射炉、坩埚炉、竖炉、鼓风机、和电炉。此外在再生冶炼中也可能使用连续直接熔融过程。

PCDD/PCDF 的排放同冶炼废料中的有机质以及氯元素有关, 尤其是在使用 PVC 隔膜的机动车蓄电池中, 更有可能会造成较高的排放 (EPA 1998)。

再生金属铅冶炼 PCDD/PCDF 的排放因子主要根据泰国二噁英采样和分析项目的结果推算而得的 (UNEP 2001, Fiedler *et al.* 2002)。该项目检测再生铅冶炼厂共有两个回转窑。每个回转窑每批次的生产量在 3.5~5 t 左右, 每批次生产周期为 2~3 小时。每条生产线分别设置了后燃室、冷却塔、旋风除尘器、和布袋除尘器。对于其中一条生产线, 熔炼炉烟气和其它尾气以及大量来自车间通风装置的空气合并在一起。例如: 冶炼炉进料装置的通风罩、熔渣釜通风罩、铸造用的精炼釜、以及废料预处理通风罩、集尘凝聚熔融炉、和集尘熔渣熔融釜。

表 27: 金属铅生产的排放因子

分类	排放因子 – μ g TEQ/t (铅)				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 使用废料的再生铅, PVC 隔膜	80	ND	NA	NA	ND
2. 再生铅生产, 使用不含 PVC/Cl ₂ 的废料, 简单的尾气处理系统	8	ND	NA	NA	50
3. 再生铅生产, 使用不含 PVC/Cl ₂ 的废料, 先进的熔炼炉, 洗涤除尘器	0.5	ND	NA	NA	ND
4. 纯的矿产铅生产	ND	NA	NA	NA	ND

6.2.6.1 向大气的排放

目前, 已经有德国 (SCEP 1994, LUA 1997)、瑞典、比利时、荷兰 (LUA 1997)、以及美国 (US-EPA 2000) 对金属铅的再生生产进行了相关研究。为本工具

包的编制提供了实测数据。在很多国家，在进行再生冶炼前都会将 PVC 隔膜从蓄电池中分离出来，同时对于那些已经检测过的冶炼厂，它们都配备了一些例如布袋除尘器和洗涤器等的除尘装置。在美国的检测结果中，附加的洗涤器可以消除大约 90% 的排放 (US-EPA 2000)。

在美国分别测得了以下再生铅冶炼炉的排放因子 (US-EPA 2000)：鼓风炉 = 0.63~8.81 $\mu\text{g TEQ/t}$ 金属铅，反射炉/共渗炉 = 0.05~0.41 $\mu\text{g TEQ/t}$ 金属铅，和回转炉 = 0.24~0.66 $\mu\text{g TEQ/t}$ 金属铅。洗涤器等尾气排放系统前尾气中 PCDD/PCDF 的浓度大约是空气中的 10 倍以上。鼓风炉冶炼尾气在洗涤器前后 PCDD/PCDF 浓度分别是 8.31 ng TEQ/m^3 和 0.63 ng TEQ/m^3 。反射炉/共渗炉尾气在洗涤器前后的浓度分别是 0.41 和 0.05 ng TEQ/m^3 。对于回转炉，这一组数据分别是 0.24 和 0.66 ng TEQ/m^3 (US-EPA 2000)。

欧洲的监测给出了 5 $\mu\text{g TEQ/t}$ 的排放因子，这是根据比利时鼓风炉冶炼的结果以及在荷兰一个使用废料并且配备了石灰喷注和布袋除尘器的冶炼厂的结果 (测定值为 1.3 ng TEQ/m^3)。德国的研究报道了回转窑的排放浓度为 0.14~0.27 ng TEQ/Nm^3 ；其中竖炉为 0.59 ng TEQ/Nm^3 ，短回转窑的浓度为 0.09~0.18 ng TEQ/Nm^3 ，回转窑为 0.14~0.27 ng TEQ/Nm^3 。进行汽车蓄电池回收再生的铅熔炉的排放浓度在 0.2~0.3 ng TEQ/Nm^3 。但是这一报告中并没有给出德国再生铅冶炼生产的平均排放因子 (LUA 1997)。在意大利研究的一个再生铅冶炼厂中，原料使用废旧机动车蓄电池，并且设置了预处理和湿式洗涤装置，主要熔炼工序采用回转炉，根据检测结果推算出的排放因子为 5.0 $\mu\text{g TEQ/t}$ 铅。对于可以归入分类 2 的铅冶炼厂，完全可以使用表 27 中分类 2 给出的排放因子进行估算。

泰国的再生铅冶炼厂 (配备了后燃室、旋风除尘和布袋除尘的回转窑) 中一条尾气和通风空气混合的生产线中实测浓度在 0.021~0.032 ng I-TEQ/m^3 范围，平均值为 0.027 ng I-TEQ/m^3 。在另外一条在 O_2 含量为 19% 的回转窑生产线中的检测浓度在 0.06~0.11 ng I-TEQ/m^3 范围内，平均值为 0.089 ng I-TEQ/m^3 。后一个实测值折算出的排放因子大约是 10 g TEQ/t ，因此可以归入表 27 中分类 2 (EF = 8 $\mu\text{g TEQ/t}$) (UNEP 2001, Fiedler *et al.* 2002)。

对于那些配备了布袋除尘器，并且已将 PVC 从电池隔膜中去除出来的再生冶炼炉，可以使用 8 $\mu\text{g TEQ/t}$ 的排放因子。对于那些废料中含有 PVC 的冶炼厂，可以选用 80 $\mu\text{g TEQ/t}$ 的排放因子。对于那些技术含量更高，尾气处理系统更加成熟的冶炼厂，可以选用 0.5 $\mu\text{g TEQ/t}$ 的排放因子 (浓度一般在 0.1 ng TEQ/m^3 以下)。

对于矿产铜冶炼，目前还没有相关的排放因子。

6.2.6.2 向水的排放

当有废水排放时会造成 PCDD/PCDF 向水的排放。目前没有数据可以用来评价向水的排放。如果有任何的废水排放，应该注明并记录在工艺中的来源。

6.2.6.3 向土地的排放

没有向土地的排放。

6.2.6.4 向产品的排放

在精炼的铅中没有 PCDD/PCDF。

6.2.6.5 向残渣的排放

在金属铅冶炼尾气处理系统产生的残渣中含有 PCDD/PCDF。德国的检测（SCEP 1994）报道竖炉冶炼产生的集尘中 PCDD/PCDF 浓度在 2600~3100 ng TEQ/kg 的范围内。如果将这类残渣应用于其它生产过程，可能会导致 PCDD/PCDF 污染的转移。根据 ENEA 研究结果推算出残渣的排放因子为 50 μ g TEQ/t（ENEA/AIB/MATT 2003）。

6.2.7 金属锌生产

金属锌可以通过多种途径从矿石中提取获得。由于铅矿和锌矿通常是共生矿，因此这两部节有相当多交叠的部分。粗锌的生产可以同铅矿鼓风炉冶炼一同进行（HMIP 1994）或者也可以从旋转窑冶炼中炉渣回收冶炼获得（LUA 1997）。很多废料都可以作为再生锌生产的原料，例如：铜合金生产和电弧炼钢的残渣（例如：布袋集尘和沉泥），钢铁废料破碎的残渣，以及镀锌工序的废料等。使用这些二级废料进行金属锌再生冶炼通常可以使用回转窑完成（Waelz 窑）。这类窑窑身最长可达 95m，内径在 4.5m 左右，炉衬都采用的是耐火材料。颗粒状的鼓风炉炉渣同其它含锌物料，例如：炼钢残渣，混合在一起送入回转窑中，随着窑身转动延轴线加热移动，并在出料口经燃烧喷嘴加热至反应温度。在渣烟化过程中，煤灰同空气的混合物在 1150~1250 $^{\circ}$ C 条件下被注入水套炉中的液态鼓风炉炉渣中。炉渣随后被直接送入鼓风炉。

如果原料中混有不纯的废料，例如：破碎过程产生的非金属废料，那么很可能会导致 PCDD/PCDF 等污染物的形成。铅和锌再生回收的温度较低（340 和 440 $^{\circ}$ C）。锌的熔融过程可能需要加入氯化锌或者氯化镁作为助熔剂。

目前没有对锌冶炼过程产生的排放进行系统研究，不过锌冶炼应该是同 PCDD/PCDF 排放相关的（LUA 1997）。

表 28：金属锌生产的排放因子

分类	排放因子 – μ g TEQ/t（锌）				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 无 APCS 的窑	1,000	ND	NA	NA	ND
2. 热压制团/回转炉，简单的控制；如：袋式除尘/ESP	100	ND	NA	NA	ND
3. 综合污染控制，如：袋式除尘，带活性炭/	5	ND	NA	NA	ND

脱二噁英 (DeDiox) 技术					
4. 锌熔融	0.3	ND	NA	NA	NA
5. 矿产锌生产	ND	ND	NA	NA	ND

6.2.7.1 向大气的排放

金属锌冶炼过程中的熔炼工序和混合废料的熔融可能是 PCDD/PCDF 的产生源。欧洲的冶炼厂采用布袋除尘器来控制颗粒物的排放 (HMIP 1994, LUA 1997)。

在德国, 分别测得以下三类工况的排放因子: 热压制团 (63~379 μg TEQ/t 锌, 排放浓度在 89 和 953 ng TEQ/m³之间, 平均值为 521 ng TEQ/m³); 转筒炉 (62.3 μg TEQ/t, 排放浓度在 10 到 335 ng TEQ/m³之间, 平均值为 175 ng TEQ/m³); 锌熔融 (一般低于 0.1 ng TEQ/m³) (LUA 1997)。

尽管目前掌握的数据非常有限, 但也可以使用 100 μg TEQ/t 的排放因子对使用热压制团或者转炉进行冶炼的冶炼厂排放进行初步估算。当使用废料或者钢铁工业的布袋集尘作为原料进行再生冶炼 (日本的数据), 并且没有配备除尘系统时, 应该使用 1000 μg TEQ/t 的排放因子。对于那些技术水平较高, 并且污控设施较为先进, 例如: 配有袋式除尘和石灰或者活性碳喷注, 的焚烧设施, 使用 5 μg TEQ/t 的排放因子进行清单估算。

6.2.7.2 向水的排放

如果有废水排出的话可能会导致向水的排放。来自过程的任何废水来源都应当注明。

6.2.7.3 向土地的排放

没有向土地的排放。

6.2.7.4 向产品的排放

精炼锌中 PCDD/PCDF 的水平是无须注意的。

6.2.7.5 向残渣的排放

尾气处理系统产生的残渣中被认为含有 PCDD/PCDF。但是目前可获得的数据不足以估算出排放因子。

6.2.8 黄铜和青铜生产

黄铜是质地坚硬的黄色有光泽的金属，它是铜（55%~90%）和锌（10%~45%）的合金。黄铜的性质随着其中铜和锌比率的不同而变化，同时其中含有的少量其它元素，诸如：铝、铅、锡、或者镍等对于黄铜的性质也有影响。一般的，黄铜可以被锻造或砸制成各种形状、铜箔等。黄铜可以通过废黄铜重新熔炼获得，也可以通过一定化学配比的金属锌和铜熔炼获得。原则上，用作原料的锌和铜可以使用矿产金属也可以使用再生回收金属。

青铜是质地坚硬的黄褐色金属，他是铜、锡、磷等元素的合金，有时候还会包含少量的其它元素。青铜质地比金属铜和黄铜要硬。因此经常用来铸造塑像。大部分的青铜，是通过在熔炼过程中向金属铜中添加一定量的诸如：锡、锌、和其它目标物质用以调整各种元素的化学配比从而得到目标金属。青铜合金的性质是由其各组分配比所决定的。

黄铜和青铜的冶炼用简单的、小型的坩锅就可以完成，也可以使用大型的技术更为复杂的诸如配备尾气处理系统的感应炉等设备完成。

黄铜生产中 PCDD/PCDF 的排放数据可以通过泰国的检测项目获得（UNEP 2001, Fiedler *et al.* 2002）。检测的冶炼厂使用一个小型的、序批式的熔炉进行黄铜的初级和二级熔炼。熔炼后的黄铜通过手工操作被铸造成铜锭，随后被轧制成铜线用作其它不同产品。该熔炼炉耗能差不多是 30L/h 低硫重油。每一批次处理量在 250 kg 左右。熔炼炉以及其它一些工序的尾气再经过一个湿式洗涤器后就通过一个钢制的烟囱排放入大气中。

可以使用金属铜和金属锌生产的排放因子进行初步估算。这里仅仅给出了两类排放因子（表 29）。

表 29：黄铜和青铜生产的排放因子

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ (黄铜/青铜)				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 切削屑的热脱油，后燃室，湿式洗涤	2.5	NA	NA	NA	NA
2. 简单的熔炉	10	ND	NA	NA	ND
3. 混合废料，感应炉，袋式除尘器	3.5	ND	NA	NA	125
3. 成熟的装置，例如：带 APCS 的感应炉	0.1	ND	NA	NA	ND

6.2.8.1 向大气的排放

黄铜和青铜冶炼过程中的熔炼工序和混合废料的熔融可能是 PCDD/PCDF 对大气排放的产生源。泰国检测项目在 O_2 浓度为 19% 条件下测得的二级黄铜熔炉烟囱中 PCDD/PCDF 浓度从 0.13~0.21 ng I-TEQ/Nm³，平均值为 0.15 ng I-TEQ/Nm³。根据这一浓度可以折算出黄铜生产的排放因子为 11 $\mu\text{g I-TEQ/t}$ (11 $\mu\text{g WHO-TEQ/t}$)。

分类 1 的排放因子应该用于配备一定诸如：洗涤器或者静电除尘器的尾气处理系

统的简单的熔炼炉。分类 2 的排放因子可以用于评估技术水平稍好的冶炼厂的排放。例如：配备袋式除尘器和湿式洗涤器的感应炉。

6.2.8.2 向水的排放

如果有废水排出的话可能会导致向水的排放。来自过程的任何废水来源都应当注明。

6.2.8.3 向土地的排放

没有向土地的排放。

6.2.8.4 向产品的排放

精炼黄铜中 PCDD/PCDF 的水平是无须注意的。

6.2.8.5 向残渣的排放

尾气处理系统产生的残渣以及湿式洗涤器中的污泥中应该含有 PCDD/PCDF。湿式洗涤器出水经水处理系统处理后产生的污泥中两次取样检测，PCDD/PCDF 浓度分别高达 8683 和 8567 ng I-TEQ/kg d.m.。在大多数国家，类似的残渣被界定为危险废物。污泥产生量相对较低无法量化。正如预期的，熔炉中炉渣样本中 PCDD/PCDF 浓度较低为 13.6 ng I-TEQ/kg (UNEP 2001, Fiedler *et al.* 2002)。现在没有足够的数据为固体残渣提供排放因子。

6.2.9 金属镁生产

金属镁的矿石冶炼根据矿石组分的不同可以分为使用电解法冶炼 $MgCl_2$ 或者通过还原的方法冶炼氧化镁化合物。常用的原料有：白云石、光卤石、卤水或者海水，具体使用哪种原料取决于具体的工艺。同时，也可以通过含镁废料的再生回收生产金属镁。

电解法炼镁使用广泛。然而这种工艺似乎非常适合 PCDD/PCDF 的形成和释放。本节内容不包括镁的再生冶炼。

在热还原过程中，煅烧过的白云石同硅铁，有时候还会加入一些金属铝在熔炉或者蒸馏罐中翻印。煅烧过程通常是对白云石质石灰石进行的脱碳和脱水处理。白云石煅烧常使用的炉型有回转炉和竖炉。

在挪威一家使用电解工艺冶炼白云石和光卤石的厂家，检测结果表明 PCDD/PCDF 的主要产生途径是在将颗粒状的 MgO 和焦炭同 $MgCl_2$ 一起在 Cl_2 氛围下加热到 700~800°C 时产生的 (Oehme *et al.* 1989)。其它的生产工序，例如：利用 HCl

和石墨浆（“氯化”）进行 MgO 净化，或者使用石墨电极电解 MgCl₂（Bramley 1998），也可能产生 PCDD/PCDF。氯代烃类和 PCDD/PCDF 主要是在电解的氯化过程中产生的。可以通过使用湿式除尘装置将这些污染物从尾气中去除出去。这也导致了污染物转移到水相中，需要对污控设施出水进行污水处理（BREF 2001a）。

所形成的 PCDD/PCDF 可能在后续的工序中被销毁，也可能随着排放进入大气、水体或者残渣介质中。具体的排放状况可能因为工艺的不同而有所改变。但是碳源的性质对 PCDD/PCDF 产生量是有影响的。研究表明使用煤作碳源会比使用焦炭或者石油焦产生更多的 PCDD/PCDF（Mudalslien *et al.* 1998）。

在挪威的工艺中，熔炉的尾气经三段式洗涤，并经湿式电除尘器处理，随后进入燃烧炉。向水的排放主要取决于洗涤器出水使用的处理系统以及是否采用出水循环使用。根据挪威实例对尾气和污水处理系统的描述，可以估算出每年对大气排放小于 2 g Nordic-TEQ，向水则大约为 1 g Nordic-TEQ（Mudalslien *et al.* 1998）。

如果湿式洗涤器没有经过任何处理而直接排放，那么每年的排放量接近 500g N-TEQ（Oehme 1989）。

表 30：金属镁生产中的排放因子

分类	排放因子 – μg TEQ/t (镁)				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 氯气氛围下使用 MgO/C 的热过程，无废水处理，简陋的尾气处理系统	250	9,000	NA	NA	0
2. 氯气氛围下使用 MgO/C 的热过程，全面尾气处理系统	50	30	NA	NA	9,000
3. 热还原工艺	3	ND	NA	NA	NA

6.2.9.1 向大气的排放

使用氯化电解法制取金属镁过程的排放因子不确定性很大。PCDD/PCDF 是在氯化炉中将氧化镁转化为氯化镁的过程中产生的。下面的数据来自 EU 最佳可行技术备忘录：氯化过程尾气处理后浓度为 0.8 ng TEQ/Nm³（EF=12μg TEQ/t）；氯化过程通风口气体的排放因子为 28μg TEQ/t；电解和氯化过程给出的排放因子为 13μg TEQ/t（BREF 2001a）。

对于电解工序，如果仅仅设置湿式洗涤器而没有尾气后燃室，那么可以使用 250 μg TEQ/t 的排放因子进行估算。对于使用多级湿式洗涤和后燃室的冶炼厂，可以使用 50μg TEQ/t 的排放因子。

对于使用热还原工艺的金属镁冶炼厂，可以使用 3μg TEQ/t 的排放因子进行排放估算（BREF 2001a）。

如果尾气处理装置有限或者使用的碳源是有利于 PCDD/PCDF 生成的种类，那么排放状况可能会更加糟糕。

6.2.9.2 向水的排放

向水的排放大小主要取决于：冶炼过程中 PCDD/PCDF 的形成量，洗涤系统去除尾气气相中 PCDD/PCDF 的效率，以及对污水采用的处理方式。

除了使用 MgO/焦炭在 Cl₂ 氛围下热处理冶炼之外，对于其它过程的排放缺乏相关信息无法估算具体排放。

对于设有全面的污水处理系统（包括高效的固体去除）的冶炼厂，根据挪威冶炼厂在上世纪 90 年代末的实测报道，每年的排放量应该小于 1g TEQ。对于那些没有经过任何处理而直接排放，那么每年的排放量接近 500g TEQ，根据这一数值推算排放因子用以评估没有采取任何处理措施的污水排放。

对于没有采取任何处理措施而直接排放污水的，采用 9000μg TEQ/t 作为排放因子进行估算。在欧洲的一些冶炼厂中，也曾经有报道 33μg TEQ/t 镁的排放因子（BREF 2001a）。

6.2.9.3 向土地的排放

当存在污水处理并且部分废水外泄时，可能会产生向土地的排放。具体的排放将在残渣相关小节介绍（第6.2.9.5节）。

6.2.9.4 向产品的排放

金属镁产品中 PCDD/PCDF 的含量可以忽略。

6.2.9.5 向残渣的排放

洗涤过程产生的残渣应该会含有 PCDD/PCDF。污水处理中可能会产生一些排放，这些残渣可能会导致向土地的排放的转移。如果想评价电解过程中对残渣的排放，可以假设污水处理产生大约 0.01 吨含有 PCDD/PCDF 的污泥（BREF 2001a）。

关于残渣中 PCDD/PCDF 浓度以及残渣产生量的数据十分稀少。因此理论上来说，排放估算是可能的，但操作难度较大。

据假设，如果不采用废水处理，应该不会产生对残渣介质的排放（尽管在其它工序中仍可能产生）。因此排放因子是 0。当使用较为全面的处理系统是，可以假设水体中残留的 PCDD/PCDF 和被污泥捕获的部分相同。可以使用 9,000 μg TEQ/t 的排放因子进行初步估算。

6.2.10 其它的有色金属生产

有色金属生产和精炼的方法多种多样。具体使用的工艺及其是否会产生 PCDD/PCDF 是一个十分复杂的问题，目前的研究还不够充分。

挪威的工作表明，使用流化床反应器在 800°C 条件下将 NiCl₂ 转化成 NiO 的过程，会产生大量的 PCDD/PCDF，但是没有给出排放因子（Oehme *et al.* 1989）。

德国在锡熔炼过程中检测除了高浓度的 PCDD/PCDF 排放（高达 113 μg TEQ/t），但是由于信息缺乏，无法将这一例子应用于一般情况（Bröker *et al.* 1999）。

其它可能产生 PCDD/PCDF 的冶金热过程其具体排放将受到使用的废料的污染程度，以及后续尾气处理系统的状况所影响。当原料较为洁净、尾气处理系统较为全面时，可以预想 PCDD/PCDF 排放将达到最低。这里的全面指尾气处理系统将包括：布袋除尘、石灰注入或者活性碳喷注、以及在有些情况下，设置尾气后燃室。

尽管目前缺乏足够的数据来制定排放因子，但也不能忽略这些潜在的 PCDD/PCDF 排放源。因此建议对有色金属冶炼过程进行检测，从而给出一个粗略的结果用以评估潜在排放量。有色金属冶炼可能产生对大气、水体、抑或残渣的排放。当调查生产工艺时，应该重点在火法冶金工艺上，需要注意所采用的尾气处理设备，另外原料中含有的污染物也应给予重视。使用氯气或者六氯乙烷进行精炼的过程可能会引进氯元素，对于这类在原料中包括含氯化合物的工艺也需要重视。

工具包中提供的问卷将有助于确定并记录相关参数和标准用以进行评价。

表 31：有色金属冶炼的排放因子

分类	排放因子 – μg TEQ/t (产品)				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 有色金属冶炼 – 受污染的废料，没有或有简陋的 APCS	100	ND	NA	NA	ND
2. 有色金属冶炼 – 清洁的废料，较好的尾气处理系统	2	ND	NA	NA	ND

6.2.10.1 向大气的排放

对于那些运行操控较差、进料没有保证的冶炼炉排放可能相对较高。如果物流量较小，可能仅仅导致局部污染。给出的排放因子是基于其它有色金属火法再生的数据。排放浓度从小于 1 ng/m³（分类 2）到数十 ng/m³（分类 1）不等。

6.2.10.2 向水的排放

当有废水排出时可能会造成排放。废水的存在与来源应当注明。

6.2.10.3 向土地的排放

除非将残渣倾倒在土地上，否则没有排放。

6.2.10.4 向产品的排放

在精制的金属产品中没有 PCDD/PCDF。

6.2.10.5 向残渣的排放

残渣中可能含有 PCDD/PCDF。目前缺乏相关数据无法给出排放因子。如果将残渣回用作为原料，将导致后续过程受到污染。

6.2.11 破碎

通常说到金属破碎机，都是说机动车的破碎。尽管这类机器可以将完整的机动车破碎成小块的金属片，它们也可以处理其它物料。实际上，很多轻质废料，例如：自行车、办公家具、自动贩卖机、和大家电产品（诸如：冰箱、烤炉、洗衣机等）、以及所谓的“褐”货（诸如：电视机、收音机等）都可以使用破碎机处理（Nijkerk and Dalmijn 2001）。破碎机是较大型的机器，内部装备有铁鄂或者破碎刀片，内衬使用合金钢板。电机驱动转子带动合金钢锤。破碎机的下部是振动盘，可以用来盛放破碎后的物料。通常的产物是含铁金属，它们都是粒径较小（50mm）的碎片和一些蓬松的东西，可能会含有一定量的有色金属和进入破碎机的其它一些物质。对于热过程可能产生的排放，见第6.1.4节。

破碎机的前端是用以输送废料的进料槽和定量给料系统。后端则是破碎集尘或者除尘单元，一般是旋风或者文丘里洗涤器，还有用以区分出料的磁选出料带，或者根据大小筛分的出料带等（Nijkerk and Dalmijn 2001）。

用以处理报废车料的破碎厂被列为公约附件 C 的副产物类 POPs 的潜在排放源。然而，目前仍没有足够的证据说明在这类机械物理过程中，会导致 PCDD/PCDF 或者 PCB 的再合成。目前可用的数据指出破碎厂产生的 PCDD/PCDF 和 PCB 可能实在其它工业过程中产生并随着机油、绝缘油等进入机动车或者其它日用品中。破碎机则不含油这类污染物（SC BAT/BEP 2004）。

根据上述考虑，以及目前有限的的数据，本工具包对于破碎过程只给出了一类排放因子（表 32）。

表 32：破碎过程的排放因子

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ (钢)				
	大气	水	土地	产品	残渣
金属粉碎工厂	0.2	NA	NA	ND	ND

6.2.11.1 向大气的排放

由于破碎机处理的诸如：机动车、家用电器、或者其它电器，这类物质中含有 PCB 和 PCDD/PCDF，因此在处理过程中可能会造成对空气的排放。根据 SCEP (1994) 提供的数据，推算出了唯一的一个排放因子 $0.2\mu\text{g TEQ/t}$ (浓度为 $0.04\sim 0.4\text{ng TEQ/m}^3$) 作为破碎过程排放估算的依据。比利时 Flanders 最近的研究表明，如果破碎机配备了旋风除尘器，那么 PCDD/PCDF 的排放将低于 0.1ng TEQ/Nm^3 (90%的测定结果) (François *et al.* 2004)。

6.2.11.2 向水的排放

当有废水排出时，可能会产生向水的排放。目前还没有数据可以用以建立排放因子。任何液体的排出都应当报告并进行处理。

6.2.11.3 向土地的排放

没有向土地的排放。

6.2.11.4 向产品的排放

尽管目前仍无法评估这类排放，但是产品中应该会含有一定量的污染物。

6.2.11.5 向残渣的排放

破碎过程残渣可能是指除尘系统产生的集尘或者是那些没有经济价值的破碎组分 (非金属材料)。这些残渣中可能还有较低量的 PCDD/PCDF，但是由于缺乏数据所以很难评估。破碎后的金属可能会用于其它金属再生热过程，这一类过程也是 PCDD/PCDF 的排放源。

6.2.12 电缆焚烧回收

电缆焚烧过程，是通过将电缆外部的绝缘材料通过焚烧去除从而回收铜和铅的过程。通常情况下，就是采用简单的露天焚烧来去除电缆的绝缘层。在很多国家，这种露天焚烧都是违法行为。较成熟的方法是指那些配用尾气后燃室和洗涤器的焚烧炉焚烧。在电缆焚烧过程中，影响 PCDD/PCDF 形成的因素有：碳 (绝缘层)、氯 (PVC 或者防霉剂)，以及催化剂 (铜)。

由于很难通过统计的方法得到露天焚烧电缆的数量，因此有必要对这一数量进行评估。可以通过焚烧残渣来确定焚烧进行的场所。

表 33 所示为本工具包按工艺不同给出的 3 类分类的排放因子。这些排放因子是基

于所用铜以及绝缘塑料皮总量推算出来的。

表 33：电缆焚烧回收的排放因子

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ (电缆)				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 电缆的露天焚烧	5,000	ND	ND	ND	ND
2. 带后燃室、洗涤除尘器的简单焚烧炉	40	ND	NA	ND	ND
3. 焚烧电动机、闸皮等，配有后燃室	3.3	ND	NA	ND	ND

分类 1 的排放因子适用于电缆的露天焚烧，分类 2 的排放因子适用于那些设有最基本的尾气处理系统的电缆焚烧炉，分类 3 适用的是用来回收电动机、闸皮、和其它类似物质中金属的焚烧炉，它们应该配备尾气处理系统。

6.2.12.1 向大气的排放

就我们所知，目前还没有任何关于电缆露天焚烧排放数据，合法焚烧排放的数据也较为有限。报道过的电缆回收排放最高浓度是 254 ng TEQ/m^3 (荷兰的数据) 荷兰和奥地利的清单采用了 $500 \mu\text{g TEQ/t}$ 的排放因子 (LUA 2000)；最低值是 $3.3 \mu\text{g TEQ/t}$ 。瑞士的清单采用的排放那个因子是 $2340 \mu\text{g TEQ/t}$ (LUA 2003)。工具包给出的适用于无污控设施的电缆露天焚烧排放因子为 $5000 \mu\text{g TEQ/t}$ (分类 1)。

分类 2 的排放因子适用于设有尾气后燃室和湿式洗涤的焚烧炉。分类 2 的排放因子 $40 \mu\text{g TEQ/t}$ 是基于 Bremmer 等人 (1994) 的研究数据。

对于那些回收电动机、闸皮、和其它类似物质中金属的焚烧炉，如果它们配有尾气后燃室，那么可以用 $3.3 \mu\text{g TEQ/t}$ 作为排放因子进行排放评估 (Bremmer *et al.* 1994)。

对于类似的回收过程应该给予足够的重视，同时要记录所使用的尾气处理设施和具体的操控状况等。

6.2.12.2 向水的排放

当使用湿式洗涤器处理焚烧炉尾气时，可能会产生向水的排放。需要对这类情况给予重视，同时要标明这样的工厂是否有湿式除尘器、出水的去向以及其所采用的具体处理方式。

6.2.12.3 向土地的排放

当进行露天焚烧电缆时，产生的残渣可能造成向土地的排放。在一些非法进行电缆露天焚烧的地方的土壤中，已经检测到了高达 $98,000 \text{ ng TEQ/kg}$ 的浓度。其它情况，当残渣被移出时，那么残渣的污染将在残渣相关小节中给予考虑。进行电缆露天

焚烧回收的地方，土壤可能受到了严重的污染，它们应该被列入潜在的排放热点中。

6.2.12.4 向产品的排放

没有向产品铜的排放。

6.2.12.5 向残渣的排放

电缆焚烧残渣中 PCDD/PCDF 的浓度可能相当高。但是由于目前没有数据，因而无法对具体排放进行估算。

6.3 主要源类别 3——供热与发电

供热和电力生产源类别包括电站、工业焚烧设备（焚烧炉），和其它使用化石燃料（包括 1/3 左右垃圾共燃）、沼气、填埋气以及生物质燃料的供热设施。表 34 列出了本主要源类别所包含的 5 个子类别。本源类别最主要的排放介质是大气和残渣。如果在使用生物质燃料（主要是木头）或者化石燃料进行家庭取暖或者烹饪时，燃烧残渣直接倾倒，那么可能产生向土地的排放。

表 34：主要源类别 3——供热与发电的子类别

编号	主要源类别的子类别	大气	水	土地	产品	残渣
3	供热与发电	X		(X)		X
a	化石燃料电厂（煤、油、气、页岩油、废弃物共燃）	x				x
b	生物质燃料电厂（木材、麦秆、其它生物质）	x				x
c	填埋气和沼气焚烧	x				x
d	家用取暖和烹调—生物质燃料（木材或其它生物质材料）	x		(x)		X
e	家用取暖和烹调—化石燃料（煤、油、气等）	x		(x)		X

在该源类别中，以供热或者发电为主要目的的生物质材料或者化石燃料的焚烧是造成 PCDD/PCDF 排放的主要原因。由于很难建立 PCDD/PCDF 排放总量同焚烧的燃料质量之间的关系，因此在本小节中，将根据单位燃料热值的排放量给出排放因子以便估算。由于第 6.3 节中，考虑到这些工业过程产生的都是热和电，在本节中使用燃料的热值推算排放因子。因此，在本节中，排放因子的单位是 $\mu\text{g I-TEQ/TJ}$ 而不是 $\mu\text{g I-TEQ/t}$ 。这样做的原因很容易解释，因为各发电厂使用的燃料差异很大。各个国家使用的煤的热值差异也很大，有时候相差不止一个数量级。第 11.3 节的附件部分提供了热值和燃料质量转换的换算表。

与公约第 5 条、附件 C 的关联性

参照公约第 5 条的条款，本源类别中的排放源可以按照分类如下：

属附件 C 第 II 部分源类别的包括：

源类别	工具包中章节号
(a) 废弃物的共燃烧	6.3（总体上）

属附件 C 第 III 部分源类别的包括:

	源类别	工具包中章节号
(c)	住户焚烧源	6.3.4, 6.3.5
(d)	使用化石燃料的工业锅炉	包含在工业生产过程中, 6.3.1, 6.3.5
(e)	使用薪柴和生物质燃料的焚烧设施	6.3.2

6.3.1 化石燃料电厂

目前，燃用化石燃料的火电厂仍是电力生产的主力军。在大多数西方国家，50%~70%左右的电力来自于火力发电厂。在一些发展中国家以及那些处于经济转型期的国家，火力发电更是在生产和生活中起到了举足轻重的作用，火力发电量甚至占到了电力总产量的90%以上。

在本节中，根据火电厂使用的燃料不同分为四类，分别是使用煤、重油、轻油、和天然气；此外还有一个类别是那些将垃圾或者污水处理污泥等废弃物同燃料共燃处理的火电厂。对于四类使用不同燃料的源类别，工具包假设它们配备的蒸汽发电机组运转工况良好，并以最佳状态输出电能。在本节中只考虑大气和残渣物两种介质的排放。

火电厂使用的炉型多种多样，从小型的机械加煤炉到大型的配备有复杂的污控设施（APC）的锅炉/焚烧系统一应俱全。燃煤电厂所使用的锅炉根据排渣方式的不同主要可以分为两类。一类是所谓的固态排渣锅炉，使用加煤机或者是安装在相反炉壁上的煤粉燃烧器进行切圆燃烧。所有这类燃烧系统的特点都是煤在炉膛中得到高效燃烧，炉渣以固体的形式排出。还有一类是液态排渣锅炉，炉内的煤粉燃烧器按照螺旋式或者 U 型布置，因此具有高温的燃烧区域，使得灰渣能熔化而流出。液态排渣锅炉经常被用于废弃物共燃烧，尤其是废渣燃料或者污泥。熔化的炉渣提供了足够的高温可以氧化废物中所有的有机物。然而，可能造成了污染物释放到烟气之中。

重油也是火电厂常用的燃料之一。燃用重油的锅炉通产在炉膛壁内集成有专门设计的燃烧器。当燃料中混有污泥或者诸如废油、废溶剂等其它液态废弃物时，很容易造成 PCDD/PCDF 的排放。

使用轻油和天然气作为燃料的锅炉配有专门设计的焚烧器。由于这两类燃料热值很高，并且基本上不产生炉灰，因此它们一般不太可能产生大量的 PCDD/PCDF。只有将液态或者污泥态废弃物进行共燃时才可能产生高浓度的 PCDD/PCDF。

在诸如澳大利亚、巴西、加拿大、爱沙尼亚、法国、俄罗斯、英国（苏格兰）、南非、西班牙、瑞典、以及美国这些国家，仍在大量使用一种叫做页岩油（页岩油的定义详见第6.4.7节，页岩油精炼过程）的类似于汽油的燃料作为火电厂燃料。例如在爱沙尼亚，90%的电力来自使用页岩油燃料的火电厂（Schleicher 2004a）。

正如其它燃烧过程一样，PCDD/PCDF 是在燃烧过程结束后烟气开始冷却的时候产生的。燃料中残留的有机质同氯元素在氯化金属的催化下形成了 PCDD/PCDF。向

水、土壤、和产品的排放可以忽略。因此，本排放源关注的排放介质只是大气和残渣，尤其是飞灰。如果电厂安装了湿式洗涤器，并且洗涤废水没有回用，那么可能会造成向水的排放。如果这样，那么需要考虑向水的排放。如果洗涤污水中的污泥被分离出来，那么应该归为残渣类。下述的四类排放因子是基于比利时、德国以及瑞士的研究，详见表 35。

表 35：使用化石燃料的热电厂的排放因子

分类	排放因子 - $\mu\text{g TEQ/TJ}$ (烧掉的燃料)		
	大气	水	残渣
1. 化石燃料/废物共燃发电锅炉	35	ND	ND
2. 燃煤发电锅炉	10	ND	14
3. 重油发电锅炉	2.5	ND	ND
4. 页岩油发电锅炉	1.5	ND	*
5. 轻油/天然气发电锅炉	0.5	ND	ND

* 残渣中的排放可以按照质量进行折算（详见第6.3.1.5节）

上表给出的排放因子是基于 PCDD/PCDF 的排放同飞灰处理方式相关的假设。由底灰引起的排放忽略不计。同样，随着尾气处理系统的提升颗粒物的去除率同样会有所提高。

6.3.1.1 向大气的排放

大气是化石燃料燃烧造成的 PCDD/PCDF 最主要的排放源。在一些大型火电厂的测试结果表明 PCDD/PCDF 浓度通常在 0.1 ng TEQ/m^3 以下；对于固体和液体燃料，这个浓度最多差 1 到 2 个数量级。荷兰一个燃煤电厂的测试结果给出的排放因子为 $0.35 \mu\text{g TEQ/t}$ ，德国给出的排放因子在 $0.00\sim 0.2 \mu\text{g TEQ/t}$ 之间（ $0.09\sim 7.1 \mu\text{g TEQ/TJ}$ ），英国的为 $0.14 \mu\text{g TEQ/t}$ （范围： $0.06\sim 0.32 \mu\text{g TEQ/t}$ ）。瑞士给出燃煤电厂的排放因子是 $230 \mu\text{g TEQ/TJ}$ 。德国报到的天然气火电厂的排放因子在 $0.02\sim 0.03 \mu\text{g TEQ/TJ}$ 之间（LUA 1997）。

分类 1 的排放因子是根据 $0.4\sim 118 \mu\text{g TEQ/TJ}$ 的排放报到推算出的。在本工具包中，选择了中位数 $35 \mu\text{g TEQ/TJ}$ 作为排放因子。分类 2 的排放因子是根据瑞士的报到数据 230 和 $7 \mu\text{g TEQ/TJ}$ 推算出来的（LUA 1997）。分类 3 的排放因子是报道值 $1\sim 4 \mu\text{g TEQ/TJ}$ 的平均值。分类 4 的排放因子是基于爱沙尼亚两个燃用页岩油的发电厂的实测结果推算出来的，分别是 2.3 和 24 pg I-TEQ/Nm^3 （ O_2 含量为 10%）。对一些相对较高的浓度值，例如 $400 \text{ pg I-TEQ/Nm}^3$ （ O_2 含量为 10%）的报到值，在推算排放因子时没有采用，因为这主要是由于运行事故造成的（Schleicher *et al.* 2004）。分类 5 的排因子来自于报道值 $0.5\sim 1.5 \mu\text{g TEQ/TJ}$ 的平均值（LUA 1997, IFEU 1998, Environment Canada 1999）。

6.3.1.2 向水的排放

化石燃料电厂不产生向水的排放。但是如果使用湿式洗涤器处理烟气，那么需要注意这类排放。目前没有相关数据可以用来估算火电厂生产向水的排放。

6.3.1.3 向土地的排放

化石燃料电厂不产生向土地的排放，除非未经处理的残渣直接倾倒或者同土壤混合才会造成排放。

6.3.1.4 向产品的排放

本过程没有产品，因此没有向产品的排放。

6.3.1.5 向残渣的排放

目前火电厂飞灰中 PCDD/PCDF 的浓度数据相对较少。可以假设飞灰中的 PCDD/PCDF 将随着未燃尽碳和共燃的废弃物增加而上升。

在爱沙尼亚，大量使用页岩油作为火电厂燃料，对配备了静电除尘器的火电厂飞灰中 PCDD/PCDF 进行了一些分析。飞灰中的浓度从低于检测限到 1.66 ng I-TEQ/kg 干灰（LOQ 也记入 TEQ 计算）（Schleicher *et al.* 2004a, Roots 2001）。这些数据还不足以计算排放因子。因此如果想计算配备静电除尘器的燃用页岩油火电厂，可以将上述两个检测值的平均值作为排放因子（= 1.2 g TEQ/t 静电除尘器集尘），这里使用质量单位。

英国工业燃煤残渣中 PCDD/PCDF 的浓度可以用于开展初步估算（Dyke *et al.* 1997, EC 1999）。飞灰中的浓度在 0.23~8.7 ng TEQ/kg，炉排灰中的浓度为 0.02~13.5 ng TEQ/kg。烟囱灰中的浓度稍高（最高达 53 ng TEQ/kg）。采用 10% 作为产灰率，和 4 ng TEQ/kg 的平均浓度，推算出 0.4 μ g TEQ/t 燃煤（接近 14 μ g TEQ/TJ）的排放因子。

6.3.2 生物质燃料电厂

世界上有很多国家目前还依赖使用生物质燃料进行供热和电力生产。这里的生物质燃料包括诸如，树枝、树皮、锯屑、刨屑之类的木材，煤泥，和农余（例如：秸秆，橘皮，椰子壳，家禽粪便，骆驼粪便等）。大多数时候，可以使用连续运行的蒸气锅炉直接焚烧生物质而不需要添加任何燃料。在本工具包中，根据所使用的生物质燃料种类的不同，将发电机组分为燃用木材的锅炉和燃用所有其它生物质燃料的锅炉两类，在本节中，也是按这两类给出排放因子。对于这两类来说，工具包假设它们配备的蒸汽发电机组运转工况良好，并以最佳状态输出电能。因此，大气和残渣是该排放源唯一需要关注的两种介质。本节中不涉及受污染木材的焚烧，关于这部分内容在第 6.1.6 节中已有叙述。

燃用生物质燃料的发电厂使用的炉型多种多样，从小型的机械加煤炉到大型的配有复杂的污控设施（APC）的锅炉/焚烧系统一应俱全。根据燃料添加系统的不同，大致可以将燃用生物质燃料的发电机组分为两类。

所谓的机械加煤炉一般是固定式炉排、振动式炉排、或者往复式炉排的形式。生物质燃料随着燃烧的进行不断加入。一次助燃空气从炉排的底部注入焚烧炉中。所有的生物质燃料焚烧系统基本上都是将大部分炉灰以固态残渣物的形式留在炉底。只有一小部分炉灰以飞灰的形式逸散出去。

所谓的流化床炉使用一些惰性颗粒物（例如：沙子或者灰），通过注入一次助燃空气使颗粒物在炉内以流体形式运动。生物质燃料被破碎后加入流化床中燃烧。焚烧产生的飞灰被烟气夹带，通过（多级）旋风除尘器，再经静电除尘器或者布袋除尘器处理捕集，随后被回注入流化床中。由于大量的颗粒物不是留在流化床中就是被后续的旋风除尘装置捕获了，因此流化床炉一般没有或者只有很少量的底灰。因此大部分的尘粒都以飞灰的形式捕集在静电除尘器或者旋风除尘器中了。

本排放源中 PCDD/PCDF 产生的机理同前述化石燃料电厂中的产生机理基本一致。根据比利时、德国和英国的研究，工具包推算出两类排放因子。如表 36 所示。如果电厂安装了湿式洗涤器，并且洗涤废水没有回用，那么可能会造成向水的排放。如果这样，那么需要考虑向水的排放。如果洗涤污水中的污泥被分离出来，那么应该归为“残渣”类。

表 36：生物质燃料电厂的排放因子

分类	排放因子 - $\mu\text{g TEQ/TJ}$ (生物质燃料)		
	大气	水	残渣
1. 燃用混合生物质燃料的发电锅炉	500	ND	ND
2. 燃用清洁木材的发电锅炉	50	ND	15

这些默认的排放因子是基于 PCDD/PCDF 的排放同飞灰处理方式相关的假设。因为生物质燃烧底灰量在 0.5%（木材）到 1%（其它生物质燃料）之间，所以由底灰引起的排放忽略不计。同样，随着尾气处理系统的提升颗粒物的去除率同样会有所提高。

为了更好地估算生物质的燃烧量，给出了以下近似值用于甘蔗渣焚烧的估算：没生产 1kg 蔗糖会产生 3kg 甘蔗渣（Choong Kwet Yive 2004）。需要注意的是应该将甘蔗渣的质量转换为热值（TJ）以估算 PCDD/PCDF 的年排放量。在第 11.3 节“热值——用于主要源类别 3”，建议蔗渣的热值在 8~10 MJ/kg 之间。

6.3.2.1 向大气的排放

大气是生物质燃料燃烧 PCDD/PCDF 最主要的排放源。分类 1 给出的默认排放源是由英国秸秆焚烧的平均值推算而来的，英国报到的排放值为 17 和 54 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。奥地利报道的排放值在 2~500 $\mu\text{g TEQ/TJ}$ 之间。根据 8~11MJ/kg 的平均热值推算出排放因子 500 $\mu\text{g TEQ/TJ}$ 代表分类 1 的排放状况，尽管在这类电厂中最高曾检出过 5000 μg

TEQ/TJ 的浓度。分类 2 的排放因子推算自木材焚烧报道值 4.7（比利时研究）和 5.4（英国研究） $\mu\text{g TEQ/t}$ 的平均值。根据 12~15Mj/kg 的平均热值可以计算出 350 ng TEQ/GJ 的排放因子（LUA 1997, IFEU 1998, Environment Canada 1999）。

6.3.2.2 向水的排放

生物质燃料电厂不产生向水的排放。但是如果使用湿式洗涤器处理烟气，那么需要注意这类排放。目前没有相关数据可以用来估算火电厂生产向水的排放。

6.3.2.3 向土地的排放

生物质燃料电厂不产生向土地的排放，除非未经处理的残渣直接倾倒或者同土壤混合才会造成排放。

6.3.2.4 向产品的排放

本过程没有产品，因此没有向产品的排放。

6.3.2.5 向残渣的排放

生物质燃料焚烧的灰烬残渣中应该含有 PCDD/PCDF。然而，关于这类排放的数据非常有限。基于德国的研究，一般底灰中的浓度在 30~3000 ng TEQ/kg，飞灰中的浓度在 30~23300 ng TEQ/kg 范围内。由于底灰和飞灰的报道值有大量重叠的地方，因此没必要做进一步的区分。因此假设产灰率为 0.5%，给出了 3000 ng TEQ/kg 的平均值作为默认排放因子。

目前没有关于其它生物质燃料燃烧的排放数据。因此需要开展进一步的研究。

6.3.3 填埋气和沼气焚烧

填埋气和沼气都是由有机质厌氧消化而产生的。产生的气体是一氧化碳（CO）、二氧化碳（CO₂）、甲烷（CH₄）和氨气（NH₃），以及少量的可燃气体和大量的水蒸气（H₂O）的混合物。混合气体中可燃组分的比率通常在 50%左右，根据它们的组分计算出的热值大约在 15~25MJ/kg。填埋气和沼气的焚烧通常发生在普通燃烧炉、煤气发动机或者涡轮以及其它形式的发电机组中。

使用填埋气和沼气进行发电的主要设备是燃气锅炉或者煤气发动机和煤气锅炉。上述这些系统类似于天然气发电系统。焚烧过程事实上不产生残渣。唯一的排放因子推算自德国，荷兰和英国的研究，具体如表 37 所示。

表 37：填埋气和沼气燃烧的排放因子

分类	排放因子- $\mu\text{g TEQ/TJ}$ 燃烧的气体 大气
沼气/填埋气发电锅炉、涡轮电动机、及燃烧器	8

6.3.3.1 向大气的排放

大气是沼气和填埋气焚烧唯一的排放介质。上表给出的默认排放因子是根据德国和英国的报道值 7.6 和 8.4 $\mu\text{g TEQ/TJ}$ 给出的平均值（LUA 1997, IFEU 1998, Environment Canada 1999）。德国的报道的排放浓度在 0.001~0.28 ng I-TEQ/m³ 范围内，荷兰给出的检测值是 0.07 ng I-TEQ/m³（LUA 1997）。比利时近期研究的 5 个填埋气燃烧 PCDD/PCDF 排放浓度在 0.1 g I-TEQ/m³ 以下（O₂ 浓度为 5%）（Idczak *et al.* 2004）。

6.3.3.2 向水的排放

没有向水的排放。

6.3.3.3 向土地的排放

由于填埋气和沼气焚烧不产生残渣，因此不会产生向土地的排放。

6.3.3.4 向产品的排放

本过程没有产品，因此没有向产品的排放。

6.3.3.5 向残渣的排放

由于填埋气和沼气焚烧不产生残渣，因此不会产生排放。

6.3.4 家用取暖和烹调—生物质燃料

在很多国家，生物质是家庭取暖的烹调的重要燃料。最常使用的生物质是木材，当然其它生物质燃料，注入秸秆、泥煤等也被用作家庭取暖和烹调。工具包对本排放源只给出了两类排放因子，它们之间的区别主要在燃料的纯度。这里的区别不是指将使用焚烧方式处理受污染的生物质的公共和工业供暖和发电。因此，这里的分类只是原木/生物质和受污染的生物质，例如：处理过或者油漆过的木材，施用氯代杀虫剂的秸秆，之间的区别。本排放源需要考虑的排放介质主是大气、残渣，有时也需要考虑土壤介质。

在生物质的家用取暖和烹调焚烧中使用的燃烧设备多种多样，从小型、开放式的坑式焚烧炉和壁炉到大型的、复杂的燃木壁炉和烤炉。随着部分国家国民生产总值和发展水平的提高，家用取暖和烹调焚烧生物质的设备已趋于高效。

PCDD/PCDF 的形成主要是因为不完全燃烧所造成的。尤其是在那些没有燃烧控制或控制十分有限的小型设备内。向水和产品的排放可以忽略。如果焚烧直接在露天进行（这种情况在第6.6节“露天焚烧”有详述）或者残渣被直接倾倒才会产生向土地的排放。因此本节需要考虑的排放介质仅仅是大气、土壤、和残渣。根据奥地利、比利时、丹麦、德国、荷兰、瑞典、瑞士、和英国的研究，工具包给出了两类排放因子。如表 38 所示。

表 38：家用取暖和烹调—生物质燃料的排放因子

分类	排放因子 - $\mu\text{g TEQ/TJ}$ (燃烧的生物质)		浓度 - $\mu\text{g TEQ/t}$ (灰烬)
	大气	土地	残渣
1. 燃用受污染的木材/生物质的炉子	1,500	ND	1,000
2. 燃用原木/生物质的炉子	100	ND	10

除了木材的之外，用于计算生物质燃料排放因子的数据十分有限。工具包给出的残渣的排放因子是基于质量浓度的（不是基于燃料热值）。因此在使用 EXCEL 文件计算源类别 3 的年排放量时需要注意将残渣排放同其它介质的排放分别计算。

6.3.4.1 向大气的排放

大气是生物质燃料家庭取暖和烹调焚烧最主要的排放介质。分类 1 给出的默认排放因子是报道值 2 和 $50\mu\text{g TEQ/t}$ 木材的平均值。奥地利报道的研究值 $2.4\sim 4.7\mu\text{g TEQ/kg}$ 格外地高。德国报道的 $0.2\sim 0.7\mu\text{g TEQ/t}$ 的排放浓度似乎代表了这一类别的最低值。瑞士报道的 24 ng TEQ/GJ 也是一样。值得注意的是清洁的生物质燃料燃烧的排放浓度要比那些诸如处理或者油漆过的木材等受污染的生物质燃料的排放浓度低一个数量级。因此，对于受过污染的生物质材料选用 $25\mu\text{g TEQ/t}$ 作为排放因子，对于清洁的生物质燃料则用 $1.5\mu\text{g TEQ/t}$ 。根据木材焚烧的热值 $12\sim 15\text{MJ/kg}$ ，给出清洁的生物质燃料排放因子为 $100\mu\text{g TEQ/TJ}$ ，被污染的生物质燃料排放因子为 $1500\mu\text{g TEQ/TJ}$ （LUA 1997, IFEU 1998）。LUA（1997）给出轻度污染木材的排放因子是 $50\mu\text{g TEQ/t}$ ，经过 PCP 处理的木材排放因子为 $500\mu\text{g TEQ/t}$ ，折算成热值单位分别是 $3300\mu\text{g TEQ/TJ}$ 和 $50000\mu\text{g TEQ/TJ}$ 。

6.3.4.2 向水的排放

没有向水的排放。

6.3.4.3 向土地的排放

如果焚烧不是在露天条件下进行，就不会产生向土地的排放。由于缺乏数据，所以无法给出这类排放的排放因子。

6.3.4.4 向产品的排放

该过程不产生实体产品，因此没有这类排放。

6.3.4.5 向残渣的排放

残渣中 PCDD/PCDF 的浓度从几纳克到几千纳克 TEQ/kg 不等（或者是 $\mu\text{g TEQ/t}$ ）。原木焚烧产生的灰烬中浓度较低，而那些处理过的木材焚烧则会产生较高浓度的排放。本工具包中将使用 Wunderli 等人推算的排放因子进行初步评估：他们得出受污染木材焚烧产生飞灰中浓度在 1000 ng I-TEQ/kg，而清洁的木材浓度只有 10 ng I-TEQ/kg。对于泥煤燃料，没有相关 TEQ 报道值。然而，由 Mehrag 和 Killkam (2003) 的文献可以查得，一个 19 个实际泥煤灰样本中 PCDD/PCDF 的浓度为 60.6 ng/kg（四~八氯代同系物）。工具包建议采用分类 2 的排放因子对泥煤的排放进行估算。使用这个排放因子不会低估泥煤的排放。

由于残渣排放的计算是基于燃烧过程的灰产量，因此需要对每年该过程的产灰总量进行估算。

6.3.5 家用取暖和烹调—化石燃料

化石燃料被大量应用在家庭供暖上，尤其是在发达国家和那些处于经济转型期的国家。煤炭、（轻质）油和天然气是家用取暖使用的最主要的三类化石燃料，也是本节中排放因子分类的三个类别。对于所有三个类别，工具包假设它们运转工况良好，并以最佳状态输出热能。大气是必须考虑的排放介质，在使用煤作为燃料时，需要考虑残渣这一潜在排放介质。

在化石燃料的家用取暖和烹调焚烧中使用的燃烧设备多种多样，从小型的机械加煤炉到大型的、复杂的用于大型住宅小区中央供暖的锅炉焚烧炉系统。

根据传热和释放的方式不同，民用供热的焚烧系统可以分为两个大类。所谓的中央供热系统，是以油或者气为燃料使用大型焚烧炉来生产蒸汽，蒸汽随后循环输送至小区中无数的暖气片释放热量。现代的中央供热系统通常焚烧效率较高，并且基本上不产生任何需要处理的残渣。第二类供热系统主要由采用固体燃料（煤）的独立焚烧炉构成。它们位于建筑物中各自的房间内，或者在建筑物的墙体同时为几个房间直接供热。这类焚烧系统由一些相当小的焚烧炉组成，空气在焚烧炉内循环。这类供热系统相对比较陈旧，低效并且污染较大。这类系统同时会产生底灰并且需要进行处理。部分这类系统也可以使用油作为燃料。

根据奥地利、比利时、丹麦、德国、荷兰、瑞典、瑞士和德国的研究。工具包给出了 4 类排放因子，具体如表 39 所示。

表 39：家用取暖—化石燃料的排放因子

分类	排放因子 - $\mu\text{g TEQ/TJ}$ (燃烧的化石燃料) 大气	浓度 - ng TEQ/kg (灰烬) 残渣
1. 燃用高氯煤的炉子	15,000	30,000
2. 燃煤的炉子	100	5,000
3. 燃油的炉子	10	NA
4. 燃用天然气的炉子	1.5	NA

这些默认排放因子也是基于 PCDD/PCDF 的排放同飞灰处理方式相关的假设。

6.3.5.1 向大气的排放

大气是化石燃料焚烧最主要的排放介质。对于煤来说，由于文献报道的 PCDD/PCDF 排放值差距较大，工具包给出了两类排放因子。分类 2 的排放因子来自于报道值 1.6 和 50 $\mu\text{g TEQ/t}$ 的平均值，这个报道来自欧洲大多数国家。值得注意的是燃煤家用取暖排放的报道值通常在 1~7 $\mu\text{g TEQ/t}$ 之间。因此，选用 3 $\mu\text{g TEQ/t}$ 作为普通煤焚烧的排放因子。根据煤的平均热值 30MJ/kg，推算出排放因子 100 $\mu\text{g TEQ/TJ}$ 。另一方面，奥地利报道值相对较高为 0.91mg TEQ/t，而瑞士的报道值也相当高，为 230ng TEQ/GJ (LUA 1997)。近来，波兰报道了小型家用燃煤炉的焚烧因子。Kubica 等人 (2004) 报道了排放因子在 108.5~663.9 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。这么高的排放量可以用煤炭中氯含量较高来解释。波兰的煤炭中氯元素含量从无法检出到 0.4%，最高可达 1.5%。根据 400 $\mu\text{g I-TEQ/t}$ 的排放浓度和瑞典沥青煤（其他区域的煤有类似的规格）25MJ/kg 的热值，推算出分类 1 的默认排放因子 15000 $\mu\text{g TEQ/TJ}$ 。

分类 3 的排放因子由报道值 0.04 和 2 $\mu\text{g TEQ/t}$ 推算得到。奥地利研究报道的 0.04 mg TEQ/t 相当的高而瑞士报道值为 0.5 ng TEQ/GJ 则相反的非常低。因此采用平均值 0.5 $\mu\text{g TEQ/t}$ 作为燃油供热系统的排放因子。基于燃油 44~46MJ/kg 的平均热值，推算出 10 $\mu\text{g TEQ/TJ}$ 的默认排放因子。

分类 4 的排放因子的数据来源是 0.04 和 0.07 ng TEQ/m³ 的报道值。选 0.05 ng TEQ/m³ 的平均值作为天然气的排放因子。基于 32~35MJ/m³ 的热值，计算出默认排放因子为 1.5 $\mu\text{g TEQ/TJ}$ (LUA 1997, IFEU 1998, Environment Canada 1999)。

6.3.5.2 向水的排放

没有向水的排放。

6.3.5.3 向土地的排放

没有向土地的排放。

6.3.5.4 向产品的排放

本过程没有产品，因此没有向产品的排放。

6.3.5.5 向残渣的排放

燃煤炉灰烬中 PCDD/PCDF 的检出浓度在 4~42000ng TEQ/kg 之间 (Dumler *et al.* 1995)。对于初步估算，本工具包提供了 5000 ng TEQ/kg 的排放因子。对于波兰那类的高氯煤，没有给出排放因子。Dumler 等人 (1995) 检测的上限值可以用作分类 1 残渣的估算。

6.4 主要源类别 4——矿物制品生产

本节主要关注矿业生产过程中的高温过程。含氯的原料或者燃料可能是引起 PCDD/PCDF 形成的潜在原因。在矿物产品生产过程中，PCDD/PCDF 可能会在不同的工段形成，例如：在尾气冷却区或者在加热区。由于这类产品的生产需要在较高温度下在窑内停留较长时间，因此 PCDD/PCDF 的排放量通常较低。本工具包给出的应该包含在二噁英和呋喃清单中的子源类别如表 40 所示。

表 40：主要源类别 4——矿物产品生产的子类别

序号	主要源类别的子类	可能的排放途径				
		大气	水	土地	产品	残渣
4	矿物产品生产	X				X
a	水泥	X				x
b	石灰	X				x
c	砖	X				x
d	玻璃	X				x
e	陶瓷	X				x
f	沥青	X			x	x
g	油页岩高温分解	X				x

与公约第 5 条、附件 C 的关联性

参照公约第 5 条的条款，本源类别中的排放源可以按照如下分类：

属附件 C 第 II 部分源类别的包括：

源类别	工具包中章节号
(b) 燃烧危险废物的水泥窑	6.4.1

6.4.1 水泥生产

水泥生产主要的原料是粘土和石灰石。水泥制造第一个步骤是煅烧，碳酸钙（ CaCO_3 ）在大约 900°C 的温度下分解成氧化钙（ CaO ，石灰）和二氧化碳（ CO_2 ）。随后，石灰在 $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ 条件下同硅、铝、铁等的氧化物反应生成钙的硅酸盐、铝酸盐、和铁酸盐化合物（=熟料）。随后熟料同石膏（ CaSO_4 ）以及其它添加剂一同破碎粉磨制成水泥（BREF 2001b）。

水泥生产主要有四种途径：干法、半干法、半湿法、和湿法。在干法工艺中，原料经粉磨和干燥制成生料，随后被送入预热窑或者预分解窑中（偶尔也会送入干燥窑）。干法工艺相对湿法工艺能耗较低。今天大多数的熟料窑都使用干法工艺

(WBCSD 2004)。传统的湿法工艺是将原料（通常是湿度较高的原料）在水中研磨制成料浆，再直接送入水泥窑或者先送入料将干燥器中。湿法工艺相比其它工艺每生产 1 吨熟料需要更多的热量来蒸发料浆中多余的水分。

工序：原料首先被运至生产场所，随后混合、破碎、研磨，按照一定化学配比制成颗粒大小合适的生料。生料经旋转窑（50m 或者更长，直径在 5m 以上）高温分解变成熟料。旋转窑一般为圆柱形钢制外壳，内衬耐火材料，整个窑体同水平略称夹角，以 1~3rpm 的转速缓缓旋转。传统的长（旋转）窑可能超过 200m 长（BREF 2001b）。生料从窑尾进入旋转窑，随后随着倾斜的窑体转动逐渐移动至窑头，在窑头有一个燃烧器提供逆流加热。水泥生产中的旋转窑不同于经典燃烧过程使用的旋转窑，因为窑内物料和烟气方向相反，从而可以使物料更完全地混合，获得较高的温度（在热端温度高于 1400℃），并使烟气获得较长的停留时间（5~7s）。这些条件可以确保将燃料中引入的有机污染物在主燃烧器处完全销毁。

现代的水泥窑大多使用干法工艺。研磨后的生料进入竖直排列的多级旋风筒预热器进行预热。上升的热气流同下行的物料流在预热器内充分接触。部分干法工艺在预热工序之后，在生料进入旋转窑之前还设立了预分解工段。湿法窑工艺将研磨后的生料同水混合以料浆的形式送入水泥窑，这中工艺相较干法窑工艺能耗要高 40%左右。半干法和半湿法工艺使用炉蓖预热器，也被叫做列波尔回转窑（Lepol kiln）。

最后的工序包括熟料的冷却。当高温熟料自窑头输出后很快被熟料冷却器（例如：来自炉排下部鼓风机的冷却气体吹过移动式炉排上部的熟料）内的混合空气冷却（EMEP 1999）。

最终，冷却的熟料根据不同的用途，同石膏和其它诸如高炉炉渣等物料混合。随后被研磨成均匀细小的粉末得到最终产品。这些产品在包装和运输前将被储存在筒仓内。

通常使用的燃料有煤炭、油、气或者石油焦。很多时候也会使用一些废弃物替代燃料作为化石燃料的补充。可用的废弃物包括：废油、废溶剂、动物骨粉、部分工业废弃物，某些时候也会使用一些危险废弃物。大多数这些替代燃料都将在窑头（热端）的燃烧器处进行焚烧。废轮胎也常作为替代燃料，它们通常以整个轮胎或是碎片的形式在离热端一定距离的地方加入窑中。

美国上世纪 90 年代初的检测指出，焚烧危险废物的水泥窑将产生较高的排放（EPA 1998）。然而，后续的更详尽的调查表明，倘若燃烧状况较好，那么控制的关键因素就是尾气净化系统中集尘装置的运行温度。

近期，工业暨科学研究基金（SINTEF，挪威奥斯陆）完成了一项关于水泥窑 PCDD/PCDF 排放的研究。研究给出了更加准确和全面的数据，这些数据来自于公开发表的文献和公司报告（WBCSD 2004）。

大多数时候，初级处理方法（综合的过程优化）已经足够使现有设备的排放满足 0.1 ng I-TEQ/Nm³（O₂ 浓度为 10%）的排放限值。下面列出的初级处理方法被认为是最重要的：

- 湿法窑尾气快速冷却至 200°C 以下（在干法预热窑/预分解窑也是如此）；
- 如果替代原料中含有有机物，那么要限值替代原料的量；
- 在起窑和停窑的阶段不使用替代燃料；
- 监控并维持下列参数稳定：
 - 混合原料和燃料的均匀
 - 规则的配比
 - 过程氧气量

倘若上述推荐的初级处理过程可以被付诸实践，那么大多数的水泥窑可以符合 0.1 ng TEQ/Nm³的排放限值，因此它们可以被归为工具包中的分类 3。替代燃料或者替代原料在主燃烧器或者预热窑/预分解窑的使用不会影响或者改变 PCDD/PCDF 的排放（BREF 2001b, WBCSD 2004）。SINTEF 报告同时指出很多发展中国家的水泥窑都满足 0.1 ng TEQ/Nm³的排放限值。

后一个结论得到了在泰国开展的二噁英采样分析项目结果的支持。在泰国，监测了 1 个现代化的、运转良好的水泥厂中 2 个旋转窑样本中的 PCDD/PCDF 浓度。2 个样本是在正常运行（满负荷运转，使用褐煤和石油焦作为初级和二级燃料）的条件下采集的。这个水泥厂同时使用废轮胎（a）和包括废油在内的工业废弃物（b）作为替代燃料（UNEP 2001, Fiedler *et al.* 2002）。

也有人指出，例如在亚洲，立窑（VSK）也被用于熟料生产。这些水泥厂相对较小，日产量从 50t/d 到 300t/d 左右（NEC 1999, van Oss 1997）。然而，没有找到相关的 PCDD/PCDF 浓度数据。因此为了便于进行排放的初步估算，本工具包建议对这类立窑选用传统湿法窑（分类 2）的排放因子进行估算。希望可以尽快获得基于实际监测数据的立窑排放因子。

工具包给出了如下分类的排放因子（表 41）。可以看出，这里没有给出残渣的排放因子。通常水泥厂产生的粉尘都被同原料混合回用于水泥生产了。

表 41：水泥生产的排放因子

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ (水泥)				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 立窑	5.0	ND	ND	ND	ND
2. 旧式湿法窑, 电除尘 (ESP) 运行温度 $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$	5.0	ND	ND	ND	NA
3. 湿法窑, 电除尘/布袋除尘 (ESP/FF) 运行温度为 $200\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$	0.6	ND	NA	ND	NA
4. 湿法窑, 电除尘/布袋除尘运行温度 $<200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和各种附带预热/预煅烧的干法窑, 运行温度 $<200\text{ }^{\circ}\text{C}$	0.05	ND	NA	ND	NA

6.4.1.1 向大气的排放

每单位产品对大气排放的 PCDD/PCDF 受到烟气中 PCDD/PCDF 浓度以及每单位产品烟气量的影响。湿法窑相对干法窑每生产一个单位的产品将产生更多的烟气。现代水泥窑每吨熟料的烟气量大约在 $1500\sim 2500\text{ m}^3$ 范围内 (BREF 2001b)。

SINTEF 的研究 (WBSCD 2004) 是基于自上世纪 90 年代早期起的 1700 多个检测数据。这个研究对湿法窑和干法窑对大气的排放, 使用化石燃料的水泥窑对大气的排放, 使用天然原料的水泥窑对大气的排放, 以及利用替代原料和替代燃料的水泥窑对大气的排放做了总结。这些替代燃料和生料在助燃器、旋转窑窑尾、或是在预热窑/预分解窑内被点燃。在很多国家, 通常都是这样做的。大量现有的 PCDD/PCDF 浓度报道值都远低于 0.1 ng TEQ/m^3 ; 干法窑的排放浓度可能比湿法窑的排放还要略低一些。在这个范围内的排放折合成排放因子低于 $0.05\mu\text{g TEQ/t}$ 水泥, 因此这些水泥厂可以被认为已采用了 BAT 技术, 这个排放因子可以归为分类 4。SINTEF 研究同样也包含了一些来自美国的比较陈旧的数据, 排放浓度最高达 25.8 ng TEQ/m^3 , 折合成排放因子为 $16.7\mu\text{g TEQ/t}$ 水泥。

泰国监测项目中使用干法窑技术的水泥厂的 2 条生产线 PCDD/PCDF 浓度比较低。在正常运作条件下 (褐煤/石油焦和满负荷运转), 烟气排放浓度都在 $0.02\text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ 以下和 $0.0001\text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ 左右, 正常运行情况下平均值分别为 $0.0105\text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ 和 $0.0008\text{ ng I-TEQ/Nm}^3$, 当使用替代燃料时的平均值分别是 $0.003\text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ 和 $0.0002\text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ 。折算成排放因子则为, 正常运行情况下分别是 0.02 和 $0.001\mu\text{g TEQ/t}$ 熟料; 使用替代燃料/废弃物时分别是 0.005 和 $0.003\mu\text{g TEQ/t}$ 。因此, 所有的检测值都远低于 0.1 ng I-TEQ/Nm^3 的目标值。这些结果也证明了添加废轮胎或者液态危险废弃物不会影响排放。当然需要注意的前提是水泥厂使用的应该是干法窑技术, 并且设备处于先进水平并得到良好的操控 (UNEP 2001, Fiedler *et al.*, 2002)。

烟气中 PCDD/PCDF 的浓度似乎会受到除尘设备运行温度的影响。低温 ($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$) 意味着排放浓度会低于 0.1 ng TEQ/Nm^3 , 温度高于 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时可能会是排放值升高, 通常的浓度会在 0.3 ng TEQ/Nm^3 以上。某些时候可能会检测到更高的排放值。这个似乎是同除尘器较高的运行温度, 原料中较高的有机物含量联系在一起的, 也有可

能同在某些条件下使用一些废弃物有关。

从工具包的目的出发，对于那些传统的水泥窑，如果除尘器的运行温度在 300°C 以上，划归于分类 2 并给出 5 μg TEQ/t 水泥的平均排放因子（推算自美国数据）。如果除尘器的运行温度在 200~300°C 之间，那么采用 0.6 μg TEQ/t 的平均排放因子（分类 3）。除尘器运行温度低于 200°C 的现代水泥厂可以采用 0.05 μg TEQ/t 的排放因子（分类 4）。由于没有适用于立窑的 PCDD/PCDF 检测数据，因此无法计算排放因子，只好临时地以分类 1 传统湿法窑的排放因子用于这类水泥窑排放的估算。

6.4.1.2 向水的排放

不存在向水的排放。但是如果指出确实存在污水排放，那么需要注明这个问题并对其来源进行描述。

6.4.1.3 向土地的排放

一些残渣物可能会使污染转移到土壤。某些时候会使用水泥窑分成来调节土壤的酸碱度。任何这类水泥窑粉尘（CKD）的应用都应标明。

6.4.1.4 向产品的排放

由于水泥产品都曾经暴露在相当高的温度下，因此认为水泥产品中的排放相对较小。

6.4.1.5 向残渣的排放

值得一提的是，类似于静电除尘器（ESP）或者旋风除尘器等尾气控制系统捕集的尘粒大部分都是由送入水泥窑（在二级燃烧器尾部）的生料组成。剩下的集尘是由水泥窑中通过热区的排放组成。通常地，来自静电除尘器/旋风除尘器或者布袋除尘器的集尘都会被重新送入水泥窑。因此，表 41 没有给出关于残渣的排放因子。

某些时候，烟气净化系统的集尘没有被循环回用至水泥窑，这时对于 CKD 中 PCDD/PCDF 的排放的初步估算是基于每吨熟料产生将近 30kg 的 CKD 这样一个假设（熟料产品的 0.03%）。这个折算值是基于 1350 万吨熟料/水泥产品产生 40 万吨 CKD 的报道计算出来的（Dyke *et al.* 1997）。

一般认为 CKD 中 PCDD/PCDF 的浓度变化较大，根据英国水泥要检测报道，浓度范围从 0.001~30 ng TEQ/kg 范围内（Dyke *et al.* 1997），德国的检测结果则为 1~40 ng TEQ/kg（SCEP 1994）。

6.4.2 石灰生产

石灰是一种用途广泛的产品。生石灰（或者叫烧石灰）是由石灰石（ CaCO_3 ）脱碳生成的氧化钙（ CaO ）。消石灰是生石灰的水溶物主要成分是氢氧化钙（ Ca(OH)_2 ）。石灰主要用在钢铁工业、建筑业、造纸和制糖工业中。

石灰石生产的主要过程是将碳酸钙和/或者碳酸镁在 $900\sim 1500^\circ\text{C}$ 的高温下灼烧。对于某些特殊的工艺，需要更高的温度。经高温后的氧化钙（ CaO ）产品在运输至筒仓储存前需要经过破碎、粉磨、和筛分的工序。随后，这些产品或者以生石灰的形式或者是在水化车间同水反应变成水石灰或者消石灰的形式被送至最终使用者。

石灰生产使用很多种不同的燃料：固态的、液态的、或者气态的。这些燃料一方面为石灰石的煅烧提供能量，另一方面也会在这一过程中发生反应。大多数的石灰窑都可以使用一种以上的燃料。石灰煅烧过程主要包括两个阶段（BREF 2000d）：

1. 提供足够的热量，将石灰石加热至 800°C 以上，引起脱碳反应，并且
2. 将生石灰保持在足够高的温度下（大约 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ ）来调节反应。

大部分的石灰窑采用的都是立窑或者旋转窑工艺。大多数石灰窑中的物料和气体的传送方向都是采用逆向流的形式。也有部分石灰窑使用流化床窑或者转床窑。典型的石灰窑的生产能力一般在 $50\sim 500$ 吨每天（BREF 2000d）。

如果石灰生产的原料或者原料中含有氯元素，那么可能导致在生产的灼烧过程中产生 PCDD/PCDF。目前的数据报道显示，欧洲的几座石灰窑 PCDD/PCDF 的排放浓度低于 0.1 ng TEQ/Nm^3 ，数据来源的石灰窑有 4 座是旋转窑还有 3 座是立窑。德国的 2 座环形套筒窑的检测结果都在 $0.05 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ 以下。然而由于缺乏监测数据，因此不能排除在欧洲或者在其它地方存在着排放较高的石灰窑的可能（LUA 1997）。

在瑞典的 3 座石灰窑中测得了高浓度的 PCDD/PCDF 排放，其中 2 座为旋转窑，1 座为立窑。这些测试是在 1989 年和 1993 年之间进行的，测得的浓度在 $4.1\sim 42 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ 范围内。这些高浓度的检测结果都可以用原料或是燃料、或者是运行工况操控、的原因来解释。这也说明了对石灰窑进料的控制以及维持运行的稳定对于排放都有影响（BREF 2000d）。

根据排放因子建立了以下分类（表 42）：

表 42：石灰生产的排放因子

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ （生产的石灰）				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 旋风除尘器/无除尘设备，使用受污染或品质差的燃料	10	NA	ND	ND	ND
2. 使用较好除尘器的石灰生产	0.07	NA	ND	ND	ND

分类 1 的排放因子使用于那些燃烧条件较差，而且只配备简单的或是根本没有配备尾气净化装置的石灰窑。分类 2 的排放因子可以用于那些能效高并且配备了袋式除

尘器的石灰窑。

6.4.2.1 向大气的排放

目前已经测得了德国一些石灰窑的排放数据 (SCEP 1994)。对于那些操控较好并且装备了除尘设备 (通常是静电除尘器或者袋式除尘器) 的石灰窑, 可以使用 $0.07\mu\text{g TEQ/t}$ 石灰的排放因子进行估算。

然而, 欧洲个别的几个石灰窑 (瑞典的 3 个石灰窑, 2 座旋转窑和 1 座立窑) 检出了较高的排放浓度, 在 $4.1\sim 42\text{ ng N-TEQ/Nm}^3$ 。这些高浓度的检测结果都可以用原料或是燃料、或者是运行工况操控、的原因来解释。这也说明了对石灰窑进料的控制以及维持运行的稳定对于排放都有影响 (BREF 2000d)。一些有限的相对较高的排放检测值也被引用 (LUA 1997), 对于那些操控较差并且只有最简单的 (旋风除尘器) 或者没有除尘装置的石灰窑, 使用 $10\mu\text{g TEQ/t}$ 石灰的排放因子。

6.4.2.2 向水的排放

不存在向水的排放。但是如果指出确实存在污水排放, 那么需要记录下来并注明其来源。

6.4.2.3 向土地的排放

石灰生产以及除尘装置产生的残渣可能被施用于土壤。目前缺乏相关 PCDD/PCDF 浓度的数据, 因而无法做出向土地的排放估算。

6.4.2.4 向产品的排放

目前没有可用于估算石灰产品中 PCDD/PCDF 的信息。由于石灰生产的高温过程, 因此认为石灰产品中的 PCDD/PCDF 浓度应该较低。

6.4.2.5 向残渣的排放

尽管尾气净化系统产生的集尘大部分都被回用于生产或者是可能变成其它产品, 但还是要注意残渣中可能存在的 PCDD/PCDF。目前没有相关信息可以辅助估算这类排放。

6.4.3 砖的生产

砖的主要原料是粘土, 另外根据需要的不同可能还向其中添加了其它一些辅助材料。工业生产通常使用隧道窑烧砖, 温度通常在 1000°C 左右。该系统使用的燃料通常是油或者气, 值得注意的是尾气净化系统, 有时会装备除氟的装置。

更多的砖的烧纸是在很多不同种类的砖窑中完成的，使用的燃料也不尽相同。有些时候这些砖窑甚至不设有尾气净化装置。

工具包提供以下分类的排放因子（表 43）。

表 43：砖生产的排放因子

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ (生产的砖)				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 旋风除尘器/无除尘设备，使用受污染或品质差的燃料	0.2	NA	NA	ND	ND
2. 使用除尘器的砖生产	0.02	NA	NA	ND	ND

分类 1 的排放因子适用于那些操控较差，并且没有尾气净化系统的小型砖窑。分类 2 的排放因子适用于有较好运行控制并且能效较高的现代化砖厂。

6.4.3.1 向大气的排放

砖窑的排放很大程度上受到使用的工艺、原料的特性、以及尾气处理系统等因素的影响。关于制砖过程 PCDD/PCDF 排放的数据十分有限。

德国的检测表明对大气的排放从 $0.002\sim 0.23\mu\text{g TEQ/t}$ 不等。所有的检测都是在操控较好的砖厂进行的。

对于那些对运行工况以及燃料有良好操控，并能保证窑内持续高温的砖窑，采用 $0.02\mu\text{g TEQ/t}$ 的排放因子进行估算。如果操控较差，并且使用了废弃物或者一些质量较差的燃料，那么可能会造成较高的排放。这种情况应该使用分类 1 的排放因子。

6.4.3.2 向水的排放

不存在向水的排放。如果指出确实存在污水排放，需要注明和记录下来。

6.4.3.3 向土地的排放

没有向土地的排放。

6.4.3.4 向产品的排放

目前没有关于砖产品中 PCDD/PCDF 浓度的数据。由于生产的高温过程，因此认为产品中的 PCDD/PCDF 浓度应该较低。

6.4.3.5 向残渣的排放

制砖过程的残渣中可能含有 PCDD/PCDF。但是目前没有可以用于评估这类排放的相关信息。

6.4.4 玻璃生产

玻璃生产的熔炉可以是连续运行的也可以是间歇运行的。通常使用的燃料是油和气。原料主要有沙、石灰石、白云石和苏打。此外，为了得到希望的性质，例如：颜色、透光性、以及纯度，可能还会添加很多其它材料。氯代和氟代化合物也可能被添加（SCEP 1994）。

一些现代的玻璃熔炼炉会使用吸附剂和静电除尘器或者布袋除尘器来净化尾气。

目前相关的检测数据非常少，只有一些来自于德国的污控措施非常完备的玻璃生产企业。很有可能当污控措施稍差的时候排放可能会更高。如果缺乏对使用的燃料的控制、缺乏对回收玻璃的清洁，或是缺少污控措施那么都可能导致高浓度的排放。

工具包给出了如下分类的排放因子（表 44）：

表 44：玻璃生产的排放因子

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t 产品}$				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 旋风除尘器/无除尘设备，使用受污染或品质差的燃料	0.2	NA	ND	ND	ND
2. 使用除尘器的玻璃生产	0.015	NA	ND	ND	ND

6.4.4.1 向大气的排放

在德国开展的对三家玻璃加工熔炉的检测表明，玻璃加工产生的 PCDD/PCDF 浓度较低（SCEP 1994）。检测的厂家使用了干式吸收或者湿式洗涤或者静电除尘的尾气净化设备。对于两个厂家计算获得的排放因子分别为 0.005 和 0.022 $\mu\text{g TEQ/t 产品}$ ，对于第 3 家厂检测的浓度高出前面两个 8 倍但是无法计算排放因子。

对于使用污控系统并且对整个熔炼过程以及进料的选择都有很好操控的玻璃加工企业，应该选用 0.015 $\mu\text{g TEQ/t}$ 的排放因子进行估算。

对于那些没有尾气净化设备并且对于运行工况操控力度不够的企业选用 0.2 $\mu\text{g TEQ/t}$ 的排放因子。

6.4.4.2 向水的排放

如果使用湿式洗涤器可能产生向水的排放。目前没有足够的信息用以估算这类排放。如果存在污水排放，那么需要注意这个问题以及它的来源。

6.4.4.3 向土地的排放

没有向土地的排放。

6.4.4.4 向产品的排放

由于生产的高温过程，因此认为玻璃产品中的 PCDD/PCDF 浓度应该较低。

6.4.4.5 向残渣的排放

PCDD/PCDF 可能存在于玻璃生产尾气处理设备产生的残渣中。目前没有可以用作估算排放因子的信息。

6.4.5 陶瓷生产

目前没有足够的证据证明陶瓷生产过程是一个 PCDD/PCDF 排放源。很有可能是因为陶瓷生产这一热过程导致 PCDD/PCDF 向大气排放。因此建议使用制砖过程的排放因子来估算陶瓷生产 PCDD/PCDF 的排放。

6.4.6 沥青混合

沥青（也叫柏油）的主要用途是筑路。它主要由碎石块、沙子、填充料同沥青组成。填充料包括焚烧厂和电厂的飞灰。

沥青生产的第一个步骤是将矿产品风干。随后将热矿物同热的沥青混合得到柏油。

在发达国家，沥青混合厂通常配备袋式除尘或者湿式除尘等尾气净化除尘装置。

工具包给出了如下分类的排放因子（表 45）：

表 45：沥青混合的排放因子

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ 沥青				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 无尾气处理系统的，燃料品质较差的混合厂	0.07	NA	ND	ND	ND
2. 使用袋式除尘、湿式洗涤的混合厂	0.007	NA	ND	ND	0.06

分类 1 的排放因子可以适用于那些没有尾气处理系统，并且使用了品质较差或者受污染燃料的沥青混合厂。分类 2 的排放因子可以应用于现代化的安装了袋式除尘或者湿式洗涤等尾气净化系统的沥青混合厂。

6.4.6.1 向大气的排放

在德国 (SCEP 1994) 和荷兰 (Bremmer *et al.* 1994) 开展了一些关于沥青混合厂排放的检测。所有这些被检测的混合厂都设有袋式除尘器并且使用旋风除尘器作为预除尘设备。对于使用这类尾气净化设备的混合厂，建议使用 $0.007\mu\text{g TEQ/t}$ 的平均排放因子。

对于没有布袋除尘器的混合厂，建议使用 $0.07\mu\text{g TEQ/t}$ 的排放因子（假设袋式除尘器可以去除 90% 左右的 PCDD/PCDF）。

如果将那些受污染的材料用作沥青生产，例如使用来自那些传统焚烧炉的飞灰，那么可能导致排放的增加。需要注意这样的情况。

6.4.6.2 向水的排放

不产生向水的排放。但是如果确实存在污水排放，那么需要注明其来源。

6.4.6.3 向土地的排放

尽管沥青设想是直接 在土壤上使用的，但是目前没有相关的 PCDD/PCDF 排放数据。

6.4.6.4 向产品的排放

尽管目前不知道确切的量，但可以推知沥青中还有 PCDD/PCDF。并且这类产品将在土地上使用，用于筑路。

6.4.6.5 向残渣的排放

烟气净化产生的残渣中应该含有 PCDD/PCDF。总量并不知道。可以假设尾气中 90% 的 PCDD/PCDF 被尾气处理系统捕集，并且所有的尾气都经过了处理系统，那么得到了 $0.06\mu\text{g TEQ/t}$ 的排放因子用于初步估算。

6.4.7 油页岩生产

页岩是一种有细密纹理的沉积岩，它最初的成分是粘土或者泥浆。油页岩是对一类富含沥青类物质（叫做油母岩质）并通过蒸馏可以产生石油的黑色到深棕色页岩的

统称。油页岩中的油母岩质可以通过高温热解转变成油。在高温分解过程中，油页岩在 500℃，缺氧条件下加热，油母岩质就转换为油并被分离出来，这一过程叫做“干馏”。

实际上“油页岩”是典型的用词不当。因为它既不含油也不实通常说的页岩。其中的有机物主要是油母岩质，而所谓的“页岩”只是硬度较高的岩石，叫做泥灰岩。操作得当，可以将油母岩质转换为一种类似于石油的物质。然而，油页岩在自然条件下不会转化为油，因此油页岩只有在高温加热的条件下才能转变为化石燃料（WEC 2004）。

油页岩生产主要有两种常用的手段（WEC 2004）：第一种，油页岩在被就地分馏并加热得到气和油。第二种是通过开采、运输、再将页岩加热至 450℃左右，向最终产品添加氢，并且将废弃物处置固化。

直接焚烧油页岩获得的是低等级的、高灰分的燃料。只有在爱沙尼亚等能源经济主要依赖油页岩的国家才使用这种方法。对于油页岩在发电厂焚烧的排放因子，参见第6.3.1节。

表 46所示的排放因子是由 Schleicher 等人在 2004 年于爱沙尼亚的提炼厂测得的。油页岩被高温烟气预热，随后经旋风分离器分离，同热灰混合以获得至少 480℃的反应温度。油母岩质被分馏出气体、浓缩油、和固体残渣。油母岩质的分解大约从 300℃开始，当温度再高一些时（480~520℃）分解速度加快。蒸气相冷却使油馏份和气相分离。气体通常在发电厂燃烧，而油馏份被进一步分馏为重油、轻油、柴油和汽油。在爱沙尼亚，有相当大一部分油馏份被用作发电生产。固体残渣随后通入过剩空气在特殊的燃烧炉内以 750~800℃的高温焚烧。

表 46：油页岩生产的排放因子

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ 油页岩				
	大气	水	土地	产品	残渣 $\mu\text{g TEQ/t}$ 灰烬
1. 热裂化（过程 1）	ND	ND	ND	ND	ND
2. 油页岩高温分解	0.003	NA	ND	0.07	2

6.4.7.1 向大气的排放

根据爱沙尼亚的 2 套检测结果：排放值分别在 0.40~4.8 pg I-TEQ/m^3 （ O_2 含量为 6%）和 0.23~4.2 pg I-TEQ/m^3 （ O_2 含量为 6%）。计算相应的排放因子为 0.2~3.5 ng I-TEQ/t 油页岩。从工具包的角度出发，对于初步估算选择 0.003 $\mu\text{g TEQ/t}$ 油页岩的排放因子（Schleicher *et al.* 2004b）。

6.4.7.2 向水的排放

不产生向水的排放。但是如果确实存在污水排放，那么需要注明其来源。

6.4.7.3 向土地的排放

不产生向土地的排放。所有固体排放都被含括在第6.4.7.5节——“残渣中的排放”。

6.4.7.4 向产品的排放

爱沙尼亚分析了 2 个开采自东北地区的并且高温分解成油品的油页岩样本。测得的浓度分别为 0.61 和 0.75 ng I-TEQ/kg 油页岩 (Roots 2001)。

6.4.7.5 向残渣的排放

Schleicher 等人 (2004b) 报道的 PCDD/PCDF 浓度在 1.9~2.9 ng I-TEQ/kg 灰。可以据此计算出每吨页岩油的排放因子，因此在估算年排放量时需要所有页岩油厂固体残渣的年产生量，再将这个值乘以表 46 残渣中 PCDD/PCDF 的浓度。

6.5 主要源类别 5——交通运输

交通运输行业最主要的燃料有汽油、柴油、和液化石油气（LPG）。在本工具包中，主要是根据燃料的种类以及引擎的种类对子源类别做出了如表 47 的分类。目前，一些无法检出二噁英的燃料的市场上升空间很大。为了给出这类燃料的排放估算，做出了以下安排：

- 液化石油气汽车：使用含催化剂的 4-冲程发动机的排放因子（源类别 5a3）（表 48）；
- 油/气或油/汽油混合燃料车：使用柴油发动机的排放因子（源类别 5c）（表 50）。

至今还没有报道过飞机的 PCDD/PCDF 排放。在法兰克福国际机场进行的生物检测项目中，不同地点（例如：在跑到周围或是靠近终点的地方）的长期暴露在飞机尾气下的羽衣甘蓝中没有检出任何 PCDD/PCDF 浓度的增加或是改变。因此，工具包假设航空引擎燃用煤油并不是一个 PCDD/PCDF 的排放源，在本工具包中不做相关介绍（Fiedler et al. 2000, Buckley-Golder et al. 1999）。

表 47：主要源类别 5——交通运输的子类别

序号	主要源类别的子类	可能的排放途径				
		大气	水	土地	产品	残渣
5	交通运输	X				
	a 4-冲程发动机	X				
	b 2-冲程发动机	X				
	c 柴油发动机	X				(x)
	d 重油发动机	X				(x)

与公约第 5 条、附件 C 的关联性

参照公约第 5 条的条款，本源类别中的排放源可以按照如下分类：

属附件 C 第 III 部分源类别的包括：

源类别	工具包中的章节号
(h) 机动车，尤其是燃用含铅汽油的机动车	6.5 重点在 6.5.1, 6.5.2

6.5.1 4-冲程发动机

大多数用在今天的汽车、轻卡、摩托车和其它一些机动车上的汽油动力内燃发动机都是 4-冲程发动机。这些发动机都是由 Nicolaus Otto 发明的热力燃烧循环衍生而来，每个循环都由 4 个冲程组成，分别是吸气冲程、压缩冲程、做功冲程、和排气冲程。这个 4 冲程循环将在发动机曲轴转两圈后完成。同其它的燃烧过程一样，PCDD/PCDF 也会以副产物的形式在内燃机运作过程中形成。如果在含铅汽油中加入氯代除铅剂，可能会引起高浓度的排放。但是，如果使用的是无铅汽油，并且加装了用以去除 NO_x 和碳氢化合物的催化装置，那么 PCDD/PCDF 的排放可以忽略不计。4-冲程发动机源类别唯一的排放介质是大气，此外不存在其它排放介质。因此，针对以下排放源给出了默认排放因子（表 48）

表 48：4-冲程发动机的排放因子（例如：客车）

分类	排放因子 – μg TEQ/t (燃用的燃油)				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 含铅汽油*	2.2	NA	NA	NA	NA
2. 无催化剂的无铅汽油*	0.1	NA	NA	NA	NA
3. 有催化剂的无铅汽油*	0	NA	NA	NA	NA

* 如果燃料的消耗量单位为升 (L)，需要注意 1L 汽油的质量为 0.74kg；因此，在计算排放时，要将升的单位乘以 0.00074 的换算因子转换到吨的单位。。

在发动机运作的不同阶段，例如启动和预热阶段，排放量是不同的。这里只考虑稳定运行的阶段。

6.5.1.1 向大气的排放

机动车的年平均历程、型号、以及维护水平，各个国家各不相同。在法规的作用下，近年来欧洲、日本、以及北美国家含铅汽油的使用量大幅下降，而在其它一些国家，含铅汽油仍在使用的。EU 指令 94/12/EG 或者类似的美国或者日本的法律类似的关于淘汰含铅汽油并且采用催化转换装置的要求意味着 4-冲程发动机的排放将越来越少，将逐渐淡出 PCDD/PCDF 对大气的排放源。

工具包给出的排放因子是基于德国和比利时的研究结果。其它国家，例如北美和亚洲的国家，这方面的数据非常有限。

6.5.2 2-冲程发动机

很多应用在今天的小船、摩托雪橇、机动脚踏两用车、轻摩、三轮摩托、剪草机、链锯、和其它机动车上的小型汽油动力内燃发动机都是 2-冲程发动机。这类发动机的热力循环同 4-冲程发动机相同，只是每个循环有 2 个冲程组成，即包括吸气和排气冲程在内的辅助冲程，和包括压缩、点火、做功在内的做功冲程。2-冲程发动机同 4-冲程发动机最大的不同是所有冲程都在曲轴转一圈内完成。油剂的润滑剂通常同燃料一同添加。因此相比 4-冲程发动机，可能会产生更多的污染物排放并且效率也要稍差一些。然而，由于 2-冲程发动机结构简单、造价低廉，因而成为了最理想的用于小型设备的发动机。和其它燃烧过程一样，PCDD/PCDF 也会以副产物的形式在内燃机运作过程中形成。2-冲程发动机源类别唯一的排放介质是大气，此外不存在其它排放介质。因此，针对以下排放源给出了默认排放因子，如表 49 所示。

表 49：2-冲程发动机的排放因子 (i.e. 小型机动脚踏两用车)

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ (燃用的燃油)				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 含铅汽油 *	3.5	NA	NA	NA	NA
2. 不含催化剂的无铅汽油*	2.5	NA	NA	NA	NA

* 如果燃料的消耗量单位为升 (L)，需要注意 1L 汽油的质量为 0.74kg；因此，在计算排放时，要将升的单位乘以 0.00074 的换算因子转换到吨的单位。

在发动机运作的不同阶段，例如启动和预热阶段，排放量是不同的。这里只考虑稳定运行的阶段。由于 2-冲程发动机多用于小型设备，因此很少使用催化转换器。

6.5.2.1 向大气的排放

机动车的年平均历程、型号、以及维护水平，各个国家各不相同。很多时候，小型发动机的维护较差。这可能导致 PCDD/PCDF 的排放较好。不幸的是，目前没有同小型发动机使用年限以及维护水平相关的 PCDD/PCDF 排放数据。所有的数据推算自欧洲不同的研究。

6.5.3 柴油发动机

柴油发动机主要使用在重型卡车、轻型卡车、客车、重型建筑机械、船、柴油发电机、泵、以及诸如拖拉机的农用机械、和其它一些大型设备。它们通常使用柴油（轻油）和 4-冲程循环。柴油发动机通常使用的是压燃式点火而不是火化塞。空气被吸入一个圆柱形燃烧室并被压缩。柴油在高压条件下被喷入引燃。这种方式是燃料使用效率更高并且特殊的排放也较低。不幸的是，由于不完全燃烧，尤其是在柴油发动机启动、预热和转档时，会导致颗粒物以碳黑的形式排放。这些碳黑的沉降会导致残渣的排放。已知柴油发动机排放的颗粒物中含有高浓度的多环芳烃 (PAH)。然而，没有柴油机碳黑中 PCDD/PCDF 的浓度数据。工具包针对柴油发动机只给出了一类排放因子。

表 50: 柴油发动机的排放因子 (例如: 卡车)

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ (柴油)				
	大气	水	土地	产品	残渣
柴油发动机 *	0.1	NA	NA	NA	ND

* 如果燃料的消耗量单位为升 (L), 需要注意 1L 汽油的质量为 0.85kg; 因此, 在计算排放时, 要将升的单位乘以 0.00085 的换算因子转换到吨的单位。

在发动机运作的不同阶段, 例如启动和预热阶段, 排放量是不同的。这里只考虑稳定运行的阶段。

6.5.3.1 向大气的排放

可以用来支持 PCDD/PCDF 排放评估的数据非常少。目前, 只对客车和卡车的排放进行过检测; 没有非机动车柴油发动机 (例如: 建筑机械、农用机车、和固定设备) 的数据。在美国, 有两个相关的研究, 加州空气资源委员会报道了高达 676 pg I-TEQ/km 的排放因子; 假设每升柴油可以行驶 5.5km 那么折算成质量单位的排放因子为 3.2 $\mu\text{g I-TEQ/t}$ 柴油 (CARB 1987)。另一个研究是 Gullett 和 Ryan (1997) 对重型装载卡车检测的结果, 得出排放因子在 3.0~96.8 pg I-TEQ/km 范围内 (平均为 29.0 pg I-TEQ/km); 折算后为 0.014~0.453 $\mu\text{g I-TEQ/t}$ 柴油, 平均值为 0.14 $\mu\text{g I-TEQ/t}$ 柴油。

Marklund 等人 (1990) 在对卡车进行测试时, 在 100 pg I-TEQ/L 的检测限条件下, 无法定量 PCDD/PCDF 的排放。Schwind 等人 (1991) 和 Hutzinger 等人 (1992) 报道的在模拟不同路况条件下, 卡车发动机运行的排放因子在 32~81 pg I-TEQ/L (或者 6~15 pg I-TEQ/km , 假设油耗为 5.5 km/L)。Hagenmaier (1994) 报道的, 在检测限为 1 pg/L 时, 公共汽车检不出排放。对于柴油汽车, Hagenmaier 等人 (1990) 报道的排放因子为 24 pg I-TEQ/L 。

Kim 等人 (2003) 调查了美国 D-13 柴油发动机在固定转速下 (2,400rpm), 负荷比在 25%~75% 范围内 PCDD/PCDF 的排放状况。在三种不同符合条件下测得的质量浓度分别是: 14.4, 6.9, 和 6.4 pg I-TEQ/m^3 , 转换为排放因子分别为: 2.0, 0.6, 和 0.5 pg I-TEQ/L 柴油 (对应于 0.002 和 0.001 g TEQ/t 柴油), 这些值比 CARB, 美国环保署以及德国部分高校研究的结果要低一些 (CARB 1987, Gullett and Ryan 1997, Schwind et al. 1991, Hutzinger et al. 1992)。

日本环境省公布的汽油动力机动车和卡车的排放在 0.36 pg I TEQ/L ~174 pg I TEQ/L 柴油范围内, 转换成基于质量的排放因子在 0.004 g TEQ/t ~0.2 g TEQ/t 柴油范围 (MoE Japan 2003)。

根据以上信息, 对于柴油动力机动车给出 0.1 $\mu\text{g TEQ/t}$ 的排放因子。如果使用了有效的碳黑过滤器, 那么可以忽略柴油发动机产生的排放。

出于对重型装载柴油卡车的关注, 美国环保署很快将要求所有的重型装载车辆安装颗粒物过滤器, 这样将大大降低排放并且使排放水平降至同使用了催化器的汽油动力汽车差不多的水平。

6.5.3.2 向残渣的排放

柴油发动机排放的颗粒物中可能含有 PCDD/PCDF。总量未知，因此需要开展更多的研究工作从而获得真实的 PCDD/PCDF 浓度数据。

6.5.4 重油发动机

重油（HFO）发动机主要用在大型轮船、坦克、固定发电机、以及其它非常大的准稳发动机上。排放因子的实用性非常有限，并且目前无法根据燃料的组分，以及例如：含氯量、存在的催化金属类型等因素进行分类。基于非常有限的数据库，本工具包只给出了一个对大气的排放因子。

废油通常在发动机内进行燃烧（固定式或者在轮船上）；这一部分也将包含在本小节中。

表 51：重油和废油发动机的排放因子（例如：轮船）

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ (燃用的燃料)				
	大气	水	土地	产品	残渣
所有类型	4	NA	NA	NA	ND

在发动机运作的不同阶段，例如启动和预热阶段，排放量是不同的。这里只考虑稳定运行的阶段。

6.5.4.1 向大气的排放

重油发动机会导致 PCDD/PCDF 对空气的排放。不幸的是，目前只有欧洲和北美的几个相互独立的检测提供了一些有限的数据库。加拿大、荷兰、瑞典、和美国等研究结果报道值多在每吨燃料 3~6 $\mu\text{g TEQ}$ 。

燃烧回收废油的检测数据可以从奥地利的研究中获得，小型焚烧炉产生的排放浓度在 0.02 ng TEQ/Nm³ (O₂ 含量为 11%)，等价于 0.37 $\mu\text{g TEQ/t}$ 的排放因子 (LUA 1997)。荷兰的两家焚烧设备的数据和一个渡船的检测数据最小值为 0.1 ng TEQ/m³，最大值为 0.3 ng TEQ/m³；折算到排放因子分别为 2 $\mu\text{g TEQ/t}$ 和 6.5 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。检测的平均值是 0.2 ng TEQ/m³ (=4.25 $\mu\text{g TEQ/t}$)，中数为 0.17 ng TEQ/m³ (=2.9 $\mu\text{g TEQ/t}$) (LUA 1997)。基于这些数据，本工具包建议使用 4 $\mu\text{g TEQ/t}$ 燃油作为排放因子。

6.5.4.2 向残渣的排放

重油发动机残渣，尤其是排放的碳黑，很有可能含有 PCDD/PCDF。不幸的是，目前总量尚不可知，需要开展更多的研究工作从而获得准确的浓度数据。

6.6 主要源类别——露天焚烧过程

本节中所考虑的露天焚烧是指在不使用焚烧炉的条件下，在露天焚烧农余、落叶、或者灌木丛等焚烧过程。该源类别同时也包括废弃物非正规处理方式，例如在汽油桶中焚烧、火灾露天焚烧，此外还包括填埋场火灾，以及建筑物、机动车的以外火灾等。总的来说，所有这些焚烧过程由于都是在不可控条件下进行的，不均匀混合的可燃物质、氯代前体、水分、或者具有催化活性的金属导致了较差的燃烧条件。本工具包将露天焚烧源类别区分成两类主要子源类别（表 52）。

表 52：主要源类别 6——露天焚烧的子类别

序号	主要源类别的子类	可能的排放途径				
		大气	水	土地	产品	残渣
6	露天焚烧	X				X
	a 生物质焚烧	X	(x)	X		(x)
	b 废物焚烧和火灾	X	(x)	X		(X)

与公约第 5 条、附件 C 的关联性

参照公约第 5 条的条款，本源类别中的排放源可以按照如下分类：

属附件 C 第 III 部分源类别的包括：

源类别	工具包中的章节号
(a) 包括填埋场焚烧的废物露天焚烧	6.6.2

6.6.1 生物质焚烧

本排放源所包括的主要是生物质的露天焚烧（即不在诸如：炉、焚烧炉、锅炉等焚烧设备中进行的非可控燃烧）。本子类别包括森林火灾、以及草场焚烧、还有诸如秸秆之类的农余田头焚烧。在收获前，为了使某些农作物的收获更为容易，例如甘蔗，往往会焚烧农田。在收获后，为了去除收割残渣、控制野草、并为下次轮作增加肥力，也会对农田中的收割残渣。在稻米和蔗糖生产中，焚烧是一种快速省力的农余处理方式。需要注意的是，森林、灌木、草场的焚烧可能是人为焚烧的也可能是意外火灾。人为焚烧是指，例如：为了某些管理目标而进行的有计划的可控的烧除，这里的目标包括：为了有通路而清除植被、为了增加肥力（养分循环）、或是为了阻止火灾的蔓延。意外的火灾可能是由闪电、烟头、玻璃等因素引起的。在某些国家，仍有几百万公顷的草场/灌木丛采用的是原始的刀耕火种的方式（在菲律宾，大约有 1140 万公顷(ha)的土地采用这种方式支持着 1,700~1,800 万人的生活。）

下表中的过程分类是根据排放因子划分的（表 53）。当燃烧条件适于 PCDD/PCDF 生成时，应该采用较高的排放因子。这样的情况多半是由燃烧质量决定的，当湿度较高、通风条件较差、或是燃烧温度较低、或是燃烧物质本身的原因，都会导致燃烧条件较差。在后一种情况中“受污染的”这个词是用在，例如，生物质被施用了含有二噁英前体物或是对二噁英形成具有催化作用的物质的农药。

表 53：生物质焚烧的排放因子

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ (燃烧的物质)				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 森林火灾	5	ND	4	NA	NA
2. 草地和湿地火灾	5	ND	4	NA	NA
3. 农余焚烧（田间），受污染的较差的燃烧条件	30	ND	10	NA	NA
4. 农余焚烧（田间），无污染的	0.5	ND	10	NA	NA

排放因子是以每吨燃烧的生物质为单位的。在本子源类别中，由于焚烧产生的草木灰中没有什么污染物，通常直接倾倒在土壤上而不进行任何手机或处理，因此本子源类别给出了向土地的排放。本子源类别中最难的一步恐怕是估算各分类中燃烧的生物质的量。

一些关于农业、森林和土地管理的文档可以为估算提供一定帮助。主要是根据包含的土壤量折算出所有焚烧的生物质的量。英国推出的数据如下：

- 希瑟（Heather）地方的高沼 – 焚烧消耗的生物质 – 8 吨每公顷。
- 英国（UK）的森林 – 焚烧消耗的生物质 – 23 吨每公顷。

相比之下，新西兰（NZ 2000）报告的森林火灾焚烧量为 10t/ha，灌木焚烧为 20t/ha，草场焚烧 2.5t/ha。美国环保署建议采用 23t/ha 的数字估算森林焚烧的燃烧量（EPA 1998）。

为了估算由生物质露天焚烧引起的 PCDD/PCDF 排放，各国可能希望采用法国使用的方法——根据气象条件和植被调整数据。在法国的清单中，采用了以下方法估算森林焚烧导致的 PCDD/PCDF 排放（Béguier 2004）：

- 森林/植被根据气候分为温和区和地中海区（法国南部）：
- 在温和区，每平方米的森林生物量大约是 20kg（20 kg/m²），相当于 200t/ha。在地中海区，生物质量为 4kg/m²或者 40t/ha；
- 在温和区，平均 20%的植被被焚烧去除，也就是 40t/ha。在地中海区，焚烧效率更高达到 25%，因此在法国南部会产生 PCDD/PCDF 的焚烧量为 10t/ha。

只有森林和高沼植被以及其它一些植被的变化很大程度上都依赖于地理位置。菲律宾给出了他们的森林火灾消耗的生物质量为 43t/ha。植被焚烧的程度很大程度受到气候条件的影响。

对蔗糖的收获前焚烧，可以使用以下近似值估算焚烧的总量：每生产一吨蔗糖大约要焚烧 300kg 生物质（[Choong Kwet Yive 2004](#)）。

对收获后焚烧，南亚的国家使用以下近似值来评估稻秆焚烧的量：稻米种植产生的农余大约为 25% (w/w)。换句话说：每生产一吨稻米（脱粒后），将产生大约 250 kg 稻秆。

众所周知，由于品种、地理、以及气候等因素，不同地域的植被各不相同。因此，根据当地条件，各个国家之间森林或者生物质焚烧的收益各不相同。目前，没有诸如热带地区典型焚烧和植被的影响，本工具包无法根据不同的树种或者作物种类进行区分。需要开展进一步的实验获得这类生物质焚烧的相关数据。

在一个国家内获取火灾相关信息最好的来源也许是消防部门。农业和森林相关部门以及研究单位也许是获得特定地区生物生长量估算的最佳来源。

6.6.1.1 向大气的排放

没有找到关于森林焚烧 PCDD/PCDF 排放直接检测的数据。只有一些有限的关于木材露天焚烧的数据（大多数检测的是封闭式的木炭炉）。森林焚烧消耗的物质很多，包括：树枝、树叶、活树和死树；而大多数检测的焚烧使用的是专门切割和干燥的圆木—焚烧条件似乎不同。

荷兰检测给出的排放因子为 13~28.5 $\mu\text{g TEQ/t}$ （[Bremmer et al. 1994](#)），比作者从德国的文献中查到的排放因子（0.075~1.2 $\mu\text{g TEQ/t}$ ，清洁的木材）要高（[LUA 1997](#)）。瑞士的工作报道的将木炭炉炉门敞开模拟开放焚烧得到的排放因子为 0.77 $\mu\text{g TEQ/t}$ （[Schatowitz et al. 1994](#)）。

[Mahnke 和 Krauss \(1996\)](#) 对蔗渣露天焚烧的烟迹进行检测，发现 PCDD/PCDF 水平相对于城市地区有所提高——排放因子不可得。

对于森林火灾，考虑日本对露天焚烧检测的结果，建议使用 5 $\mu\text{g TEQ/t}$ 的排放因子进行初步估算（[Ikeguchi et al. 1999](#)）。

很多的农余可能都是采取田头焚烧或是作为废物进行处理。那些以能源为目的的焚烧（例如：供暖）不在本节所含范围内（详见第6.3节）。本节主要是用来进行露天焚烧，主要是田头焚烧排放的估算。[Gullett 等人 \(2002\)](#) 模拟露天焚烧得到了麦秆（春麦秆含氯量为 0.8%，冬麦秆为 0.08%）、稻秆（含氯量为 0.33%）、麦茬的排放因子（0.33%Cl）。麦秆的排放因子在 0.337~0.602 $\mu\text{g TEQ/t}$ 范围内，而其中一个稻秆焚烧的是 0.537 $\mu\text{g TEQ/t}$ 秸秆。秸秆中含氯量近 10 倍的差距没有影响排放因子。这些测得的排放因子比美国环保署开展二噁英评价使用的排放因子要高（[US-EPA 2000](#)）。日本露天焚烧试验取得的排放因子更高（[Ikeguchi et al. 1999](#)），这些试验包括对树叶、秸秆、和稻壳焚烧排放的测试。这些排放因子分别是 4.6、20.2 和 67.4 $\mu\text{gTEQ/t}$ 。

随着燃烧条件、农作物或者残渣的性质（组成）、湿度、或者生物质中存在某些污染物（例如存在盐水的残渣或者曾经施用过农药都会使排放产生变化），都会导致

排放产生相当大的变化。如上所述，农余焚烧将被分为 2 类，分类 4 假设相对较为清洁的收割残渣在较好的条件下燃烧。分类 3 中的田头焚烧条件要差一些：分类 3 焚烧的生物质很可能之前施用过农药，其中含有 PCDD/PCDF 的前体物或者具有催化作用的物质；高湿度或者潮湿的土地都可能导致燃烧条件变差。对于较好的燃烧条件，工具包给出 0.5 μg TEQ/t 的排放因子。对于较差的，则使用 30 μg TEQ/t 的排放因子进行初步排放估算。需要开展进一步的试验以获得关于热带地区诸如：甘蔗、稻壳等农残田头焚烧的相关信息。

6.6.1.2 向水的排放

生物质焚烧不会产生直接向水的排放，但是雨水有可能将焚烧的残渣冲刷使其进入河道。进入河道的排放可能会是值得注意的。

6.6.1.3 向土地的排放

残渣中应该含有 PCDD/PCDF，这些残渣可能被直接遗留在土地上或者同土壤相混合从而造成了向土地的排放。

焚烧的灰烬中应该含有 PCDD/PCDF。某些情况，由于这些灰烬中含有的矿物质可以被回用于农业生产。这类焚烧的产灰量将随着焚烧条件以及燃烧物的特制而变化。

目前已经开展了一些露天焚烧后土壤中 PCDD/PCDF 浓度的研究（如 EPA 1998 中所述），发现通常燃烧后土壤中 PCDD/PCDF 的浓度变化不大。研究表明，露天焚烧灰烬和烟灰中 PCDD/PCDF 浓度相差很大。木材焚烧的灰量较低（相比废弃物或者煤炭）。根据平均 2% 的产灰率以及灰烬中 200ng TEQ/kg 的浓度，给出 4 μg TEQ/t 的排放因子用于估算。

6.6.1.4 向产品的排放

没有产品。

6.6.1.5 向残渣的排放

由于这类焚烧的残渣通常都留在焚烧原地，因此假设残渣都直接向土地排放了。

6.6.2 废物焚烧和火灾

这是一个涵盖很广而且缺乏量化的类别。本工具包中包括以处理为目的的废弃物露天焚烧——例如生活垃圾或者其它类废弃物的露天焚烧，填埋场废弃物的焚烧；以及建筑物、汽车、或者类似交通工具的故意焚烧或者以外火灾。表 54 中所列为本节所包括的排放源。从分类 1 到分类 5，根据当地具体环境，可以采用残渣或者土壤的排

放因子。根据工具包测试的经验，应该倾向于选择向土地的排放而不是对残渣的排放；因此残渣介质的排放因子都以括号的形式给出。

表 54：废物焚烧和火灾的排放因子

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ (燃烧的物质)				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 填埋场火灾	1,000	ND	600	NA	[600]
2. 民居、工厂的火灾事故	400	ND	400	NA	[400]
3. 不可控的生活垃圾焚烧	300	ND	600	NA	[600]
4. 车辆火灾事故	94 (每辆车)	ND	18 (每辆车)	NA	[18 (每辆车)]
5. 木材的露天焚烧 (建筑/拆迁)	60	ND	10	NA	[10]

不可控的生活垃圾焚烧应该包括所有没有污控措施的废弃物焚烧，因此包括废弃物的露天焚烧、在汽油桶中的焚烧、或是家庭焚烧。填埋场的火灾在这里单独为一个分类。可以推算出这类焚烧固体残渣中 PCDD/PCDF 的量并且以每单位焚烧的废弃物的 PCDD/PCDF 的形式表达。

意外火灾的变化很大，它的排放很大程度上取决于燃烧的物质以及火灾的性质。关于火灾排放的信息非常有限，这里只给出了一个数据用以概括除了机动车火灾之外的所有火灾。那些被处理或者遗留在焚烧处的残渣中可能含有 PCDD/PCDF。

如果化学品中含有某些 PCDD/PCDF 的前体物质，化学品火灾可能会产生非常高的排放。由于缺乏相关信息，因此无法将化学品火灾作为一个独立的源类别来评估排放状况，这类火灾的排放归属于意外火灾源类别。需要注意的是某些事故可能会导致当地污染的加重，并且成为一个潜在的“排放热点”。

机动车火灾可能会产生 PCDD/PCDF，可以用作推算排放因子的数据非常有限但是本工具包还是将这些数据罗列在此。这里所指的机动车种类很多，因而其排放也各不相同——这里给出的数据仅仅是作为初步排放评估的参考。

在某些国家，建筑和拆迁过程中产生的相当大量的木材都以焚烧的方式进行处理。本工具包也给出了这类排放因子。

6.6.2.1 向大气的排放

在美国通过将生活垃圾在汽油桶内焚烧的试验测得了生活垃圾以及类似的废弃物在不可控条件下焚烧产生的对大气的排放。（US-EPA 1997a, Gullett *et al.* 1999, Lemieux *et al.* 2003）。对大气的排放很大程度上取决于燃烧条件（变化很大）和废弃物的组成，排放量从低于 $9\mu\text{g WHO-TEQ/t}$ 废物到 $6,655\mu\text{g WHO-TEQ/t}$ 以上。6 次重复试验表明，在相同的条件下进行废弃物焚烧得到的排放因子从 $9\mu\text{g WHO-TEQ/t}$ 到 $148\mu\text{g WHO-TEQ/t}$ （最高最低相差 16 倍，其中得到两次基本相同的低值和高值）。最高的排放是在废弃物中有机氯组分（PVC；最高含量为 7.5%）增加时（3,543 和 $6,655\mu\text{g WHO-TEQ/t}$ ）或者是在铜含量（Cu 是一种催化剂）较高时（ $2,725\mu\text{g}$

WHO-TEQ/t) 测得的。另一方面, 燃烧负荷的加倍、增加废弃物的湿度、在废弃物焚烧前将其压实、以及较高的无机氯含量造就了较差的燃烧条件。在这个条件下 PCDD/PCDF 的排放量也较高(最高达 992 μg WHO-TEQ/t)。一个 PVC 含量为 0% 的实验得到的排放浓度高于另外两个高铜含量的试验得到的两个浓度的其中一个。25 次实验得到的平均值是 706 μg WHO-TEQ/t, 中值是 148 μg WHO-TEQ/t。有趣的是, 类二噁英 PCB 的 WHO-TEQ 值平均仅占总量的 5%。在废弃物种类较多, 包括了诸如家庭危险废物和化学品等的情况下, 使用 300 μg TEQ/t 的排放因子。

关于填埋场火灾 PCDD/PCDF 排放的研究相对较少。通常填埋场火灾产生的 PCDD/PCDF 浓度较高, 主要是由于较差的焚烧条件及废弃物混合造成的。采用 1000 μg TEQ/t 的排放因子对填埋场火灾进行估算(基于 EPA 报道的瑞典的工作, 1998)

意外火灾中焚烧的物质以及焚烧条件相差很大。这类火灾排放相关的数据非常有限。这类焚烧的排放很难测得, 通常都是采用实验室模拟研究或者是检测焚烧后留下的烟灰和残渣。这里给出的排放因子仅供参考, 还需要开展更多的工作来研究不同类型的焚烧从而完善对排放的估算。一些研究了解了光燃烧 PVC 时的排放并且根据烟灰的产量给出了排放因子在 40~3,500 μg TEQ/t 范围内(基于 Carroll 的总结 1996)。这些因子是基于实验室以及真实样本的检测, 假设有 20% 的 PVC 没有燃烧而且所有对大气的排放都富集在烟灰上。Merk 等人(1995)在一个封闭的房间中测得了焚烧 PVC 后空气/尾气中以及墙面的 PCDD/PCDF 含量。假设房间内所有的空气受污染程度相同, 得到了排放因子为 560 μg TEQ/t PVC 或者 51 μg TEQ/t 木材/PVC 混合物。进一步的, 如果将沉降的烟灰也归位这类, 那么得到的排放因子为 2,200 μg TEQ/t PVC 或者 200 μg TEQ/t PVC/木材混合物。Ikeguchi 等人(1999)为各类废弃物露天焚烧提供了排放因子(220 μg TEQ/t 废轮胎, 1,000 μg TEQ/t 电缆, 6,600 μg TEQ/t 农用塑料(PVC)) 丹麦关于化学品焚烧的测试(Vikelsee and Johansen 2000)表明不同化学品焚烧排放因子相差很大(500 $^{\circ}\text{C}$ 条件下), 从 1 μg TEQ/t 二氯苯甲到 740,000 μg TEQ/t 五氯酚(PCP), PVC 在这个测试中的排放因子是 100 μg TEQ/t。当温度为 900 $^{\circ}\text{C}$ 时, 产生量大大减小。通过查阅德国意外火灾的数据, 推算出民居火灾的排放因子为: 83 μg TEQ/t 对大气, 现场沉降烟灰为 83 μg TEQ/t, 工业火灾对大气的排放因子为 500 μg TEQ/t, 现场沉降烟灰的排放因子也是 500 μg TEQ/t (LUA 1997)

假定意外火灾中焚烧的物质种类很多, 并且可用的排放因子分布范围很广, 可以采用 400 μg TEQ/t 的排放因子对意外火灾的排放进行初步估算。

关于机动车焚烧 PCDD/PCDF 的检测数据十分有限。相关的数据主要是一辆老式汽车(1974)、一辆新型汽车(1988)、一辆地铁列车和一辆铁路客车(Wichmann *et al.* 1995)在隧道中测试的结果。对大气的排放主要是以隧道中 PCDD/PCDF 的沉降来估算的。对于老式汽车排放量为 32 μg TEQ, 新汽车为 44 μg TEQ, 地铁列车为 2,000 μg TEQ/t, 铁路客车为 9,200 μg TEQ/t。处于进行机动车焚烧排放初步估算的目的, 在推算综合排放因子时假设机动车焚烧中有 49.5%是老式汽车, 49.5%是新式汽车, 剩下的地铁列车和铁路客车各位 0.5%, 由此得出 94 μg TEQ 每起事故(注意: 这个排放因子是每起事故而不是每吨物质)。

使用焚烧的方式处理建筑和拆迁过程中产生的废物是相当普遍的, 主要是焚烧木材但也可能用作处理其他材料。同样的关于这类焚烧排放的数据非常少。可以通过日本的研究给出用于初步评估的排放因子——60 μg TEQ/t (Ikeguchi *et al.* 1999)

6.6.2.2 向水的排放

关于这类焚烧产生的向水的排放的相关信息非常有限。排放的水平相差可能很大，但是最高的排放可能是来自于用水灭火或者是降雨将焚烧场地的残渣洗刷冲入河道。由于这类过程很大程度上受到当地环境的影响，因此无法提供排放因子，但是这也是一个很重要的问题。

6.6.2.3 向土地的排放

因为该子源类别的焚烧残渣通常都是留在原地，因此认为很多焚烧都会产生向土地的排放。在本工具包中，对于土壤和残渣给出了同样的排放因子；在进行国家排放清单估算时，各国应该因地制宜地选择需要估算的排放介质。

6.6.2.4 向产品的排放

这些过程没有任何产品——因此没有这个途径的排放。

6.6.2.5 向残渣的排放

本节中所有焚烧产生的残渣中都被认为含有 PCDD/PCDF。排放总量根据焚烧条件和焚烧物质的不同而变化很大。焚烧的残渣可能留在原地也有可能被清除了。在本工具包中，对于土壤和残渣给出了同样的排放因子；在进行国家排放清单估算时，各国应该因地制宜地选择需要估算的排放介质。

对于生活垃圾的露天焚烧，本工具包基于美国油桶焚烧的结果给出了参考性的排放因子为 600 μg TEQ/t (Lemieux *et al.* 1997)。

对于意外火灾，残渣中 PCDD/PCDF 水平的相关信息较少。已经测得的浓度分布范围很广，但是由于总的产灰量不详，因而缺乏足够的信息给出排放因子。在德国，通过给出了工业火灾残渣中（包括沉积的烟灰）的排放因子 1,000 μg TEQ/t 和民居火灾残渣中的排放因子 350 μg TEQ/t，进行了估算 (LUA 1997)。为了给出初步排放，工具包给出了一个近似的排放因子 400 μg TEQ/t，对火灾向大气和残渣的排放给出了相同的排放因子。

对于机动车焚烧，德国开展的仅有的一些检测 (Wichmann *et al.* 1995) 给出了残渣中 PCDD/PCDF 的量，可以使用 18 μg TEQ 每起事故的综合排放因子（计算方法同上）来进行初步估算。注意，这里的排放因子单位是每起事故而不是每单位质量。

对建筑和拆迁过程中的木材焚烧，没有发现任何排放因子。为了进行初步估算。建议使用 10 μg TEQ/t 木材的排放因子（来自英国关于工业木材焚烧的研究，Dyke *et al.* 1997）。注意处理过的木材，混合的燃烧物质，以及较差的焚烧条件都会导致残渣中 PCDD/PCDF 的显著增加。

6.7 主要源类别 7——化学品及消费品的生产和使用

第6.7节描述了化学品及消费品生产过程中产生 PCDD/PCDF 的潜能，并且给出了相关信息和检测数据用以估算/定量本节中各类生产活动产生的 PCDD/PCDF。第6.7节同时对于本节中包括的生产活动进行了简要的介绍，以便读者对于这些行业有个大致的了解。这可能有助于了解工业生产过程和 PCDD/PCDF 排放之间的关系。至于细节，可以参阅更加专业的文献和信息。

如表 55 所示，共包含 5 个主要子类别。同时也可以发现，PCDD/PCDF 可能会通过各种途径排放从而产生对大气、水体、土壤或者产品的污染。此外，残渣中可能也含有二噁英和呋喃污染物。对于本节列出的所有活动，最主要的排放对象不是大气而是其他介质。

表 55：源类别 7——化学品及消费品生产和使用的子类别

7	主要源类别的子类		可能的排放途径				
		化学品及消费品的生产和使用	大气	水	土地	产品	残渣
	a	纸浆和造纸	x	X		x	X
	b	化工（氯酚，卤代有机物，氯气生产，氯氧化过程）	x	X	(x)	X	X
	c	石油工业（精练）	x				x
	d	纺织		x		x	
	e	皮革		x		x	

与公约第 5 条、附件 C 的关联性

参照公约第 5 条的条款，本源类别中的排放源可以按照如下分类：

属附件 C 第 II 部分源类别的包括：

	源类别	工具包中的章节号
(c)	使用元素氯或者可生成元素氯的化学品漂白的纸浆生产	6.7.1

属附件 C 第 III 部分源类别的包括：

	源类别	工具包中的章节号
(f)	产生副产物类持久性有机污染物的特殊化学品生产，尤其是氯酚和氯醌生产	6.7.2
(j)	纺织和皮革染色（使用氯醌）和修整（碱萃取）	6.7.4, 6.7.5

6.7.1 制浆和造纸

简单来说，纸就是一张纤维和一些能够影响这张纤维性质的化学添加剂组成的。除了纤维和化学品，制浆造纸过程需要消耗大量的水和能（以蒸汽和电力的形式）。

造纸所用的纸浆可以通过化学或者机械的手法从原木中获得，也可以通过回收的纸制品生产再生纸浆。造纸厂可以使用由别处生产的纸浆（=非集成造纸厂）或者也可以在厂内设置纸浆生产部门（=集成造纸厂）。牛皮浆纸场可以采用集成或者非集成的方式，而亚硫酸盐造纸厂则通常是采用集成式造纸的模式。机械纸浆和再生纸浆工艺通常是造纸厂的一个组成部分，但是目前在某些工厂已经变成了一个独立的工序。

纸浆和造纸是一个复杂的行业，它由很多不同的工序包括不同的阶段和产品组成。在本工具包中，根据那些平常的参数，诸如原料，造纸工艺可以被分为许多类别。尽管木材是制浆过程最常用的原料，需要注意诸如麦秆、芦苇等非草浆也可以作为纸浆造纸生产的原料。这类纸浆占到了世界纸浆生产的 6.5~11%。在发展中国家以及森林资源匮乏的国家，非木浆甚至占到了纸浆总产量的 35%以上（Blanco *et al.* 2004）。中国是世界上最主要的非木浆生产国。相关数据是由 Zheng 等人从中国的一家大型非木浆造纸厂获得的（Zheng *et al.* 2001, Zheng *et al.* 1997）。

需要注意的是非木浆使用相对较少并且它的工艺可能也有所不同。大部分的非木浆纸厂生产能力较小，并且它们的回收系统就目前来说无论从经济或者从技术的角度来说都不可行。使用非木浆替代原料最大的问题是制浆废水中可能会含有硅藻土，这可能会导致制浆和化学回收过程出现问题，同时也会使造纸过程产生较差的污水排放。由于这些废水中高含量的无机物和低热值导致传统工艺不适于处理这类非木浆工艺产生的废水。需要对这一领域展开进一步的研究（Blanco *et al.* 2004）。

纸浆生产是纸浆造纸工业中对环境影响最大的一个来源。简单来说，纸张和纸板生产由 3 个步骤组成：制浆，纸浆改性、以及纸张和纸板生产。

由纸浆造纸厂生产造成的 PCDD/PCDF 排放主要是通过以下介质：

- 对大气的排放（焚烧木质素和黑液以产生蒸汽）；
- 焚烧废木材或者树皮生产蒸汽造成的对大气的排放；
- 处理废水造成的排放（现代造纸厂生产过程基本上不产生废水）；
- 纸浆污泥中的排放，这些污泥可能农用、焚烧或者填埋；
- 产品中（=纸浆，纸产品）的排放，这些产品是投放市场的有价商品。

制浆

在制浆过程中，纤维从木材的木质素中被分离出来，也就是脱木素。通常，硬木和软木都是制浆的原料，然而其他原料诸如：椰子壳、竹子、草、秸秆等，都可以用作纸浆生产。制浆过程主要的工艺是机械制浆和化学制浆。

在**机械制浆**过程中，用机械的方法来离解纤维制成机械木浆；原木在水的作用下被压入旋转的磨石或者是将碎木片通过碟形盘磨。如果使用化学药剂对木材碎片进行预处理，那么这个工艺叫做化学-热磨-机械制浆（CTMP）。对于质量级别较高的纸制

品，纸浆需要脱木素或者漂白。出于这个目的，采用的有两种工艺：

a) 亚硫酸盐工艺

这是使用酸性蒸煮液处理原料的方式，主要是水合二氧化硫（ SO_2 ）和碱，钙，钠，镁或者氨。这种工艺的使用量近年来大大减少，现在世界上只有大约 10% 的制浆厂仍采用这种工艺。使用钙和钠来进行蒸煮处理，尽管价格低廉，但是由于这类化学品无法回收，因此在欧洲已属于过时工艺。在欧洲，钠是在亚硫酸盐工艺中使用的主要化学品，因为这类化学品易于回收。亚硫酸盐对纤维的质量要求较高，但是产品的抗张强度较低。这一工艺通常用作软木处理。

b) 牛皮浆/硫酸盐工艺

这是使用碱性蒸煮液处理原料的方式，并在世界范围内都属于主流制浆工艺（80% 世界纸浆生产）。这种工艺适用于各种木材/纤维并且产品的强度较好。牛皮浆工艺使用苛性钠作为纸浆溶剂（蒸煮液）主要硫化钠（ Na_2S ）和氢氧化钠（ NaOH ）10% 的溶液。纸浆中未反应的一些化学品（=黑液）将被回收生成白液用作制浆的第一道工序。

漂白

纸浆经过三段或者五段漂白，交替在酸性和碱性条件下，去除残留的木质素引起的颜色。

最常用的漂白药剂是氯气、次氯酸盐、二氧化氯、氧气、臭氧和过氧化氢。最近，过氧乙酸也已成为商业可用的漂白剂。增加二氧化氯的使用可以减少氯代芳烃类物质的生成，并能消除 PCDD/PCDF 的形成。主要有四种漂白途径：

1. 元素氯漂白

这主要是使用氯气（ Cl_2 ）和次氯酸盐进行漂白。当元素氯和次氯酸盐同木质素反应时，会形成包括 PCDD/PCDF 在内的氯代化合物。在 2000 年，氯气和次氯酸盐漂白占了全世界纸浆漂白的 25%。

2. 无元素氯漂白 (ECF)

ECF 漂白是一个漂白序列，主要使用二氧化氯（ ClO_2 ）作为主要的漂白剂。元素氯（氯气、 Cl_2 、次氯酸）则不再使用。ECF 工艺可以减少 PCDD/PCDF 的排放。2000 年，全世界大约有 67% 的纸浆采用 ECF 漂白。

3. 完全无氯漂白 (TCF)

使用无氯漂白剂进行纸浆漂白；氧气（ O_2 ）、过氧化氢（ H_2O_2 ）或者过氧乙酸是常用的无氯漂白剂。产生的污水中也几乎没有氯元素。在 2000 年，TCF 浆的份额大约占到了世界总量的 7%。

4. 机械纸浆的漂白

机械纸浆的漂白完全不同于化学漂白，它在不破坏木质素的基础上增进白度。但是这种漂白并不是长效的，时间旧了纸张就会变黄。这种不破坏木质素的漂白方式通常是使用连二亚硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ），过氧化氢（ H_2O_2 ）或者将两者结合使用的 1~2 段式漂白。

在纸浆漂白行业中，也有将上述工艺混合使用的。例如，在智利的某些纸浆生产厂，在蒸煮过程中木质素较低的时候，漂白的第一步 TCF 工段中会使用少量的氯气（Cl₂，自由态氯）。在这个工艺中，漂白第一段使用了少量的 Cl₂（≤0.1 % Cl₂）。这种类型反应在工具包的分类 3 中（见表 57 和表 58）（CORMA 2004）。

造纸

原浆纸：所有造纸和纸板机的工艺都是相同的，含水量 99% 的纸浆和化学药剂通过挤压的方式机械脱水，并且最后在略高于 100℃ 的温度下通过一系列圆筒。最后，纸张经滚筒烫平机（压光机或者软压光机）平整，最后纸张被卷成母料。

再生纸：再生制浆是一个相对简单的过程，制浆使用诸如 NaOH 的化学药剂。再生制浆（RCF 工艺）或者是仅使用机械清洗，例如：无脱墨，或者是使用机械清洗加脱墨。再生纸在内经热水溶解，分理出其中的非纤维杂质并经清洗后得到纸浆。出于某种用途，例如：绘图纸，纸浆需经脱墨以增加白度和纯度。

造纸化学品回收系统

自 1884 年起，牛皮浆化学品回收工艺并没有太多改变。残渣的黑水稀液经过蒸发浓缩得到高浓黑液，随后在回收锅炉内燃烧以获得能量，操作助剂以熔融的形态从混合物中被去除。回收锅炉可以加装燃油锅炉或者废木锅炉（碎木燃料）以满足整个工厂的能源需求。这些锅炉会形成 PCDD/PCDF 的排放。这些在表 56 中已有反映。因为黑液锅炉产生的残渣又被重新引入这个过程，因此没有残渣中的 PCDD/PCDF 含量的排放因子。

在本工具包中，我们将按照通常的思路，以风干吨数（ADt）为单位报告纸浆的数据，也就是说 90% 干度的纸浆，或者说 900kg 的干纸浆。对于纸制品，干燥度一般为 94~96%。关于非木浆，最新的数据来源于中国，但是由于缺乏足够的支持信息无法从废水中的浓度换算到以 ADt 为单位的排放因子。因此，废水的排放是通过废水中的浓度以及排放的废水量进行估算的。同时，也无法象木浆漂白那样提供如此详细的排放因子（Zheng *et al.* 2001）。

对于纸浆和造纸工业，应该选择如表 56 和表 58 所示的排放因子。

表 56：纸浆造纸工业排放因子：锅炉

	排放因子	
	大气 μg TEQ/ADt	残渣 μg TEQ/t Ash
1. 黑液锅炉	0.07	NA
2. 污泥和生物质/树皮锅炉	0.2	50

每年由污水和纸浆造纸污泥（=残渣）造成的排放通过将污水中的浓度（单位为 pg TEQ/L）或者污泥中的浓度（单位为 μg TEQ/t 干重）分别乘以年排放量或者产生量。为了帮助估算排放量，下表中在给出废水和污泥的一般浓度单位的同时也来给出 μg TEQ/ADt 的单位，这样在质量数据缺乏的情况下将有助于排放估算。表 57 提供了

不同分类 PCDD/PCDF 的浓度。这些针对木浆生产的排放因子假设所有的造纸厂都设有污水处理设备，会产生污泥并且出流中悬浮固体的量较少。对于非木浆，浓度同处理前的污水相关。

表 57：废水和制浆污泥的排放因子

分类	排放因子			
	水体		残渣=污泥	
	µg TEQ/ ADt	pg TEQ/L	µg TEQ/ ADt	µg TEQ/t 污泥中
1. 牛皮浆工艺, Cl ₂ 气漂白, 非木浆, 可能受 PCP 影响	ND	300	ND	ND
2. 牛皮浆工艺, 传统技术, 无氯漂白	4.5	70	4.5	100
3. 牛皮浆工艺, 混合技术 (在第一步使用少量 Cl ₂ 的 TCF)	1.0	15	1.5	30
4. 亚硫酸盐浆/纸, 传统工艺 (无氯)				
5. 牛皮浆工艺, 先进技术 (ClO ₂ , TCF)	0.06	2	0.2	10
6. 亚硫酸盐纸, 先进技术 (ClO ₂ , TCF)				
7. TMP 纸浆	ND	ND	ND	ND
8. 受污染废纸为原料的再生纸 *		30		
9. 以现代纸为原料的再生纸浆和再生纸	ND	ND	ND	ND

* 脱墨系统产生的废水

表 58：纸浆造纸产品的排放因子

分类	排放因子 µg TEQ/t 产品
1. 牛皮浆工艺, Cl ₂ 气漂白, 非木浆, 可能受 PCP 影响	30
2. 牛皮浆工艺, 传统技术, 无氯漂白	8
3. 牛皮浆工艺, 混合技术 (在第一步使用少量 Cl ₂ 的 TCF)	3
4. 亚硫酸盐浆/纸, 传统工艺 (无氯)	1
5. 牛皮浆工艺, 先进技术 (ClO ₂ , TCF)	0.5
6. 亚硫酸盐纸, 先进技术 (ClO ₂ , TCF)	0.1
7. TMP 纸浆	1
8. 受污染废纸为原料的再生纸 *	10
9. 以现代纸为原料的再生纸浆和再生纸	3

6.7.1.1 向大气的排放

制浆造纸厂最主要的对大气排放产生于蒸汽生产，而不是生产过程本身。

制浆和造纸厂焚烧木质素（来自制浆过程）以为生产过程提供能量。此外，废木屑、树皮碎片等也可以在锅炉内焚烧。对于亚硫酸盐纸厂和牛皮浆纸厂，平均体积在

6,000~9,000 m³/t 纸浆，浓度在 0.41 ng I-TEQ/m³左右（范围：0.036-1.4 ng I-TEQ/m³）（CEPA-FPAC 1999）。较高的排放来自于英属哥伦比亚沿海地区的测试，在这些造纸厂中含盐木材被作为原料使用。对于非木浆造纸厂的黑液锅炉，没有 PCDD/PCDF 浓度的数据。因此，目前假设它们的排放因子同木浆造纸厂的相同。但是需要注意的是非木浆造纸常没有回收锅炉。

纸浆造纸行业使用硫酸盐蒸煮液锅炉焚烧浓缩的黑液。大多数都会装备一些简单的尾气净化装置，例如：旋风除尘器，湿式洗涤器，或者静电除尘器（ESP）。平均排放浓度在 0.004~0.008 ng I-TEQ/m³（CEPA-FPAC 1999）。在工具包中，将使用由 NCASI 推算出的并且在美国环保属二噁英评价中使用过的 0.07 μg TEQ/t 的排放因子估算黑液排放（US-EPA 2000, Volume 2, 5-26）。

美国环保署（1998）报道的造纸厂在燃木锅炉中焚烧污泥以及木材残渣的浓度在 0.0004~0.118 μg I-TEQ/t 污泥或者木头。造纸厂污泥或者木材残渣焚烧的默认排放因子是 0.06 μg TEQ/t 进料（即污泥或者木材残渣）。工具包不对不同的技术，例如尾气净化装置，进行进一步区分。

在加拿大，沿海的一些造纸厂使用锅炉燃烧含盐的废燃料（废木材）。一个典型的锅炉由焚烧炉、蒸汽过热器、传热管束、节能装置、空气加热器、多管旋风除尘、静电除尘器或者湿式洗涤器、烟囱组成。废燃料中含有 0.06%~2.2%的 NaCl，湿度为 49%~66%。烟囱的排放在 0.01 ng TEQ/m³~2.8 ng TEQ/m³（O₂浓度为 11%）（Duo and Leclerc 2004）。流化床废燃料锅炉检测的结果给出的 PCDD/PCDF 排放平均值为 0.295 ng TEQ/Nm³（O₂浓度为 11%）。在共燃 5%的废轮胎燃料（含 1.6%的硫），排放降至平均 0.119 ng TEQ/Nm³（O₂浓度为 11%）。废燃料中含有 0.072~0.585%的氯（Duo et al. 2002, Duo et al. 2003）。

牛皮浆法造纸厂一般都设有石灰窑，用来焚烧在苛化过程中生成的碳酸钙。旋转窑的温度从煅烧反应开始时的 800℃一直到反应结束时的 1,000~1,100℃。石灰窑的气流量大约在 1,000 Nm³/t 纸浆。这里应该使用第6.4.2节的排放因子估算石灰窑的排放。

造纸厂木材焚烧的默认排放因子是由第6.3节中的木材焚烧推算而得的。CORMA（2004）报道的树皮焚烧锅炉排放因子在 0.16~0.4 μg TEQ/t 范围内（分类 2）；因此，本工具包建议使用 0.2 μg TEQ/t 进料的默认排放因子。

6.7.1.2 向水的排放

制浆和造纸工业是一个用水大户。亚硫酸盐法纸厂的排放要多过牛皮浆法纸厂。一个现代漂白厂的排放量大约为每吨风干纸浆 15~20 立方米（15~20 m³/t ADt）。

1988 年，在美国，一个典型的制浆和造纸厂每生产 1 吨纸浆需要消耗 16,000~17,000 加仑的水（60~64 m³ 水/吨纸浆）；在欧盟国家，耗水量在 15~100 m³/t 的范围内变化。如果增加内部水循环，可以减少水的使用量。纸厂通常的排污量在每吨纸浆 20~40 m³ 污水。在本工具包中，采用每吨纸浆产生 30 m³ 的污水这一方式折算。

污水中的浓度在 3 pg TEQ/L~210 pg TEQ/L 的范围内，中值为 73 pg TEQ/L (US-EPA 1998a)。使用传统漂白工序漂白硫酸盐浆的默认排放因子为 4.5 μg TEQ/t 纸浆。另一方面，也可以通过将污水中的浓度乘以每年排放的污水总质量以计算年排放量。

在漂白的第一段使用 ClO_2 代替 Cl_2 可以大大地减少 2,3,7,8- Cl_4DD 和 2,3,7,8- Cl_4DF 的形成 (小于 0.3~0.9pg/L 的检测限)。

由 NCASI (国家空气和河流改善委员会 (造纸分会)) 得到并发布的美国 14 家完全使用二氧化氯代替氯气的牛皮浆纸厂的 20 多条漂白生产线的数据 给出了 119 对纸厂污水中 2,3,7,8- Cl_4DD 和 2,3,7,8- Cl_4DF 的数据。结果显示, 和预想的 10 pg/L 的浓度不同, 在所有的样本中没有检出 2,3,7,8- Cl_4DD 。在酸性段的两个样本中检出了 2,3,7,8- Cl_4DF , 浓度范围在 15~18 pg/L, 在碱性段的浓度范围在 11~18pg/L。

对于使用二氧化氯的现代造纸厂, 对于使用传统工艺的漂白纸浆, 默认排放因子设为 60 ng TEQ/t。这个排放因子只有在纸厂直接排放污水时才可以使用。如果产生污泥, 二噁英很可能会富集在污泥中, 而在出水中的 PCDD/PCDF 浓度则会小到可以不用考虑。

在加拿大英属哥伦比亚的沿海地区一个造纸厂的出水中检出了较高的浓度。这里, 由于这个工厂的运行工况比较特殊, 它使用焚烧处理含盐碎木, 并将灰烬倾倒入污水处理厂。需要注意类似这样的情况; 目前还无法给出针对这类造纸厂的默认排放因子。

尽管目前还没有文献报道, 但是在使用以五氯酚处理过的木材制浆时可能会增加污水中的浓度。任何在制浆造纸厂使用 PCP 或者经 PCP 处理过的木材的行为都应得到重视。

中国使用非木浆的制浆造纸厂出水中的浓度要高于欧美国家使用木浆的造纸厂 (Zheng *et al.* 2000)。在中国使用 C-E-H 漂白工序的造纸厂废水中, PCDD/PCDF 浓度为 316 pg I-TEQ/L, 其中 2,3,7,8- Cl_4DD 的浓度为 230 pg/L, 2,3,7,8- Cl_4DF 为 122 pg/L。

在机械制浆和造纸厂 (集成纸厂, TMP), 水系统通常是封闭的以保持足够高的处理温度。因此废水量相对较小, 仅有 5~10 m^3/ADt 。没有排放因子。

6.7.1.3 向产品的排放

制浆和造纸工业的产品可能被 PCDD/PCDF 污染。受污染的程度取决于所用的漂白技术。据报道, 当使用元素氯漂白工序时 PCDD/PCDF 排放浓度较高。现代技术可以降低产品中的排放浓度。使用 ClO_2 替代 Cl_2 可以将产品中 2,3,7,8- Cl_4DD 和 2,3,7,8- Cl_4DF 的浓度降至不可检出的水平。然而, 完全消除 ECF 漂白废水和产品中的 PCDD/PCDF 是一个关系到卡伯值和 ClO_2 初度的问题。对于高卡伯值以及不纯的 ClO_2 (即, 含有 Cl_2 杂质), 很可能 PCDD/PCDF 的产生量会增加。

纸浆中的浓度从 0.6 ng TEQ/kg 纸浆到 200 ng TEQ/kg 漂白纸浆 (US-EPA 1998a, 表 8-1)。使用传统工艺的漂白牛皮浆中浓度的中值经计算为 9 ng TEQ/kg。因此给出

默认排放因子为 10 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。

中国漂白纸浆中 PCDD/PCDF 的浓度较高 (Zheng *et al.* 1997, Zheng *et al.* 2000)。Zheng 等人 (2000) 报道, 在一个使用 C-E-H 漂白工序, 并且氯漂工艺相当“典型”的造纸厂, 检出纸浆中浓度为 24.7 ng I-TEQ/kg (2,3,7,8-Cl₄DF=13.6 ng/kg 且 2,3,7,8-Cl₄DD=2.0 ng/kg, 但是 1,2,3,7,8-Cl₅DD 浓度较高, 为 29.8 ng/kg Cl₆DD 浓度为 35.8 ng/kg)。Zheng 等人 (1997) 还发现在非木浆工厂的 5 个漂白浆样本中, 浓度范围从 33.5 ng I-TEQ/kg 到 43.9 ng I-TEQ/kg。样本中 2,3,7,8-Cl₄DD, 1,2,3,7,8-Cl₅DD, 和 1,2,3,4,7,8-Cl₆DD 浓度较高, 但是没有检出 2,3,7,8-取代的 Cl₄DF 和 Cl₅DF。

瑞典的热力机械制浆 (TMP) 纸浆中浓度为大约 1 $\mu\text{g TEQ/t}$ 纸浆 (de Wit 1989), 在德国这一浓度在 0.17 ng I-TEQ/kg 到 1.65 ng I-TEQ/kg 范围内 (Santl *et al.* 1994a)。TMP 的排放因子为 1 $\mu\text{g TEQ/t}$ 纸浆。

无漂白亚硫酸盐浆中 PCDD/PCDF 浓度较低。亚硫酸盐纸浆的排放因子选为 0.1 $\mu\text{g TEQ/t}$ 纸浆。

由废纸得到的再生纸中 PCDD/PCDF 含量较低, 基于 CORMA 提供的数据, 排放因子为 3 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。对于那些来自受污染源的再生纸浆/纸制品, 例如: PCDD/PCDF 含量较高的废纸, 根据 Santl 等人 (1994a, 1994b) 的数据, 给出排放因子为 10 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。

在漂白第一段使用 ClO₂ 替代 Cl₂ 将大大减少 2,3,7,8-Cl₄DD 和 2,3,7,8-Cl₄DF 的形成, 并且漂白浆中浓度为 0.1~0.3pg/g, 也就是 0.1~0.3 $\mu\text{g/t}$ 漂白纸浆。

对于使用自由态氯 (氯气) 的牛皮浆漂白纸制品, PCDD/PCDF 的浓度及排放因子分别是: 化妆用纸巾、购物袋、其他日常用纸, 5 $\mu\text{g TEQ/t}$; 滤纸和新闻纸, 2 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。如果使用二氧化氯或者无氯漂白, 那么排放因子为 0.5 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。

使用传统工艺的亚硫酸盐纸制品的排放因子为 1 $\mu\text{g TEQ/t}$ 纸。应用新技术的则降至 0.1 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。

本色纸制品的排放因子为 0.5 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。

对于使用传统牛皮浆法制浆的再生纸的排放因子为 10 $\mu\text{g TEQ/t}$, 使用现代漂白技术制浆的再生纸排放因子为 3 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。

6.7.1.4 向残渣的排放

制浆造纸过程中产生的同二噁英相关的残渣是制浆废水处理产生的污泥。污泥产量在每吨纸浆 14~140kg 的范围内 (US-EPA 1998a)。欧盟报道的为每吨牛皮浆法漂白纸浆产生 30~60kg 的有机废物, 无机废物的量为 40~70kg 每吨纸浆。本色纸浆产生的固体废弃物量在 20~60kg 每吨纸浆。为了便于计算排放因子, 假设每生产 1 吨纸浆产生 50kg 污泥 (干重)。

对环境的排放途径主要是由污泥的处理方式决定的。常用的处理方式包括填埋、地面储存、农用、循环利用（堆肥、动物用垫），或者焚烧。

使用传统漂白工序的纸浆污泥中 PCDD/PCDF 浓度在 2 ng TEQ/kg d.m.到 370 ng TEQ/kg d.m.，中值为 93 ng TEQ/kg 污泥。对于牛皮浆漂白污泥，排放因子为 4.5 μ g TEQ/t 漂白的牛皮浆。另一方面，可以用污泥中的 PCDD/PCDF 的浓度 100 ng I-TEQ/kg 乘以年污泥产生量以计算出年排放量。

对于那些使用传统脱木素工艺的和那些使用氧气脱木素的造纸厂，它们废水处理污泥中 PCDD/PCDF 的浓度几乎没有差别。不仅分析了污泥中 2,3,7,8 取代的 Cl₄DD 和 Cl₄DF，对所有的 17 种 2,3,7,8 取代的 PCDD/PCDF 的同类物都进行了分析。传统脱木素工艺的污泥浓度在 3.8~5.2 ng TEQ/kg d.m.范围内，使用 ED 或者 ED/EO 脱木素工艺的污泥浓度在 1.8~4.5 ng TEQ/kg d.m.范围内（也可参见第6.9.3节）。

根据估算的平均浓度 4 ng TEQ/kg d.m.，使用现代技术的制浆污泥的默认排放因子为 0.2 μ g TEQ/t 纸浆。

在一个再生纸厂，Santl 等人（1994b）发现脱墨污泥中 PCDD/PCDF 浓度在 24.9~44.37 ng TEQ/kg 范围内。经污水处理后，污泥中的浓度降至 11.01 ng TEQ/kg。本工具包中，对于脱墨污泥和纤维污泥的混合物使用 30 μ g TEQ/t 的排放因子。

尤其是再生纸浆和造纸厂会产生大量的高有机质含量的废物（例如：废纸、脱墨污泥、生物固废）。这些废物可以使用填埋或者焚烧处理。在欧洲，有越来越多的大型造纸厂设置了产生蒸汽的设备或者是在电厂中共燃污泥。设置了活性炭或者沸石注入系统的独立焚烧炉的排放中 PCDD/PCDF 较低，在 0.1 ng I-TEQ/m³范围；此外在大型的、操控良好的化石燃料电厂共燃造纸污泥造成的排放在 0.1 ng I-TEQ/m³以下（BREF 2000a）。由于没有发现使用替代燃料会造成任何影响，可以采用如第6.1.5节中污泥焚烧，或者是第6.3.1节中共燃污泥的化石燃料电厂的排放因子。

在加拿大关于含盐废木锅炉的研究，在正常操控状态下灰烬中的浓度为 3.80 μ g TEQ/kg，在共燃废轮胎时为 2.63 μ g TEQ/kg（Duo *et al.* 2003, Duo *et al.* 2002）。

在本工具包中，木材/树皮锅炉使用第6.3节中木材焚烧相同的排放因子。CORMA（2004）的数据给出了树皮锅炉灰烬中的排放因子为 48 μ g TEQ/t。

应该对灰分的处理进行监测，并且对需要监测不可控焚烧，以及堆放储存造成的对环境的排放，而不需要监测填埋造成的排放。

6.7.2 化学工业

历史上最先从氯代苯酚及其衍生物生产过程中观察到有二噁英（PCDD）和苯并呋喃（PCDF）污染物，特别是在农药 2,4,5-三氯苯氧乙酸(2,4,5-T)和五氯苯酚（PCP）含有 PCDD/PCDF 的污染物。此外，还发现在多氯联苯（PCB）中含有高浓度 PCDF。

在涉及氯的化工过程中可能生成 PCDD 和 PCDF，业已经判明以下化工过程是 PCDD 和 PCDF 的产生源（按产生概率从大到小排列）：

- 氯代苯酚及其衍生物生产；
- 氯代芳烃及其衍生物生产；
- 氯代脂肪族化合物生产；
- 含氯催化剂以及无机氯化化合物的生产。

某些生产过程，例如苯酚直接氯化后蒸馏精制或冷凝提浓过程中也可能产生 PCDD 和 PCDF。

业已证明，利用石墨阳极电解食盐水生产氯气工艺过程会产生含较高污染物的废渣，污染物主要是 PCDF，也伴有低浓度 PCDD。据报道，电极污泥中 PCDF/PCDD 浓度以 $\mu\text{g TEQ/kg}$ 计。

应当注意的是，湿式工业化学过程有利于生成 PCDD/PCDF 的条件与热焚烧过程生成 PCDD/PCDF 的条件不同。对于涉及到氯的化工过程，只要满足以下一个或几个条件，就有利于 PCDD/PCDF 的生成（关于更多 PCDD/PCDF 形成机理的信息，参见 [UNEP Chemicals 2003a](#), [NATO/CCMS 1992b](#)）：

- 温度高 ($>150\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- 碱性条件 (特别是在精制过程中)
- 紫外辐射或其他游离基起动。

以下各节分别说明了含有 PCDD 和 PCDF 的产品或产生 PCDD/PCDF 的生产工艺。应当注意的是，有些国家已经颁布了产品上市销售以前必须测试 PCDD/PCDF 含量的化学品名单。这些名单中，许多化学品含有的 PCDD/PCDF 浓度超过或被怀疑超过一定限值。但大多数化学品的 PCDD/PCDF 浓度在阈值以下。其中有几种化学品是生产其他化学品的中间体。中间体中的 PCDD/PCDF 污染物被转移到最终产品中（例如，老式工艺生产的四氯苯醌染料颜料）或者存在于生产中产生的废渣中（大多与氧氯化工艺产生的废渣有关）。

建议对于下列各节中列名化学品的生产工艺适当进行表征说明，包括生产原料、工艺条件、精制步骤到工艺废物数量和处理（例如，废水处理方式、废渣数量和去向）。查明产品的主要用途和客户以及产品、废渣和废水中 PCDD/PCDF 残留水平数据将有助于编制 PCDD/PCDF 排放清单。

由于生产工艺的设计以及废水和废渣的处理都对 PCDD/PCDF 的生成及向环境中排放具有重要影响，因此，对本节讨论的各种生产工艺难于给出默认的排放因子。以下各节讨论了化工工艺的主要特点，可能时，提供了产品中发现的 PCDD/PCDF 浓度数据。本工具包提出的评价化工 PCDD/PCDF 排放量的方法是用来鉴别列名化学品的生产装置，详述其生产工艺、产品精制步骤、废渣和副产物的生成和处理。而且，重要的是了解废渣的转归（填埋处置、副产物回收、焚烧处理等）。由于这些化学品中有许多可能被用于制剂中，对其制剂也应当像产品的使用一样加以鉴别。可能的话，从总体上评价产品中 PCDD/PCDF 的流动变化以及鉴别其进入环境的方式。还应当提供关于使用这些化学品处理过的原材料的处置信息。

虽然有的国家并不生产其中的某些化学品，但是，该国可能进口最终产品（如制剂）或中间体。此外也可能进口使用这些化学品处理过的产品（例如，用三氯苯酚

处理过的木材)。可能时,进口数量和使用情况也应查明。另外,有的国家生产的列名化学品可能仅供出口使用。这种情况下,生产中排放的 PCDD/PCDF 应当计算在该国的清单内,而与这些化学品使用或处置有关的 PCDD/PCDF 排放情况应当在进口国的排放清单加以说明。

向大气的排放

对化学工业排放情况进行的许多研究工作证明,列名化学品生产中产生的 PCDD/PCDF 中只有少量被排放到大气环境中。

一般来说,PCDD/PCDF 的大气排放仅在当地范围内引起关注。通常涉及到职业暴露/工人卫生、作业场所的设计以及向可能暴露的工人提供适当的防护用具。

大量向大气环境中排放可能来自化学品的使用过程,但是很难进行定量,并且与当地的条件相关。其他大气排放源可能有化工废物的焚烧处理。这些可以与第6.1.2节中所述的危险废物焚烧一起考虑。

向水的排放

PCDD/PCDF 向水体和下水系统排放可能发生在生产过程中排放的未回收利用的废水过程中。PCDD/PCDF 可能被强有力吸附在固体物或者废水的油相中。其排放量取决于采用的生产工艺、产生的废水量以及废水处理的适当性。

由于受特定因素影响,本工具包未能提供默认的排放因子。

对于每种工艺过程,重要的是鉴别废水的排放,说明其产生的源头、判定采用的处理方法以及说明废水的排放去向(下水道、河流、沉降池塘等)。如果能够提供更水量和组成数据更好。

在产品使用中也可能造成污染物的排放。这时,可估计可能释放到水体的产品数量,进而估计 PCDD/PCDF 的排放量。此外说明产品使用中哪个环节可能向水体中排放也是重要的。

向土地的排放

PCDD/PCDF 向陆地上排放仅可能发生在生产中产生的废渣简单倾倒在土地上处置的场合。如果不能给出排放因子,可能时应当说明这种处置方法处置的废渣量及其来源。

产品使用过程中也可能发生向陆地排放,特别是农药。如果可以得到受污染化学品的使用情况,也可以估计向陆地污染物的排放量。其他情况时,应说明可能向陆地的排放情况和收集产品使用信息。

产品中的排放以及产品使用和处置过程中的排放

对于所有以下列名化学品都应当提供产品中 PCDD/PCDF 浓度的数据。这可以用

来结合生产以及进出口数据估计产品中 PCDD/PCDF 的流向。

产品中污染物的释放量取决于产品的使用方式以及该产品处理过的原材料的处置情况。可能时，应当收集产品的主要用途、使用量、行业特性或国内用途以及处理过原材料的储运和处理情况。

向残渣的排放

化工生产废渣中可能含有 PCDD/PCDF。其含量取决于采用的生产工艺和产品精制方法。可能有许多种废物流，但最为关注的是副产品（尤其是精制过程产生的高浓度油状废渣）、废水处理产生的污泥等。废渣中 PCDD/PCDF 浓度可能从 ng TEQ/kg 到 mg TEQ/kg 变化不等。未能提供排放因子。也未能提供总排放因子。

收集生产场地产生的废渣数据是有用的，其有助于说明废渣是如何进行处理处置的。

产品使用或配制过程中也可能产生废渣。估计以废渣形式产生的污染的产品数量也是可能的。

6.7.2.1 五氯酚(PCP)和五氯酚钠(PCP-Na)

五氯苯酚 (PCP) 和 五氯酚钠 (PCP-Na) 都是农药产品，被用作为木材、皮革、纺织品（含棉制品和毛制品）的防腐剂。PCP 是一种氯代烃杀虫剂和杀真菌剂，主要用于防治木材真菌霉变和钻木害虫。PCP 产品对植物是剧毒的，被用作为作物收割前的脱叶药剂和除草剂。含有 PCP 或 PCP-Na 的工业混合物以各种商品名上市销售。

至少 1980 年代末以前 PCP 的主要用途是木材防腐剂。在美国，95%-98% PCP 产品被直接或间接用于木材处理。在加拿大和德国，95%和 61%的 PCP 用作木材防腐剂。在德国，1983 年还有 13%PCP 用于纺织工业、5%用于皮革工业、6%用于矿物油工业以及 6%用于胶水工业 (WHO 1987)。

PCP-Na 主要以水溶液形式使用，被用作为杀真菌剂和杀菌药剂，主要用于以下方面：

- 木材防腐剂（杀真菌剂和防蓝药剂）；
- 工业纺织品浸渍（杀真菌剂）；
- 制革和造纸工业杀菌剂；
- 工业水处理剂，尤其是冷却水杀螺剂。有时用作为
- 消毒剂。

由于其高毒性，PCP 的使用在 30 多个国家受到不同程度的限制。

五氯苯酚中含有 0.1%的 PCDD/PCDF 以及 1%—5%的多氯苯氧基苯酚危险杂质。使用 PCP 处理过的产品暴露在阳光下以及在使用寿命结束时被不适当地燃烧时，也会释放出 PCDD/PCDF (EC1996)。

PCP 的工业生产方法主要有三种 (NATO/CCMS 1992a)：

- 最常用的方法是在有催化剂存在下，苯酚和氯气直接氯化法生产。反应生成的副产品有氢气、氯化氢和 PCDD/PCDF。
- 六氯苯用氢氧化钠水解法。PCDD/PCDF 作为无意生产的副产物生成。该工艺只有在德国使用。

在中国，PCP 是利用六氯代环己烷（HCH）热解法生产 (Wu 1999)。

生产 PCP-Na 的工艺路线有两种：

- (1) 六氯苯（HCB）用氢氧化钠水解法。1984 年以前德国使用该法生产，以后改用第 2 种方法以 PCP 为原料生产。
- (2) 用 PCP 溶解于氢氧化钠中，经过滤后，PCP-Na 溶液经浓缩后制得产品。

通常，PCP-Na 中 PCDD/PCDF 污染物要比 PCP 低，因为过滤过程去除了一些污染物。

取决于生产工艺和产品本身，PCP 和 PCP-Na 中 PCDD 与 PCDF 污染物浓度变化很大，从几 $\mu\text{g I-TEQ/kg}$ 到 $1\sim 2\text{ mg I-TEQ/kg}$ 。目前，许多国家已经禁止 PCP 和 PCP-Na 的使用。在欧盟国家，欧盟指令 91/173/EEC 规定，禁止 PCP 及其盐和酯类 PCDD/PCDF 浓度 $\geq 0.1\%$ （质量）上市销售和使用。但是以下四种情况被豁免，允许在工业设施中使用：

- (a) 用于木材防腐；
- (b) 用于纤维和高关税纺织品的浸渍；
- (c) 作为工业合成和/或加工的药剂；
- (d) 文化和历史遗产的就地（防腐）处理（须经有关成员国主管当局单独授权批准）。

在任何情况下，上述使用的或者作为制品成分的 PCP 中 Cl_6DD （六氯二苯并对二噁英）的总含量必须小于 4 ppm 。保留的主要用途是高压处理电话线杆、铁轨枕木和木制栅栏(见源类别 10, 第6.10节)。

一个国家 PCP 的进入渠道可能是进口该化学品本身或者是使用 PCP 处理过的产品，如木材（也作为家具）或者是纺织品和皮革。跟踪这些渠道是十分困难的。

通过工艺（1）或（2）生产 PCP 的默认排放因子为 $2,000,000\ \mu\text{g TEQ/t}$ ($2000\ \mu\text{g TEQ/kg}$)。中国的一套生产线给出的排放因子为 $800,000\ \mu\text{g TEQ/t}$ 。

PCP-Na 的默认排放因子为 $500\ \mu\text{g TEQ/t}$ 。注：Santl 等人（1994）在 1992 年测得法国 PCP-Na 样品中的浓度为 $3,400\ \mu\text{g TEQ/kg}$ 。

PCP 处理过的物品向大气中排放的 PCDD/PCDF 难于进行定量并可能受使用场地的特定因素影响。而燃烧处置含 PCP 物品可能排放较高浓度的 PCDD/PCDF，这里无法进行适当描述。但是，燃烧 PCP 污染的木材对排放因子的影响可以参见第6.3.4节，未经控制的燃烧过程也对高排放量有一定影响（见第6.6.2节）。

6.7.2.2 多氯联苯 (PCB)

多氯联苯被广泛用在电力设备（变压器、电容器）中作为密封剂以及无碳纸张中。1995 年以来全世界似乎已经停止生产 PCB，但是仍然有许多装有 PCB 的设备在使用中，含有 PCB 的材料和废物也仍在使用中或者等待处置。

PCB 商业生产方法是在氯化铁催化剂存在下，将联苯逐步氯化制备。取决于反应条件，氯化的程度在 21%~68% (w/w) 之间变化。产物总是各种同系物和异构体的混合物，需要采用过滤或精馏进行分离精制。一般，商业 PCB 含有的杂质主要是多氯代苯并呋喃 (PCDF) 数量在 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~ mg/kg 范围内，但不含有多氯代苯并-对-二噁英 (PCDD)。虽然 PCB 可能有 209 中同系物，但只有大约 130 种可能存在于商业混合物中 (EHC 1993, Fiedler 1998)。

PCB 生产过程中被 PCDF 污染。当受到热压力（高温）时，商业 PCB 中 PCDF 的浓度随之增加。注意：并没有 PCDD 生成。取决于氯化反应的程度，污染物的浓度从低到高 g I-TEQ/kg 量级。

据 UNEP 的调查，目前世界各国都没有 PCB 生产。因此，没有给出排放因子。

PCDF 的释放来自 PCB 的使用或者电力设备拆除的 PCB 的再生利用过程、贮存和处置活动。使用 PCB 的场地或装有 PCB 的设备储存、拆除和处置场地可能有局部污染并成为潜在的排放热点（见主要源类别 9、第 6.9.5 节，以及主要源类别 10、第 6.10.6 节）。

要估计 PCB 设备使用造成的 PCDF 排放，首先要编制国内 PCB 设备清单。清单的编制方法在 UNEP 编制的一本指南 (UNEP 2000) 中单独进行了讨论，本工具包不加以讨论。在使用过程中，PCB 设备可能发生泄漏，储存和维护不良的退役设备也会向空气、水和陆地释放 PCB 和 PCDF。PCB 设备在正常使用中可能通过挥发和流体损耗释放 PCB。美国已经对泄漏速率进行过总体估计。PCB 清单应当能够考虑工厂的特定条件下，改进对潜在泄漏率的估计。

设备泄漏的 PCB 可能蒸发（释放到大气中），或被收集到设备附近的适当容器中进行处置，或者可能释放到水体或陆地上。对于本清单的编制来说，提供了样品数据可以再通过判定和估计泄漏量来估计 PCDF 的排放率。PCB 和 PCDF 估计的泄漏率将取决于当地的特定情况（向空气、水体、陆地排放或处置/破坏）。

如果不适当进行处理，PCB 液体也可能进入废金属回收业。PCB 可以通过从被污染的废金属上蒸发、废金属加工中释放以及处置场地泄漏向环境中排放。这些释放途径的排放率尚未做出估计。

PCB 可以作为一项特性指标，特别是高氯代 PCB 在环境中表现出如同 2,3,7,8-PCDF 一样的特性（稳定性和迁移性）。

PCB 产品中 PCDF 的浓度依其氯含量可以分为以下几类，见表 59：

表 59: PCB 产品中 PCDF 的浓度

PCB 种类	新 PCB ($\mu\text{g TEQ/t}$)	使用过的 PCB ($\mu\text{g TEQ/t}$)
低氯代, 如: Clophen A30, Aroclor 1242	15,000	无数据, 但高于新 PCB 产品
中氯代, 如: Clophen A40, Aroclor 1248	70,000	
中氯代, 如: Clophen A50, Aroclor 1254	300,000	
高氯代, 如: Clophen A60, Aroclor 1260	1,500,000	

Annema 等 (1995) 利用美国的数据估计了 PCB 电容器和变压器的泄漏率 (见表 60) :

表 60: PCB 设备泄漏率统计

	泄漏率 (占安装设备台数的%)	年平均单台泄漏量	年平均总泄漏损耗率
变压器	2 %	30 kg	0.06 %
电容器	3 %	8 kg	1.6 %

由于各国没有新 PCB 生产, 因此在二噁英排放清单中也就没有新 PCB 产品的排放。但是, 现役设备中随 PCB 产品的排放的 PCDF 可以根据以上说明进行估算。释放还可能发生在退役 PCB 设备不适当处置活动中。这种情况下的释放依具体情况而异, 难于进行定量, 因此, 未能给出排放因子。由于 PCB 泄漏造成的 PCDF 排放取决于当地具体条件, 并且应根据危险废物或有毒化学品法规进行评价和管理。

6.7.2.3 2,4,5-三氯苯氧乙酸(2,4,5-T)、2,4,5-三氯苯酚和其他氯酚衍生物

已知被 PCDD 和 PCDF 污染的氯酚衍生物有:

- 2,4-滴=2,4-二氯苯氧乙酸和 2,4-滴丁酸=2,4-二氯苯氧丁酸
- 2,4-滴硫钠=2-(2,4-二氯苯氧)乙基硫酸钠
- DMPA=0-(2,4-二氯苯基) 0-甲基异丙基硫逐磷酸酯
- 2,4,5-涕=三氯苯氧乙酸
- 2,4,5-涕丙酸=2-(2,4,5-三氯苯氧)丙酸
- 抑草蓬=2,2-二氯丙酸 2-(2,4,5-三氯苯氧基)乙酯
- 皮蝇磷= 0,0-二甲基-0-(2,4,5-三氯苯基) 硫逐磷酸酯。

2,4,5-涕是一种除草剂, 主要用作为落叶剂。2,4,5-涕和 2,4-滴 (50:50) 的丁酯混合物 (称为橙氏剂) 在越南战争期间曾被大量喷洒在越南国土上。目前只有几处 2,4,5-涕生产场地。据发现, 2,4,5-涕含有高浓度 2,4,7,8-四氯苯并二噁英的污染物, 但没有鉴别出其他 PCDD 或 PCDF 同系物。德国一种 2,4,5-涕产品报告的最高浓度达 7,000 ng I-TEQ/kg (以 2,3,7,8-Cl₄DD 形式存在)。2,4,5-三氯苯酚主要用作为生产 2,4,5-涕和六氯苯的中间体。曾一度测定过其污染物浓度为 680,000 ng I-TEQ/kg。

2,4,5-涕是 2,4,5-三氯苯酚的最重要衍生物。工业上是在碱性条件下将 2,4,5-三氯苯酚与氯乙酸反应, 随后添加硫酸制备的。其可以与各种醇类或胺类发生反应生产 2,4,5-

涕的酯类和胺盐。虽然没有太多的 2,4,5-涕生产厂家，但是却有很多公司上市销售 400 多种含有 2,4,5-涕的农药制剂 (Esposito *et al.* 1980)。

在原来生产和储存 2,4,5-涕的场地也可能存在土壤污染的热点问题。

2,4,5-涕 (原药) 的排放因子为: 7,000 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。

2,4,5-三氯苯酚的排放因子为: 700 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。

2,4-滴丙酸的排放因子为: 1,000 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。

2,4-滴的排放因子为: 700 $\mu\text{g TEQ/t}$ (US-EPA 1998a, p 8-74)。污染物浓度可能变化很大: 美国产品随机采样污染物浓度为 3 $\mu\text{g TEQ/t}$, 而亚洲和俄罗斯产品污染物浓度则为大约 200 $\mu\text{g TEQ/kg}$ (US-EPA 1998a, p 8-77)。这些产品中 PCDD/PCDF 的最终转归取决于它们的使用并受当地使用条件控制。

6.7.2.4 四氯苯醌

2,3,5,6-四氯-2,5-环己二烯-1,4-二酮 (四氯苯醌, 也称为对氯苯醌) 是生产二噁 嗪类染料 (用于棉织品、皮革和合成纤维染色) 以及其他化学品 (如种子处理剂和杀真菌剂) 的前体。颜料的合成是通过四氯苯醌 (或其他卤代苯醌) 与芳香胺类反应生成二芳基氨基氯醌以及在芳基氯或硫酸存在下, 在高沸点溶剂, 如邻二氯苯中氧化环化制备的。取决于生产工艺, 对氯苯醌可能含有高浓度的 PCDD/PCDF。

已知的两种生产工艺为:

- (1) 赫斯特公司苯酚氯化法老工艺 (1990 年以前德国一直使用)。采用该工艺生产的对氯苯醌产品中含有几百 $\mu\text{g I-TEQ/kg}$ 的 PCDD/PCDF (大部分是 PCDF)。邻氯苯醌中污染物含量要低得多 (大约 60 $\mu\text{g I-TEQ/kg}$)。
- (2) Rhône-Poulenc Chimie 公司开发的目前仍在使用的对苯二酚 (用氯化氢) 氯化法。一家德国公司用该法生产的对氯苯醌产品要清洁得多 (7 $\mu\text{g I-TEQ/kg}$); 日本 Tokoyama Soda 公司也获得了相同质量的产品。

在美国, 1937-1977 年间对氯苯醌被用作为杀真菌剂和种子涂敷药剂。1977 年以后对氯苯醌的农业应用已被禁止。在欧洲, 对氯苯醌不得用作杀真菌剂或者种子保护剂。在非洲, 至少 1984 年以前四氯苯醌一直用作杀真菌剂和种子涂敷药剂。

1989 年以前每年生产的 400t 四氯苯醌产品中, 有 300t 被加工成颜料, 100t 被加工成染料。1990 年, 德国 Hoechst AG 公司最后一年生产了 300t 产品。1989 年以前该公司每年有 150-200t 四氯苯醌产品出口, 并从印度进口 50-100t 产品。据说, 1990 年代中期以前该公司在印度的生产装置采用同一生产工艺 (BUA 1992)。以后德国的进口量估计大约在 50-100t/a。1990 年以来, 西欧惟一的很可能也是世界上最大的四氯苯醌生产厂家是法国的 Rhône-Poulenc Chimie 化学公司。印度也还有小规模的生产厂家, 可能仍然使用传统的苯酚氯化法生产工艺。在东欧国家和俄罗斯四氯苯醌生产情况未见文献报道。但是, 据说俄罗斯联邦有四氯苯醌生产和进口。美国国内没有四氯苯醌生产 (BUA 1992)。

使用四氯苯醌生产的终产品，如染料和颜料中的 PCDD/PCDF 污染物最后将终结在废弃聚合物/塑料、纺织品和包装材料（纸、锡罐等）中，作为城市固体废物进行处置或者返回到生产过程回收利用。在纸张再生和纺织品染色过程中，PCDD/PCDF 将进入水中或污泥中。

最重要的二噁嗪类颜料产品 C.I. 颜料紫 23（德国赫斯特公司产品）用于生产天然漆、聚合物和印刷油墨。C.I. 颜料紫 37（瑞士汽巴嘉基公司产品）也有同样的用途。

通过老式赫斯特法（苯酚氯化法）生产对氯苯醌的排放因子为 400,000 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。邻氯苯醌的排放因子是 60,000 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。该工艺生产出的四氯苯醌染料产品中可能含有 1,200 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。

采用对苯二酚法生产对氯苯醌的排放因子为 100 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。

使用老式工艺（苯酚氯化法）生产的二噁嗪类染料和颜料产品中 PCDD/PCDF 浓度分别为 20,000- 57,000 $\mu\text{g TEQ/t}$ （例如，CI 蓝 106 产品）和 1,000~19,000 $\mu\text{g TEQ/t}$ （例如，CI 紫 23 产品）(Williams 1992)。在美国，四氯苯醌产品中污染物浓度在 263,000 $\mu\text{g TEQ/t}$ 至 3,065,000 $\mu\text{g TEQ/t}$ 之间。吡啶紫(染料-颜料)产品中污染物含量为 211,000 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。

由于缺少可靠的分析数据，未能提供向环境中排放 PCDD/PCDF 的定量数据。向水体排放污染物预计来自其下游产业，如染料生产、液浴纺织品印染和纸浆再生回收 (BUA 1992)。据报道，采用赫斯特法生产四氯苯醌，每 t 产品产生 20 m^3 废水，但是废水中 PCDD/PCDF 浓度未见报道。二噁嗪类颜料的合成采用闭路系统，正常情况下没有废水排放。PCDD/PCDF 污染物可以溶解在溶剂，例如二氯苯中并富积在蒸馏残液中。应当注意这些固态残渣的环境转归（例如，填埋处置或焚烧处理）。

而且，染料生产使用的活性炭中可能含有 PCDD/PCDF（在德国，危险废物的焚烧需要使用回转窑炉）(BUA 1992)。

6.7.2.5 草枯醚 (2,4,6-三氯苯基 1-4' -硝基苯醚(CNP))

在日本，草枯醚 (CNP)或氯硝酚在水稻田被广泛作为五氯苯酚的替代品施用。据发现，草枯醚含有高浓度 PCDD 和 PCDF。特别是 1970 年代和 1980 年代初生产的草枯醚产品中污染物含量在 240~540 $\mu\text{g TEQ/kg}$ 范围内。后来生产的产品中污染物浓度较低，在 400 ng TEQ/kg 左右 (Masunaga 等, 2001)。关于该产品合成工艺以及造成近年来产品中污染物浓度降低的原因未见文献报道。

采用传统工艺和新工艺生产草枯醚的排放因子分别为 300,000 $\mu\text{g TEQ/t}$ 和 400 $\mu\text{g TEQ/t}$ 。

6.7.2.6 氯苯类

PCDD/PCDF 的生成只涉及到目前已经不再使用的特定工艺生产三氯苯的过程 (来源: EURO CHLOR)。工业上采用在 Lewis 酸性催化剂，如 FeCl_3 存在下，苯液相直

接氯化法或者在氧气存在下，苯和氯化氢氧氯化法生产一氯苯和二氯苯 (NATO/CCMS 1990, EHC 1991)。1,4-二氯苯 (对二氯苯)用于生产卫生球，还用作为垃圾、卫生间除臭剂以及防治水果蛀虫和蚂蚁杀虫剂。也用于烟草种床蓝霉菌控制、桃树蛀虫以及皮革和纤维霉菌控制 (HSDB 2004)。

虽然上述反应机理生成 PCDD/PCDF 并不显著，但是在常用的碱性精制过程中却很可能生成 PCDD/PCDF。

在 1980 年代进行的 PCDD/PCDF 初期分析未能分析出 2,3,7,8-取代的同系物，而在 1990 年代 NAT/CCMS 的报告中仅提供了同系物数据，未能确定排放因子。最近的一份关于氯苯的检测报告中说，发现有 TEQ 级的 PCDD/PCDF (Liu et al. 2004;表 61)。在生产二氯苯（邻二氯苯和对二氯苯）和三氯苯（1,2,4-三氯苯）生产过程中采集了六个样品。样品中 S4、S5 和 S6 是从中国的一个生产厂家（扬州农药厂，即 Yanzh Pesticide Co., Ltd.）在 FeCl₃ 催化剂存在下用苯氯化法合成氯苯的精制产品采集的。

表 61：氯苯中 PCDD/PCDF 的浓度(Liu et al. 2004)

样本	注释	PCDD/PCDF (ng WHO-TEQ/kg)
S1	中间体：蒸馏分离一氯苯之后二氯苯的混合物	620
S2	中间体：二氯苯和三氯苯的混合物	1,850
S3	精制 S6 后剩余残渣	3,370
S4	对二氯苯：蒸馏和结晶后 (98.1%)	39
S5	邻二氯苯：蒸馏和结晶后	ND
S6	精制的 1,2,4-三氯苯	ND

根据以上分析结果，可以推导出缺省的排放因子（见表 62）。应当注意的是残渣中污染物的排放因子与二氯苯和三氯苯生产中产生的残渣数量有关。可以看出，大部分 PCDD/PCDF 残留在蒸馏后重组分中（样品 S3）。只有这些蒸馏残渣离开生产工艺送去处置时，才应当估计其环境释放量。如果残渣作为原材料回用于其他合成工艺，这些 PCDD/PCDF 的浓度不应反映在国家 PCDD/PCDF 排放清单中。

表 62：氯苯中 PCDD/PCDF 的排放因子

分类	排放因子 - $\mu\text{g TEQ/t}$ (产品或残渣)				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 对二氯苯 (<i>p</i> -DCB)	ND	NA	NA	39	ND
2. 邻二氯苯 (<i>o</i> -DCB)	ND	NA	NA	0	ND
3. 1,2,4-三氯苯 (124-TCB)	ND	NA	NA	0	3,000

6.7.2.7 氯气生产

氯气是采用电解食盐水生产的，拌生的主要产品有烧碱（氢氧化钠）和氢气。因此，本节所述内容也针对氯碱生产厂家。目前有三种主要生产工艺：汞法、隔膜法和离子膜法。PCDF 可以在氯气电解槽中生成，PCDD 浓度很低。

PCDD 和 PCDF 的生成与使用石墨阳极有关。早期，隔膜电解槽和汞电解槽都使用石墨作阳极。由于现代技术离子膜法的出现，离子膜法烧碱工厂已不再使用石墨做阳极。在 1970 年代初期，许多工业化国家淘汰了石墨阳极法生产工艺，但是石墨阳极法生产的老工艺仍然是 PCDD/PCDF 的一个重要来源。由于该工艺生产成本低、易于操作，在烧碱产量居世界第二位的中国仍在使用的石墨电极工艺生产(Wu 2000)。历史上该法的生产曾导致过热点问题（见第6.10.2节—氯气生产场地）。有限数据表明，使用钛阳极时也可能生成 PCDF。有机碳来源可能是该工艺使用的橡胶密封圈。

在 UNEP 编制的 BAT/BEP 技术导则（初稿）中注释说，石墨电极的使用并不构成 BAT 技术 (SC BAT/BEP 2004)。现代工厂应当使用涂覆金属钛的电极 (BREF 2001c)。

据文献报道，商业混合物 Aroclor 1268 曾被用来润滑电极(Kannan *et al.* 1997)。这种工艺废物的处置造成了严重的环境污染。

国家 PCDD 清单应当包括使用石墨作阳极的氯气生产厂残渣中 PCDD/PCDF 排放情况。对这种残渣可以提供排放因子。虽然电极污泥的处置也有污染，但是其他释放媒介可以忽略不计。例如，德国一家使用石墨电极的前氯碱厂的倾倒场地证明，PCDD/PCDF 浓度达 319 $\mu\text{g I-TEQ/kg}$ (She and Hagenmaier 1994)。在中国的（电解池）沉降底泥中发现污染物浓度达到 420 $\mu\text{g I-TEQ/kg}$ （干重）(Xu *et al.* 2000)。应当注意的是，表 63 给出了两个排放因子，一个是根据产生的污泥（=残渣）的数量，而另一个是基于生产每吨氯碱的数量。生产每公斤氯气没有给出排放因子（表 63）。

表 63：使用石墨电极生产氯气的排放因子

分类	排放因子 - $\mu\text{g TEQ/kg}$				
	大气	水	土地	产品	残渣
使用石墨电极生产氯气/烧碱	NA	NA	NA	NA	20 $\mu\text{g TEQ/kg}$ 污泥
					1,000 $\mu\text{g TEQ/t}$ 氯碱

6.7.2.7.1 向大气的排放

本工艺被认为不会向空气中排放 PCDD/PCDF。

6.7.2.7.2 向水的排放

向水体排放 PCDD/PCDF 取决于采用的废水处理方法。PCDD/PCDF 可能牢固附着在颗粒物上，其去除效率可能对向水体排放有影响。未给出排放因子。应当收集废水来源、数量和处理方法的信息。

6.7.2.7.3 向产品的排放

氯气中不含有 PCDD/PCDF，因此，排放因子为零。

6.7.2.7.4 向残渣的排放

大部分 PCDD/PCDF 污染物存在于污泥（残渣）中。德国（Hagenmaier and She 1994）、瑞典（Rappe *et al.*, 1991）和中国（Xu *et al.*, 2000; Wu 2000）提供了数据。石墨电极污泥中污染物浓度分别如下：德国样品中浓度达到 3,985 $\mu\text{g I-TEQ/kg}$ 、瑞典三个样品中浓度达 13~28 $\mu\text{g N-TEQ/kg}$ （Rappe 等, 1991）以及中国一个样品中浓度达 21.65 $\mu\text{g I-TEQ/kg}$ （Xu *et al.*, 2000）。对于中国二噁英清单的编制，假定生产每吨烧碱平均产生 50 kg 石墨污泥，建议的排放因子为 1,000 $\mu\text{g TEQ/t}$ 烧碱。

6.7.2.8 二氯化乙烯或 1,2-二氯乙烷(EDC)

EDC 是生产 PVC 的重要中间体。在美国，生产的 90%以上 EDC 用于生产氯乙烯单体（VCM）。大部分 PVC 通过 EDC 脱氯化反应（裂化）制备。

EDC 生产有两种方法：

- a) 在催化剂（氯化铁、氯化铝、氯化铜和氯化铈）存在下，乙烯和氯气直接氯化。该工艺转化率高。一般直接氯化是在液相反应器中进行，反应温度 50~70°C，压力大约 400~500kPa。反应生成的氯化氢返回氧氯化过程回用。
- b) 在有催化剂存在下，乙烯与氯化氢和空气或者氧气在固定床反应器或流化床反应器中进行氧氯化反应制备。反应温度不超过 325°C，因为过高温会导致副产物（主要是氯代碳一和碳二化合物）的生成量增加。EDC 的净化通常首先用水骤冷，然后进行碱洗。冷却水返回生产工艺或者经蒸汽气提后排放（见排放水的排放因子）。

VCM 生产

氯乙烯单体（VCM）是将 EDC 进行热脱氯反应制备。裂化炉通常在大约 2000 kPa 压力，温度 450~650°C 下运转。未反应的 EDC 返回到生产工艺回用。VCM (沸点: -13 °C) 与副产物通过蒸馏进行分离。高沸物中可能含有 PCDD/PCDF。这些高沸物一般通过热分解处置，有时候，对分解过程中产生的氯化氢进行回收利用。

PVC 生产

PVC 树脂生产有以下几种聚合工艺：

- 悬浮法；
- 乳液法；
- 本体法，以及
- 溶液法。

在 EDC/VCM/PVC 工业生产中，产生 PCDD/PCDF 的最主要步骤是乙烯氧氯化生产 EDC 的过程。VCM 的高温分解过程由于氧浓度低不可能生成 PCDD/PCDF。在 PVC 聚合过程中也不存在生成 PCDD/PCDF 的化学条件。

可能含有 PCDD/PCDF 的工艺流包括任何燃烧烟气流，如液体燃烧、液/气或排气燃烧室产生的烟气。此外，有些 PCDD/PCDF 可能滞留在催化剂载体上。载体上污染物的排放因生产工艺而异。

流化床的催化反应伴随催化剂的颗粒分布进行。细小催化剂颗粒物可能夹带在产物蒸气中随冷却水冲洗出。因此，流化床系统的催化剂颗粒一般以固体形式在废水净化中被分离出。固定床催化剂大约每年更换一次。固定床催化剂废弃时，直接成为废物。

美国 EPA 的 TRI 报告中提供了某些工厂的 PCDD/PCDF 排放数据。根据美国的法规规定，生产、加工或使用某些有毒物质的 TRI 设施，如果它们超过规定的阈值需要向 EPA 报告其向大气、水体和陆地排放污染物的情况。TRI 报告制度还要求这些设施经营者报告其污染预防和再生利用活动的的数据。美国 EPA 每年汇编 TRI 数据，编制出年度报告并通过因特网向公众散发 (<http://trifacts.org/>)。1999 年 10 月 EPA 将 PCDD/PCDF 增加到 TRI 报告清单中，从 2000 年起开始执行报告要求。关于 PCDD/PCDF 排放数据可以从以下网址获取 (http://www.trifacts.org/dioxin_data/index.html) (Carroll 2004)。

EDC/VCM 和 PVC 工业排放因子如表 64 所示。对老式工艺和现代工艺中列出了三个排放因子。仅生产 PVC 的工厂单独划为一类（分类 3）。由表可见，采用老式工艺技术的设施，目前对空气和废渣都没有排放因子数据。

表 64：EDC/VCM/PVC 工业的排放因子

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ 产品			
	大气	水	产品	残渣 [1]
1. 老式工艺：EDC/VCM/PVC	ND	1	ND	ND
2. 现代工厂：EDC/VCM 和 EDC/VCM/PVC	0.4 [2]	0.5 [2]	0.03	10
3. 现代工厂：仅生产 PVC（排气焚烧）	0.0003 [3]	0.03	0.1 [3]	0.02

[1] 包括废催化剂和废水处理污泥；

[2] 生产每吨 EDC；

[3] 生产每吨 PVC 产品。

6.7.2.8.1 向大气的排放

这些工艺向空气中排放 PCDD/PCDF 污染物主要来自焚烧过程。焚烧用来处理生产中各类焚烧炉，如热氧化器、回转窑、液体注入式焚烧炉以及流化床焚烧炉的排气。由于排气中含有氯化氢，估计焚烧炉至少都配置有冷却系统和碱洗系统以中和氯

化氢气体。

美国 EPA 对 EDC/VCM 和 PVC 生产厂家的 22 台焚烧炉进行了调查评估 (US EPA 2000, Vinyl Institute 1998)。只生产 PVC 的工厂焚烧炉排气中 PCDD/PCDF 污染物排放是最低的 (注: 没有液体废物排放)。烟气和液体/烟气燃烧的排放因子变化很大, 对同样焚烧炉排放因子数量级分成四级。本工具包基于生产 EDC 采用平均值分别给出了计算烟气燃烧以及液体与烟气燃烧的排放因子 (见表 64)

表 64 中的数据是根据美国工业的 EDC 或 PVC 生产数据。2002 年美国 EPA 公布的 22 个设施向大气中排放 PCDD/PCDF 的 TRI 数据换算成排放因子在 0~3 $\mu\text{g TEQ/t EDC}$ 之间, 平均值为 0.4 $\mu\text{g TEQ/t EDC}$ (US-EPA 2004, Carroll 2004, Dyke *et al.* 2004)。只生产 PVC 工厂的排放因子数据获自 USEPA 2000, Vinyl Institute 1998 等资料。

一种替代排放因子的方法是根据焚烧炉加入的废物数量进行估算。在此情况中, 在 EDC/VCM 联合工厂的烟气和废液/烟气焚烧炉的排放情况表明, 污染物排放量在 1.3~14 $\mu\text{g TEQ/t}$ 废物之间变化。

由于焚烧炉的设计与操作是非常关键的, 建议对焚烧的废物数量进行估计, 并按照危险废物焚烧进行处理 (见第 6.1.2.1 节)。

6.7.2.8.2 向水的排放

EDC/VCM 和 PVC 生产中使用大量工艺水, 其使用后离开工厂或者返回生产工艺循环利用。不能循环利用的工艺水未经处理就直接排放或者排入废水处理系统。一般需要减少 BOD (生物耗氧量)、TSS 以及调整 pH 值以符合进水水质指标要求。

在美国现代 PVC 生产设施排放废水中的 PCDD/PCDF 浓度接近检测极限, 总平均浓度为 0.88 pg I-TEQ/L (ND=0) 和 4.7 pg I-TEQ/L (ND= $\frac{1}{2}$ 检测极限)。从现代 PVC 工厂废水推导出排放因子为 0.03 $\mu\text{g TEQ/t PVC}$ (US EPA 2000, Vinyl Institute 1998)。

生产 EDC/VCM 工厂所有样品可定量的平均浓度为 0.42 pg TEQ/L (ND=0) 和 4.4 pg TEQ/L (ND= $\frac{1}{2}$ 检测极限) (US EPA 2000, Vinyl Institute 1998)。EDC/VCM 生产厂和 EDC/VCM/PVC 生产厂的排放因子为 0 g TEQ/t 到 2.5 $\mu\text{g TEQ/t}$ 产品。对于本工具包来说, 建议选择 0.5 $\mu\text{g TEQ/t EDC}$ 作为 EDC/VCM 现代工厂废水缺省的排放因子 (US-EPA 2004, Carroll 2004, Dyke *et al.* 2004)。

对于生产 EDC/VCM 和生产 EDC/VCM/PVC 的工厂, 假定随废水排入环境的 PCDD/PCDF 数量取决于废水处理系统的效率, 尤其是其去除废催化剂固体物的效率, 而不是取决于处理工艺。

对于传统的和控制不善的工艺系统, PCDD/PCDF 的生成量可能较高, 由于废水处理系统不良, 排入水体的 PCDD/PCDF 量也高。但是, 目前不能给出排放因子。

6.7.2.8.3 向产品的排放

PVC 产品中 PCDD/PCDF 浓度很低, 大多数样品中检测不出 PCDD/PCDF。对于

本工具包来说，建议使用总平均浓度为 0.3 ng I-TEQ/kg。在 EDC 产品中只有一个样品可以检测出浓度为 0.03 ng I-TEQ/kg (ND=0)。由于缺少可信的样品，不能给出老式 PVC 和 EDC 工艺生产的产品的排放因子。

6.7.2.8.4 向残渣的排放

主要有关废渣有：EDC 精制产生的蒸馏釜釜重组分、固定床反应器废催化剂以及废水处理污泥。每种废渣可以使用几种方法处置，处置的方法影响向环境中释放。

对于联合生产 EDC/VCM 的工厂，废水处理产生的污泥中 PCDD/PCDF 浓度范围在 100~5,900 μg I-TEQ/t 产品 (VI 1998)。使用固定床反应器的生产场地的污泥中 PCDD/PCDF 浓度要低一些，但是它们产生废弃催化剂（而在流化床工艺中，污染物随水排放，并被收集在废水处理污泥中）。总平均排放因子大约为 2 μg I-TEQ/t (EDC 生产)。对于采用固定床工艺的工厂，估计大部分 PCDD/PCDF 可能滞留在废催化剂上。

仅生产 PVC 的工厂的废水处理污泥的排放因子为 0.02 μg TEQ/t PVC。在生产 EDC 以及联合生产 EDC/PVC 的工厂，随固体排放物（包括废催化剂和废水处理污泥）的排放因子大约为 2.0 μg TEQ/t 产品 (US-EPA 2000, Vinyl Institute 1998)。

有些废渣，如 EDC 蒸馏塔釜底物中 PCDD/PCDF 的浓度可能很高。例如，Stringer 等 (1995) 报道，PVC 生产中废物的 PCDD/PCDF 浓度高达 3,000~5,000,000 ng TEQ/kg。显然，这些废物流中 PCDD/PCDF 的潜在排放量取决于物料处理处置的方式。可能的话，应当估计废渣的产生量。在许多情况下，这些废渣被就地或通过商业危险废物焚烧炉进行焚烧。如何估计这种活动的释放量可参见第 6.1.2.1 节“危险废物焚烧”。有时候，废渣采用地下贮存处置 (Dyke *et al.*, 1997) 或者用作生产溶剂的原料。

如果废渣采取倾倒法进行处置或用作为其他工艺的原材料，应当加以注意。英国的数据表明，卤代有机废物含有 PCDD/PCDF 为 100 μg I-TEQ/t 产品 (以每 t EDC 产品计)。这一系数可以用来初步估计这些废物流中 PCDD/PCDF 的数量——必须鉴别废物的转归。

6.7.2.9 氯代脂肪族化合物

许多氯代脂肪族化合物的生产工艺都不产生或产生很少的 PCDD/PCDF (最近对全氯乙烯测定的结果显示浓度低于检测极限)。但是，如果工艺废渣，如 EDC 生产废渣或其他混合废渣被用作为原料时，就可能生成和排放出 PCDD/PCDF。

在英国，EDC 生产的废渣曾被加料到氧氯化反应器中用来生产全氯乙烯和三氯乙烯（溶剂）。该过程产生的废渣中生成有大量的 PCDD/PCDF（生产 130000t 三氯乙烯和全氯乙烯产品，废渣中产生 350~630 g TEQPCDD/PCDF，大约平均为 4,000 μg I-TEQ/t 产品 (Dyke *et al.* 1997)。这些废渣的处理处置方式决定着向环境中的排放量。当化工生产废渣被回用于生产工艺过程，如氧氯化过程时，PCDD/PCDF 将在氧氯化过程产生的废渣中显现出来。

6.7.2.10 无机氯化物

在合成无机氯化物时，氯被保留在最终产品中（如，NaOCl, ClO₂, FeCl₃, AlCl₃, ZnCl₂等）或者仅在工艺过程中被使用（如 TiO₂, Si）（SC BAT/BEP 2004）。无水氯化镁（MgCl₂）的生产过程（一种生产金属镁的中间体）被列为第6.2.9节的主要PCDD/PCDF来源的第2类。其他工艺源包括生产中使用氯的二氧化钛(TiO₂)的生产。

二氧化钛有两种生产工艺：氯化法和硫酸法。硫酸法生产由于比氯化法产生的废物要多得多，因而应用不多。氯化法由于相对紧凑、工艺原料可回收利用、产品质量优良以及废物产生量少，在过去30多年中被各国广泛采用。TiO₂是将金红石或钛铁矿在高温下进行氯化反应制备的。氯化反应生成四氯化钛(TiCl₄)（一种稳定的可蒸馏的液体）。TiCl₄经提纯和用氧气氧化，释放出的氯气返回生产工艺回用。最佳操作温度是600°C以上(SC BAT/BEP 2004)。

在有焦炭、氯、金属存在和高温下，可能类似于氧氯化过程会导致生成PCDD/PCDF。生成的PCDD/PCDF被分散在固体废渣（含有残留矿石）中。

6.7.2.11 小结

在化工生产过程产生PCDD/PCDF的最关键过程是生产1,2-二氯乙烷（EDC）的氧氯化过程。该过程通常是有机氯化物生产的一个步骤。

有时候可能还有一些独立的操作工序，将HCl循环回用生产氯气。但是，这种回收方法要比采用电解KCl和NaCl或食盐生产氯气要昂贵得多。如果判定确有这种生产操作工序，则需要根据具体情况，评估可能生成和排放PCDD/PCDF情况。

化学工业中最关键的过程是乙烯氧氯化生产EDC的过程。下游的任何含氯化学产品或不含氯化学产品的生产链通常没有重要的PCDD/PCDF排放。

1995年欧洲乙烯生产厂商理事会(ECVM)制定了自愿的排放物目标160，作为促进环境绩效的手段。ECVM规章中基于最佳可用技术（BAT）提出了二噁英排放导则。对于向大气中排放的烟气，ECVM导则中设定二噁英类排放限值为0.1 ng I-TEQ/Nm³（根据欧洲标准状况下：11% O₂, 273.15 K 或 0°C, 101.3 kPa）以及废水排放限值为：1μg I-TEQ/t EDC。这些限值可以用来粗略估算现代EDC/VCM工厂的PCDD/PCDF排放量。

6.7.3 石油工业

原油是大量的碳氢化合物和少量杂质的混合物。原油的组成根据其来源的不同变化很大。石油精炼是一个由很多操作组成的一个复杂的系统，而精炼厂所采用的工艺是由其需要提炼的原油的性质以及希望得到的产物决定的。

在石油精炼行业，到目前为止仅报道了一个可能的PCDD/PCDF排放源：即在将大分子的烃类化合物催化裂化成为较小的、分子量较小的化合物过程中使用的催化剂

的再生过程 (Beard *et al.* 1993)。

催化重整过程的原料通常是低辛烷值的石油脑。催化加氢重组使用的是以铂为载体的催化剂。这通常是一个连续的过程失活的催化剂不断地从反应器底部被移除并被送至再生器，催化剂中的碳同热空气/蒸汽条件下燃烧。会向其中加入痕量的助催化剂，通常是有机氯，例如三氯或者全氯乙烯，以保持催化剂活性。再生的催化剂除湿后被回送至一级重整反应床。在循环或是半再生单元，催化剂再生是间断进行的并且会产生排放。在这一过程中，检测到 PCDD/PCDF。

PCDD/PCDF 可能向空气排放或者会被洗涤系统捕获而转移到污水中。最终的排放主要取决于污染控制和残渣处理方式。由于缺乏数据，因此无法给出排放因子。对于本子类别，迫切需要实际检测数据。

目前，在工具包中，只能对石油工业尾气焚烧产生的 PCDD/PCDF 进行量化。这里将使用第6.3.3节“[填埋气和沼气焚烧](#)”。表 65 中对大气的排放因子是以每 TJ 和每立方米为单位的。

表 65：废气焚烧的排放因子

分类	排放因子 - $\mu\text{g TEQ/TJ}$ (燃烧的气体) 大气	排放因子 - $\mu\text{g TEQ/m}^3$ (燃烧的气体) 大气
尾气燃烧	8	0.0003

6.7.3.1 向大气的排放

目前，只能使用填埋气和沼气焚烧的排放因子来评估尾气燃烧的排放。目前无法量化催化剂再生过程产生的排放。

6.7.3.2 向水的排放

催化重整过程中产生的废水量大约为 190kg/t 进料。废水中含有高浓度的油、悬浮固体。如果排放这类废水，那么可能造成 PCDD/PCDF 向水的排放。然而，目前没有可用的数据。如果有废水排放，那么应该给予注明。

6.7.3.3 向残渣的排放

失活的催化剂细粒子可能来自细粒子去除装置。对于一个年产量为 500 万吨的精炼厂，失活催化剂每年的产生量大约在 20~25 吨左右。通常失活催化剂会被送回去循环再生。

污水处理过程会产生污泥。目前还没有相关的 PCDD/PCDF 浓度；只是检测到有芘以及 mg/kg 量级的苯并(a)芘 (BREF 2000b)。

6.7.4 纺织品生产

纺织工业是由很多不同的生产企业组成的，它们生产或者处理着纺织品相关的产品，包括纤维、纱线、以及经过深加工成为最终商品的织物。这些企业的规模从小型的没有任何控制的¹家庭作坊式的企业到大型的、复杂的、工业化运作、并有全面的²污控设施的企业。将原纤维转化为最终的产品是一个复杂的过程；因此，大部分的纺织厂都是专于一个方面（US-EPA 1997b）。纺织工业目前已经被确认为一个潜在的PCDD/PCDF排放源：

- 例如受 PCDD/PCDF 污染的五氯酚之类的农药，可能通过原料，例如：施用了 PCP 的棉花，进入到纺织厂；
- 以氯酞为基础的燃料可能用于纺织品染色；
- 在整染工序中可能使用受 PCDD/PCDF 污染的氯代化学品，在碱性介质中的水洗处理是整染工艺的一个组成部分；并且
- 会向环境排放大量的污水。

机织和针织织物在成为最终商品前，需要经过几道耗水量较大的湿整理工序（也被称作整理），例如：裁剪、染色、印花、和整理。天然纤维相比人造纤维需要更多的处理工序。这些工序会产生大量的废水，含有大量需要处理的污染物。这个过程还需要大量的能量来加热或者冷却化学溶液槽以及干燥织物和纱线。

缝纫要求：

- 退浆（在编制前去除浆料），
- 煮练（一个通过洗涤的方式去除纤维、纱线、织物中杂质的清洗过程。煮练通常使用碱性溶液），
- 漂白（最常用的漂白剂包括过氧化氢、次氯酸钠、亚氯酸钠、和二氧化硫气体。过氧化氢是棉纺和混纺织物最常用的漂白剂），
- 烧毛（去除纤维、纱线、织物等表面不需要的有色绒毛）
- 丝光（通过 15~20%的苛性钠溶液以企借助化学或者物理方法来改善织物性能）。

染色是使用在生产的各个工段，用来给纺织品增加色泽并为产品增值的过程。纺织工业的燃料大部分是人工合成的。整理过程包括化学或者机械处理。

废水是纺织工业产生的最大的废物流。大量的废物包括来自于准备过程的洗涤用水，以及准备过程的连续印染，碱性废水，还有含有大量盐、酸、或碱的批次印染废水。

全世界每年染料的产量大约在 635,000 公吨，大约有 10~15%左右的染料以污水的形式从染色过程中被排除。然而，废水中的染料可以化学地吸附在织物纤维上。一个美国大型的、集中化的染色设备每天的污水产生量大约在 380~750 万升（100~200 万加仑每天）。分散染料染色的染色和清洗工序大约每生产一吨产品产生 100~140L 污水（12~17 加仑污水每磅产品）。活性染色和直接染色中类似的过程废水产量更高，大约每吨产品为 125~170L 废水（15~20 加仑每磅产品）（US-EPA 1997b）。

基于德国 16 个样本的分析结果，在整理过程中，PCDD/PCDF 浓度不会显著增加：在整理过的织物中 PCDD/PCDF 的平均浓度在 $0.21 \pm 0.10 \text{ ng I-TEQ/kg}$ ，中值为 0.20 ng I-TEQ/kg (Horstmann 1994)。这个结论可以通过到达汉堡港的未经处理的织物以及预处理织物的随机采样分析来验证，其中 PCDD/PCDF 的含量在 $0.03 \sim 0.2 \text{ ng I-TEQ/kg}$ (Hutzinger *et al.* 1995, FHH 1995)。

最终产品中 PCDD/PCDF 的排放源可以归结为：

- 使用氯代化学品，例如：PCP，来保护原料（棉、羊毛、或其它纤维、皮革等）
- 使用含有二噁英的染料
- 在最终整理过程中形成 PCDD/PCDF

尽管有很多关于纺织最终产品中 PCDD/PCDF 浓度的数据，但是没有残渣和污水中的相关数据。因此，只能对最终产品给出上限和下限的排放因子。

表 66：纺织工业的排放因子

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ (纺织品)				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 上限	NA	ND	NA	100	ND
2. 下限	NA	ND	NA	0.1	ND

6.7.4.1 向大气的排放

没有任何证据表明纺织厂会向大气排放 PCDD/PCDF，因此没有给出排放因子。蒸汽以及电力生产所造成的排放应该归于第6.3节的考虑范畴。

6.7.4.2 向水的排放

没有可用的数据也没有给出排放因子。当对德国的整理工序进行调查时，没有发现可定量的浓度。

向水的排放将取决于原料和工序中使用的化学药剂，以及对于原料使用的化学药剂，此外污水处理方式也会对此产生影响。有证据表明当使用大量化学药剂并且排放监控较差的情况下会造成潜在的排放。

6.7.4.3 向产品的排放

没有证据表明纤维、羊毛或者纺织品受到了二噁英的污染：检测到了一些高污染的样本，但是在大多数的原料样本中，浓度小于 1 ng I-TEQ/kg （平均值为 0.21 ng I-TEQ/kg ）。例如，在漂白的涤纶中测得为 2441 ng I-TEQ/kg ，蓝棉中为 3701 ng I-TEQ/kg (Horstmann 1994)，羊毛中为 86 ng I-TEQ/kg (Mayer 1997)。大部分这

类高污染的样品中的主要污染物都是高氯代的 PCDD 和 PCDF (Cl₇ 和 Cl₈)。这写说明污染源主要是作为生物杀灭剂的五氯酚或者是作为染料的氯醌类。然而，一些测试证明，尽管二噁英的类型强烈的暗示 PCP 可能是污染的来源，但实际上 PCP 和纺织品中 PCDD/PCDF 的浓度没有必然联系。这个发现是有意义的，因为 PCP 是水溶性的，它将在整理和最终洗涤过程中被去除，而 PCDD/PCDF 会吸附在纤维上并留在纺织品中 (Horstmann and McLachlan 1995b, Klasmeier and McLachlan 1998)。

6.7.4.4 向残渣的排放

根据上述因素，处理过程或者处理过程中产生的污泥可能含有 PCDD/PCDF。目前，还没有可用的监测数据。

6.7.5 皮革鞣制

目前，没有报道过皮革厂相关的 PCDD/PCDF 污染事件。但是，曾经报道过皮革的商业制品中含有 PCDD/PCDF 污染物，可以假设 PCP 是污染的来源。在德国于 1989 年颁布了关于 PCP 的禁令，并设置了皮革最终产品中 5 mg PCP/kg 的上限后，皮革产品中 PCDD/PCDF 浓度答复下降。

相比纺织工业，曾经应用在皮革行业的 PCP 不那么容易被洗涤过程去除。在皮制“皮夹 (breast-wallets)”中 PCDD/PCDF 的浓度最高为 430 ng I-TEQ/kg，在皮鞋中的浓度最高为 6,400 ng I-TEQ/kg (Malisch 1994)。尽管在很多国家，PCP 的使用已经减少，但是在德国，至少在皮鞋产品中，PCDD/PCDF 浓度没有降低，在 1991 年购买的皮鞋中检测到了最高浓度为 2,100~3,000 ng I-TEQ/kg (Klasmeier and McLachlan 1997)。对于皮革制品，PCP 的浓度至少在质量上同 PCDD/PCDF 的浓度是相对应的。其他类似的案例很好地证明了 PCP 是二噁英污染的来源。

本工具包目前只能提供最终产品的排放因子 (表 67)。没有关于出水或者废渣的数据。一般认为对于空气的排放可以忽略。向水和残渣的排放可能较高。

表 67: 皮革工业的排放因子

分类	排放因子 - $\mu\text{g TEQ/t}$				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 上限	NA	ND	NA	1,000	ND
2. 下限	NA	ND	NA	10	ND

6.8 主要源类别 8 – 其它来源

本源类别包含了 8 个无法归入其它源类别的处理过程。具体子源类别见表 68。

本节包含的两个生产过程（绿色饲料的干燥，烟熏室），可能应该归入焚烧过程，例如：第 6.1.6 节——废木材的焚烧，或是第 6.3.4 节——家庭取暖和烹饪。之所以将这些排放源归入本节是因为绿色饲料的干燥可能会对家畜和食品造成 PCDD/PCDF 的污染，并可能进一步地对人类产生暴露风险，正如德国近来所指出的那样。同样，尽管没有开展详尽的调查，肉类以及鱼类的熏制也可能导致食品中含有高浓度的 PCDD/PCDF，并且进一步地直接威胁到人类健康。

表 68：主要源类别 8——其它来源的子类别

序号	源类别和子类	大气	水	土地	产品	残渣
8	其它来源	X	X	X	X	X
a	生物质干燥（绿色饲料，木屑）	x			x	
b	火葬场	x				X
c	烟熏室	x			x	X
d	干洗残渣		x		x	x
e	烟草	x				

与公约第 5 条、附件 C 的关联性

参照第 5 条的条款内容，本源类别可以按下面归类：

附件 C 第 III 部分的源中包括：

源类别	工具包中章节号
(g) 火葬场	6.8.2

6.8.1 生物质干燥

生物质的干燥，例如：木屑或者绿色饲料，或者在干燥筒或者是在露天无遮掩条件下进行的。由于缺乏检测数据，椰肉干以及其它地产生物质（重要的出口品）将被包含在本源类别的子排放源类别中。

在有监控的条件下，将使用诸如木材这样的清洁染料。在最近德国的一个事故中，将受污染的木材作为燃料导致了绿色食品中相当高的 PCDD/PCDF 污染。目前建立 3 个分类，如表 69 所示。

如果绿色饲料的干燥过程中使用的燃料品质较差，例如：处理过的木材、使用过的纺织品、地毯等，可能会导致产品受到污染。并会将 PCDD/PCDF 污染转移至饲料中并有可能进一步进入人类的食物链中。为干燥过程选择合适的燃料以确保污染不发生是一个管理的问题。

表 69：生物质干燥的排放因子
* 干燥后

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ/t}$ 产品 *				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 清洁的木材	0.007	NA	ND	0.1	ND
2. 绿色饲料	0.1	NA	ND	0.1	ND
3. PCP- 或其它处理过的生物质	10	NA	ND	0.5	ND

6.8.1.1 向大气的排放

大气样本检测结果表示浓度在 $0.005 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ 到 $3.51 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ 范围内，中值为 $0.16 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ (LUA 1997)。在使用经 PCP 处理过的木材作为燃料干燥绿色饲料的过程中，发现了非常高的浓度。

6.8.1.2 向产品的排放

产品中的浓度大约在 0.1 ng I-TEQ/kg 左右，例如：原木中的浓度接近检测限，并且对饲料来说，以威尔士黑麦草作为指示生物的生物监测研究中的浓度可以作为产品中的浓度数据，这个浓度在 $0.3\sim 0.8 \text{ ng I-TEQ/kg d.m.}$ 。如果使用经 PCP 处理过的木材作为燃料，应该选用 $0.5 \mu\text{g I-TEQ/t}$ 的排放因子，如果是清洁的燃料，那么使用 $0.1 \mu\text{g I-TEQ/t}$ 的排放因子。

6.8.2 火葬场

火化是在世界上很多国家普遍采用的一种处理遗体的方式。火化过程最主要的组成是送入火化炉的棺材（和尸体），主燃烧室，以及在可能的情况下设置的二次燃烧室。某些时候，还会采用除尘设备或者一些更加复杂的尾气处理设备。最终，尾气通过烟囱排放。大部分的焚烧炉使用天然气；有时候也使用电炉。通常火葬场坐落在城市中靠近居民区的地方，并且烟囱高度较低。这些都造成了对环境和人类相对直接的影响。

火化装置可能根本没有尾气净化系统，大部分较先进的设备配有二次燃烧室以确保气体的完全燃烧，并且可能配有除尘装置（旋风除尘器，静电除尘器）。现代化的火葬场配有一些较复杂的尾气净化装置，例如：吸附剂喷注，或者催化去除或销毁 PCDD/PCDF。对于后一种技术，可以达到 $0.1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ 的排放浓度（德国法律限值，27th BImSchV）。没有任何尾气控制措施的火葬场的排放可能最高达到 50 ng I-TEQ/Nm^3 (O_2 浓度为 11%)。处理能力从 2~70 具尸体每天不等。平均每次火化事件

大约需要 70 分钟。烟气量大约在 2,000 m³/h~10,000 m³/h 的范围内。多管旋风除尘或者布袋除尘的集尘中报道的浓度在 1,000~2,500 ng I-TEQ/kg 之间 (LUA 1997; 比利时数据)。荷兰数据报道为每次火化大约产生 75g 飞灰, 其中的浓度为 35,000 ng TEQ/kg。

泰国的二噁英采样分析项目监测了火葬场烟气和底灰中的浓度, 火化炉是由有耐火衬里的一级燃烧室和设有后燃器的二级燃烧室组成。燃料都是轻油。后面接一个耐火材料衬里的烟气管道, 将尾气通过一条地下的砖砌烟气管道导入一个离焚烧炉 15 米远的砖砌烟囱中 (UNEP 2001, Fiedler *et al.* 2002)。

火葬场的默认排放因子如表 70 所示。

表 70: 火葬场的排放因子

分类	排放因子 – μg TEQ/具尸体				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 无控制措施	90	NA	NA	NA	ND
2. 中等控制措施	10	NA	NA	NA	2.5
3. 优化控制措施	0.4	NA	NA	NA	2.5

6.8.2.1 向大气的排放

如果燃烧条件较差, 例如: 温度在 850°C 以下, 无控制的燃烧气流等, 如果塑料或者其它装饰材料同棺材一同焚烧, 或者制作棺材的木材曾受过防腐处理, 抑或没有尾气处理系统, 应该选用分类 1 的排放因子。燃烧条件稍好时——温度可确保高于 850°C, 可控的焚烧气流, 没有塑料或者其它有问题的材料输入, 并且有些除尘设备, 那么可以选用分类 2 的排放因子。如果使用的尾气处理设备是最先进的那么就可以使用分类 3 的因子了。

Kim 等人报道韩国的火葬场对大气的排放为 0.46~2.1 ng TEQ/Nm³, 相当于每具尸体 8.4 μg TEQ 的排放因子。

泰国火葬场烟囱中 PCDD/PCDF 的浓度在 10.5~28.6 ng I-TEQ/m³, 平均值为 17.6 ng I-TEQ/m³ (O₂ 浓度为 11%)。这个浓度折合为排放因子是 18 μg TEQ/火化的尸体。由于这个火葬场设有后燃器, 因此它应归于分类 2 使用 10 μg TEQ/火化的尸体的排放因子; 并因此落入估算的排放范围内。实际检测的排放因子比期望值稍高, 这可以用那条较长的地下烟气管道来解释, 因为在管道中有适于 PCDD/PCDF 形成的温度区间, 因此会导致烟气中 PCDD/PCDF 浓度的增加 (UNEP 2001, Fiedler *et al.* 2002)。

6.8.2.2 向水的排放

通常火葬场不使用湿式洗涤除尘或者水冷设备, 因此一般不会产生向水的排放。如果使用了湿式洗涤, 那么废水将在当地的污水处理厂进行处理或者直接排放。来自西欧的实例表明, 通常不产生废水的 APC 系统, 它的废水都是在内部蒸发了。

6.8.2.3 向土地的排放

没有向土地的排放。

6.8.2.4 向产品的排放

没有任何产品。

6.8.2.5 向残渣的排放

较差的燃烧条件会导致产生大量未燃尽的有机碳，以及飞灰和炉灰中高浓度的 PCDD/PCDF。泰国一家火葬场底灰中 PCDD/PCDF 的浓度是 44 和 48 ng I-TEQ/kg (UNEP 2001, Fiedler *et al.* 2002)。然而，没有足够的数以提供排放因子。

6.8.3 烟熏室

将肉类和鱼类烟熏保存是在很多国家都使用的一种很普遍的保存方法。因为烟熏室通常是相对较小的设备燃烧条件可能不是很好，再考虑到烟熏室常用的燃料一木材，从而判断熏制过程中可能会形成二噁英。

表 71：烟熏室的排放因子

分类	排放因子				
	大气 μg TEQ/t	水	土地	产品 μg TEQ/t	残渣 μg TEQ/t 残渣
1. 使用处理过的木材为燃料	50	NA	NA	ND	2,000
2. 清洁的燃料，无后燃室	6	NA	NA	ND	20
3. 清洁的燃料，后燃室	0.6	NA	NA	ND	20

6.8.3.1 向大气的排放

德国公布了烟熏室尾气中 PCDD/PCDF 的浓度 (LAI 1993)。一个传统的烟熏室的排气量在 300 m³/h，产量在 50kg 每小时左右。折算后烟气量为 6,000 m³/t 产品。对于没有后燃处理的烟熏室，检测到的浓度数据为 1.02 ng TEQ/m³，而设有后燃处理的烟熏室为 0.1 ng TEQ/m³，由此得到了分类 2 和分类 3 的排放因子。分类 1 的排放因子适用于以处理过的木材为燃料的烟熏室。分类 2 的排放因子应该用于以清洁木材为燃料的烟熏室。

6.8.3.2 向水的排放

通常，在烟熏室不使用湿式洗涤，因此不会产生向水的排放。

6.8.3.3 向土地的排放

没有向土地的排放。

6.8.3.4 向产品的排放

对于熏制的肉类和鱼类已经开展了系统的检测。在一些测试中发现，食品中二噁英的浓度增加了。然而，食品中的浓度取决于食品的来源（牛羊肉中浓度较高、猪肉中浓度较低、鱼肉中浓度虽然变化较大但是普遍非常高）。

6.8.3.5 向残渣的排放

这类排放因子同木材焚烧的排放因子相同（见表 38）。

6.8.4 干洗

已经检测到了干洗的蒸馏残渣中含有 PCDD/PCDF（使用溶剂清洗织物——不用水清洗）。受 PCDD/PCDF 污染的纺织品被确定为一类污染源，也就是来自将 PCP 用作生物杀灭剂以保护织物或者诸如羊毛、棉等原料，或者来自染料的织物。干洗过程本身不产生 PCDD/PCDF。在干洗过程中，PCDD/PCDF 污染物被从织物上萃取出来并转移到溶剂中。溶剂随后被蒸馏以循环利用，PCDD/PCDF 就被浓缩在蒸馏残渣中，这些残渣通常是采取倾倒的方式。进一步的研究表明，蒸馏残渣中的 PCDD/PCDF 浓度并不是取决于干洗过程所使用的溶剂。因此，溶剂的影响可以忽略；常用的溶剂有全氯乙烯、汽油或者碳氟化合物。

表 72：干洗残渣的排放因子

分类	排放因子 - $\mu\text{g TEQ/t}$ (蒸馏残渣)				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 厚重织物, PCP-处理, 等	NA	NA	ND	ND	3,000
2. 普通织物	NA	NA	ND	ND	50

6.8.4.1 向水的排放

没有向水的排放。

6.8.4.2 向土地的排放

没有向土地的排放。

6.8.4.3 向产品的排放

没有产品生成（仅需关注蒸馏残渣）。

6.8.4.4 向残渣的排放

如果干洗处理高污染的织物，分类 1 的排放因子应该适用；例如：可能用 PCP 处理过的地毯或者厚窗帘（具体的国家本身就是一个标志），或者来自受二噁英污染环境的工人的工作服。分类 2 的排放因子适用于处理一般织物的干洗过程。

需要登记对于残渣的处理方式。

6.8.5 吸烟

正如其它热过程，香烟和雪茄的燃烧也会产生 PCDD/PCDF。根据德国对 10 种最普遍的香烟品牌调查结果，给出了排放为 0.1 pg I-TEQ/支香烟。没有雪茄的数据。在这里只关注对大气的排放；其它排放可以忽略。

表 73：吸烟的排放因子

分类	排放因子 – pg I-TEQ/雪茄或香烟				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 雪茄	0.3	NA	NA	NA	NA
2. 香烟	0.1	NA	NA	NA	NA

6.8.5.1 向大气的排放

排放因子是不需加以说明的。雪茄的排放因子推算基于雪茄中的烟草量更多。相比香烟，雪茄的烟草含量大约是香烟的 2~20 倍。

6.8.5.2 向水的排放

不适用。

6.8.5.3 向土地的排放

不适用。

6.8.5.4 向产品的排放

没有产品生成。

6.8.5.5 向残渣的排放

不适用。

6.9 主要源类别 9——处置/填埋

采用何种方式处理处置废物可能会对 PCDD/PCDF 的形成和释放产生很大的影响。在前面的章节中已经对很多在残渣中含有 PCDD/PCDF 的过程进行了描述。这些残渣物的归趋，例如：安全填埋、销毁（热力或者化学净化）、或者直接向环境排放，也就是将不经任何处理的污水或残渣直接向河流、湖泊、或者海洋倾倒入，引起的 PCDD/PCDF 排放可大可小。所有这些含有二噁英污染物的残渣的处理处置都应该被注意。在极端的情况下，残渣物的处置可能会带来非常高的 PCDD/PCDF 暴露风险。最近的例子是比利时的鸡肉事件，主要是由少量的废 PCB 油（受 PCDF 污染）被循环回用至动物饲料生产中，或者是被污染的石灰用在动物饲料生产中所引起的（EU SCAN 2000）。

本节介绍了除焚烧和热力循环之外的其它一些处置方式。引起处理处置中 PCDD/PCDF 问题的原因是二噁英和呋喃在其它生产过程中被合成，并且这些污染物通过表 74 所列的管理处置方式被进一步浓缩或者分散。受 PCDD/PCDF 污染的产品实例已经在前面的章节中进行了叙述，尤其是第 6.7 节。由于 PCDD/PCDF 在诸如：日用消费品，残渣（包括房屋灰尘）等人类环境中的存在导致了普通的家庭废弃物中含有 PCDD/PCDF。这里有一些城市生活垃圾中 PCDD/PCDF 浓度的数据：浓度数字从相对较低的几 ng I-TEQ/kg 的浓度到 100 ng I-TEQ/kg 以上，最高值相比最低的高出了几个数量级（尤其是存在灰的时候）。在德国，在 1990s 年代初期测得平均浓度为 50 ng I-TEQ/kg，英国在 1990s 年代中期检测结果的平均浓度为 6 ng I-TEQ/kg。由于废物的组成各个国家之间相差很大，并且一年中不同时间也有不同（在夏天，垃圾中绿色材料的含量更多），并且排放或者产品的使用也会变化，因此需要考虑随着时间可能不同。如果废弃物管理被改变了，例如：加装了废纸和纸板（例如：新闻纸，办公用纸，包装用纸）或者玻璃、易拉罐等的循环回用系统，或者通过推广堆肥技术减少了废弃物的填埋和堆放，那么可能会产生随时间变化的状况。另一方面，随着经济的增长，可能会使各类塑料制品，以及在到达使用寿命后需要处置的合成材料的总量也有显著增加。因此，要想找一种可以代表所有废弃物特性的样本并且测出其中 PCDD/PCDF 浓度是非常困难的，或者说几乎是不可能的。

表 74：主要源类别 9——处置的子类别

序号	源类别	大气	水	土地	产品	残渣
9	处置		X	X	X	
a	填埋和废弃物倾倒		X			
b	污水/污水处理	(X)	X	X	X	X
c	污水直接排放		X			
d	堆肥			X	X	
e	废油处置（非热力）	X	X	X	X	X

与公约第 5 条、附件 C 的关联性

参照第 5 条的条款内容，本源类别可以按下面归类：

附件 C 第 III 部分的源中包括：

源类别	工具包中的章节号
(m) 废油提炼	6.9.4

6.9.1 填埋和废弃物倾倒

在本工具包中，填埋和废弃物倾倒是指将废弃物以土地填埋的方式处理，或者在地表堆放。因此，填埋场是一个关系到来料/废弃物类型，不同废弃物的场所和管理（气体和液体收集等）等多种因素的废弃物受控工程储存，而倾倒主要是没有污染防治设备的，无控制的，并且通常其中含有大量混合废物的垃圾处置地点。

在填埋场和倾倒地，废弃物中的有机物会降解生成气体（主要成分是甲烷）。通过废弃物的水会形成渗滤液，如果不安装收集设备，填埋气和渗滤液可能就自由地排出填埋厂了。到目前位置，没能在填埋气中检测到 PCDD/PCDF；因此在表 75 中对于大气的排放因子设置为 NA（不可用）。

对于那些采用焚烧方式处理填埋气的情况不在第 6.9.1 节考虑。工具包将填埋气（废弃物降解产生的甲烷）焚烧区分为 2 种情况：(1) 填埋气被收集并在火炬、发动机、炉头或者其它设备中燃烧；这种情况下，这类填埋气的焚烧被认为是节能的方式并且因此将被归入子源类别 6.3.3。从工具包的角度，这些能量是否被使用并不是关键。(2) 填埋气自燃（或者被顺带点燃），废弃物本身着火焚烧。这类排放在“源类别 6——露天焚烧过程”中第 6.6.2 节中已有介绍。在这个文本中，焚烧到底是由于自燃引起的或者是甲烷气体等（= 垃圾堆放场的自燃）引起的，或者是被故意点燃的，例如：为了减量化为新运至的垃圾腾出更多的空间，这些并不重要。废弃物焚烧持续的时间以及焚烧的废弃物量将决定最终的排放水平。

表 75：填埋和废弃物倾倒的排放因子

分类	排放因子 – pg TEQ/L（水），μg TEQ/t（处置的残渣）				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 危险废物	NA	200	NA	NA	50
2. 非危险废物	NA	30	NA	NA	6

6.9.1.1 向大气的排放

平均 1 吨的生活垃圾在填埋场的 10~20 年期间（或者更长）将会产生 150 m³ 填埋气（欧洲废弃物）。废弃物填埋最初的几年是产气量最高的时段。对填埋气测得结果表明没有检测到 PCDD/PCDF。在经焚烧或者发动机燃烧后检测到了 PCDD/PCDF（见

第6.3.3节)。填埋气本身中无法检测到 PCDD/PCDF。因此不认为这个活动会产生可检出的对大气的排放。

6.9.1.2 向水的排放

填埋场或堆放场的渗滤液中含有 PCDD/PCDF。关于渗滤液中 PCDD/PCDF 浓度的数据非常有限。PCDD/PCDF 可能在渗滤液中的油相中富集（油相可以在液体的顶层或者地层找到）。到目前为止，无论是对于来自混合生活垃圾或者是危险废物填埋场的渗滤液水相的测试都没有检出任何 PCDD/PCDF。

新西兰 5 个填埋场的浓度数据从 7.5~221 pg I-TEQ/L 不等。新西兰的清单（NZ 2000）将这些数据分为对小型和中型填埋场为 14~48.3 pg I-TEQ/L，对于大型填埋场 7.5~221 pg I-TEQ/L。最高的浓度是来自一个处理了相当高比例的工业和潜在危险废物的填埋场。

本工具包给出了两个分类：分类 1 的排放因子为 200 pg I-TEQ/L，适用于含有危险废物的填埋场，对于不含危险废物的生活垃圾填埋场，可以使用分类 2 的 30 pg I-TEQ/L 的排放因子。

6.9.1.3 向土地的排放

向土地的污染可能是由于对倾倒和填埋过程监控不力造成的。

6.9.1.4 向产品的排放

没有产品。

6.9.1.5 向残渣的排放

基本上填埋处置过程不产生残渣。填埋场中含有的 PCDD/PCDF 就象一个蓄水池一样，它可能在未来成为一个污染源。填埋场和废弃物堆放场所含有的 PCDD/PCDF 总量主要取决于国家二噁英排放源的水平。对于二噁英排放源较小的国家应该使用 6 $\mu\text{g TEQ/t}$ 的排放因子作为生活垃圾填埋处置的排放因子，而对于那些 PCDD/PCDF 排放源较多的则应该使用 506 $\mu\text{g TEQ/t}$ 的排放因子估算。在这个子源类别中，只能定量历史负荷。

6.9.2 污水和污水处理

本节主要涵盖那些收集到一个集中系统的排放污水。最终的排放可能经过或者没有经过处理，是否产生污泥也是不确定的。污水的直接排放请参见第6.9.3节。

本节所考虑的污水污泥是污水，尤其是生活污水，处理过程所产生的固体残渣。

污水可以包括：人体排泄物（污水）、洗浴和洗衣废水、自然降水、以及工业废水。由于污泥中大部分的污染物都是来自其它生产过程或者产品¹，因此污水污泥通常被认为接受了由其它源产生并排放的 PCDD/PCDF。然而，污泥处置也可能造成 PCDD/PCDF 的排放。目前已经在几个国家开展了关于污水污泥中 PCDD/PCDF 浓度的研究。进一步地，诸如德国和奥地利等国家，已经有专门法律规定了对污水污泥需要进行 PCDD/PCDF 的常规检测。在本节中仅仅考虑生活污水污泥。来自诸如制浆造纸行业等生产过程中的污泥被分别列在了各自的子排放源中（主要在[第6.7.1节](#)）。

污水处理系统特点，从简单地将污水传送至倾倒场所（也许是海边），而不经任何处理或者仅是简单的去除较大的固体颗粒物（通过沉淀池或者粗筛），到生物处理和沉淀处理系统各不相同。在某些情况，可能会采用进一步的处理工序。

进入污水处理系统的 PCDD/PCDF 的总量主要是取决于污水的来源。输入的污水变化很大，因此很难进行估算。一般认为在没有工业以及在偏远不发达地区的污水中浓度应该是最底的。这种情况下，出流中 PCDD/PCDF 的含量会比较低（没有空气沉降）。对于那些对工业污水排放有严格控制，并采取有效手段来控制纺织工业中使用 PCP，以及不使用氯气漂白卫生纸的国家，污水中的浓度应该也相对较低。较高的浓度应该只会在那些居住工业混合区域，以及使用含有二噁英的日常消费品的地区才会发现。有时候，工业废水（请参见[第6.7.2节](#)）不经处理直接排放可能会引起污泥中高浓度的 PCDD/PCDF。

对于会产生污泥的更高级的污水处理——例如生物处理，PCDD/PCDF 很可能会浓缩在污泥中。出水中 PCDD/PCDF 的浓度很可能受到出水中悬浮固体的影响。

从 1980s 年代末期，就对污水污泥中 PCDD/PCDF 的浓度开始了检测，Hagenmaier 发现德国的 43 座污水污泥处理厂的平均浓度为 200 ng TEQ/kg d.m.（[Hagenmaier 1988](#)）。随后，分析了 300 座处理厂并给出了 50~60 ng TEQ/kg 的平均值（[Butzkamm-Erker and Mach 1990](#)）。在瑞士的 30 家污水处理厂，[Rappe 等人（1994）](#)发现浓度在 6~4,100 ng TEQ/kg d.m.，其中 4 个样本值高于 1,000 ng TEQ/kg d.m.。一般的发达国家污水污泥中 PCDD/PCDF 的浓度由于对源头进行了控制已呈现出下降趋势。

污水污泥中 PCDD/PCDF 的潜在排放源可能包括微生物合成，受污染场地的地表径流，生活废水，工业废水等。然而，一系列的研究表明，洗衣和洗浴产生的废水可能是很多为居民服务的污水处理厂的主要来源（摘要参看 [US-EPA 2000](#) 以及相关参考文献）。

生活废水中 PCDD/PCDF 的浓度为 0.8 pg I-TEQ/L 到 15 pg I-TEQ/L。其中来自洗衣机的污水浓度更高一些（17~25 pg I-TEQ/L），其它例如来自洗浴或者冲淋的废水中浓度较低（2~16 pg I-TEQ/L）（[Horstmann and McLachlan 1995, Horstmann et al. 1993c](#)）。

¹ 我们知道已经有一些作者报道了 PCDD/PCDF 的生物合成。但是，生物合成所占的比例非常小，而且无法定量到排放因子。此外，发酵过程中 PCDD/PCDF 的生物降解目前也没有给予充分考虑。在污泥的热力干燥过程中也可能产生 PCDD/PCDF。

表 76: 污水厂污泥的排放因子

(注意: 对于废水的排放因子单位为 pg I-TEQ/L, 而污泥为 μg I-TEQ 每吨污泥 (干重=d.m.))

分类	排放因子			
	大气	水 pg I-TEQ/L	土地	产品 = 残渣 μg TEQ/t d.m.
1. 工业生活污水混杂 (含氯)	NA	5 ^a	NA	1,000
	NA	0.5 ^b	NA	1,000
2. 市政环境	NA	2 ^a	NA	100
	NA	0.5 ^b	NA	100
3. 偏远地区或者可控条件排放 (并有合适的处理系统)	NA	0.1	NA	10

a = 无污泥去除, b = 含污泥去除

6.9.2.1 向大气的排放

除了焚烧或者其它热力方式处置污水厂污泥, 对大气的排放和污水厂污泥子类别不相干。

6.9.2.2 向水的排放

污水处理厂出水中的浓度通常较低, 并且由于二噁英和呋喃很容易吸附在污泥颗粒中的有机碳上, 因此通过颗粒物去除工序基本上可以消除出水中的 PCDD/PCDF。对于不产生污泥的处理厂, 应该应用较高的分类 1 的排放因子, 对于采用了污泥去除工序的处理厂使用分类 2 的排放因子。

6.9.2.3 向土地的排放

污水厂污泥可能被农用以增加农田肥力。如果这样, 污泥产品中的浓度可以用来估算这类排放。

6.9.2.4 向产品的排放

如果将污泥农用以增加肥力, 那么污泥可以被看做是污水处理过程的产品。这种情况下, 需要考虑向土地的排放 (如上, 第 6.9.2.3 节)。采用其它方式处理的污泥应该当残渣中的排放来计算 (第 6.9.2.5 节)。

然而, 污水厂污泥是产品, 并且这一过程没有残渣产生。分类 1 的浓度应该应用于生活污水以及可能还有二噁英和呋喃类污染物的工业污水混合处理的污水厂, 或者是污染场地降水也进入污水处理厂的情况。分类 2 的污水处理厂指应用于城市, 工业

化地区。而分类 3 的排放因子用于那些没有二噁英排放源存在的偏远地区 ([Rappe et al. 1996](#))。分类 3 的排放因子也可以被应用于已经设定了法规来组织受污染污水进入污水处理厂的地区/国家 (这也解释了为什么在欧洲大型城市的污水污泥中浓度相对较低的原因)。

6.9.2.5 向残渣的排放

残渣是指污水厂污泥 (来自于生物处理或者沉淀池) 以及通过中立分离的粗粒。如果不采取任何处理, 那么不会产生任何残渣。如果污泥农用, 那么应该被考虑为向土地的排放。如果污泥采取填海处理, 需要对这种情况进行登记。

一个亚洲国家计算了污泥中 PCDD/PCDF 的排放, 假设污水处理厂的产泥量为污水原污泥的 0.4%。污水的干重通常为 3%。根据工业化程度的不同, 以及污水中, 受 PCDD/PCDF 污染的日常消费品的量的不同, 采用或高或低的排放因子 ([Asia Toolkit Workshop 2002](#))。

6.9.3 污水直接排放

污水的直接排放是一类废弃物或者废水的管理方式, 也是工业或者日常生活活动的末端表现。在本节中, 只考虑直接排放的污水或者其它废弃物。大部分时后, 排放发生在接受水体, 例如: 河流、湖泊、或者海洋。

如前一节 [第6.9.2节](#), 本部分 [第6.9.3节](#) 不涉及已包含在各工业下的工业废水。因此, 将采用相同的污水分类并导致相同的 PCDD/PCDF 排放量。排放因子如 [表 77](#) 所示。

表 77: 污水直接排放的排放因子

分类	排放因子 – $\mu\text{g TEQ}/\text{m}^3$				
	大气	水	土地	产品	残渣
1. 工业污水和生活污水混杂	NA	0.005	NA	NA	NA
2. 市政环境	NA	0.0002	NA	NA	NA
3. 偏远地区或者可控条件排放	NA	0.0001	NA	NA	NA

6.9.3.1 向大气的排放

不相关。

6.9.3.2 向水的排放

不相关。

6.9.3.3 向土地的排放

不相关。

6.9.3.4 向产品的排放

不相关，因为没有产品。

6.9.3.5 向残渣的排放

不相关。

6.9.4 堆肥

堆肥是一种处理厨余废物、园艺废物、公园和其它公共/私人场所维护、农业以及森林所产生的废物的常用方法。基本上所有的有机物都可以用作堆肥，并且这一方法也被公众广泛接受。堆肥过程将减重 50%左右。含水量大约在 30%。

欧洲的数据指出如果所有的有机组分都被堆肥，那么堆肥中 PCDD/PCDF 的浓度可能会比较高。这里的有机组分是指可能进入堆肥过程，并且其中 PCDD/PCDF 浓度较高的成分。这些东西包括，吸尘器集尘或者诸如房屋灰尘的细粒子，蔬菜以及其它植物残渣上粘着的受污染地的泥土，受到含铅汽油污染的小巷两旁的落叶，公墓的草地或者其它施用过杀虫剂的有机废弃物。这些将导致最终肥料中 PCDD/PCDF 浓度过高而不适宜用作园艺种植。在这类堆肥肥料中检测到高于 100 ng I-TEQ/kg 的浓度。

表 78：堆肥的排放因子

分类	排放因子 - $\mu\text{g TEQ/t d.m}$			
	大气	水	土地	产品 = 残渣
1. 各类有机质废物	NA	NA	NA	100
2. 厨余，园艺废物	NA	NA	NA	15
3. 绿色环境无害化材料	NA	NA	NA	5

6.9.4.1 向大气的排放

对大气的排放非常低（几个 pg 每立方米），没有什么意义。

6.9.4.2 向水的排放

堆肥过程产生水，但是，其中的浓度通常非常低，而且这些水都被循环回用至堆肥过程。

6.9.4.3 向土地的排放

堆肥的最终目的是农用，因此可以使用产品的浓度来估算向土地的排放。

6.9.4.4 向产品的排放

在堆肥过程中，产品等于残渣的量。分类 1 的浓度适用于，在所有的有机组分都被用来堆肥时。这些有机组分包括吸尘器集尘、烟囱或者壁炉灰，或者烧烤灰等。分类 2 的排放因子适用于使用厨余、园艺废物、以及公园中的树叶、松针等堆肥的情况。分类 3 的排放因子适用的情况是，用作堆肥的植被残渣应该没用被施用过任何氯代杀虫剂并且没有其中没有夹杂任何细粒子。

6.9.5 废油处置（非热法）

出于几个原因，对二噁英清单中废油处置源类别的估算可能非常困难。第一，没有废油或者使用过油的明确定义。出于工具包的考虑，废油（或者使用过的油）被定义为任何使用过的石油炼制的、合成的、或者是植物、动物油。废油主要有两大产生源：使用过的工业用油，和植物、动物废油。在工业废油中，主要有三类废油：工业用油（例如：液压油、引擎软化剂、切削油）；维修厂或者车间废油；变压器油。

已经发现废油受到多氯代苯并-对-二噁英（PCDD），多氯代苯并呋喃（PCDF）和多氯联苯（PCB）的污染。变压器中的 PCB 油问题将在源类别 10 介绍（见第 6.10.6 节）。

目前，还没有证据说明 PCDD/PCDF 或者 PCB 会在废油精炼过程中从新形成。已有的数据指出，在废油精炼或者废油处理和管理厂中释放的 PCDD/PCDF 和 PCB 是来自废油中工业、故意生产的 PCB 或者氯苯。这些污染物或者是在合成（这些化学品）的过程中被引入的，或者是在使用以及早期循环处理的过程中被污染的（SC BAT/BEP 2004）。

废油处置没有统一的方法。根据现有的信息，废油处理手段包括：循环利用或再生；热裂化；和焚烧或作为染料，例如：水泥窑、制砖等。其中一些，可能经过预精炼处理后，同重油相混合用作诸如轮船等的发动机燃料。值得注意的是在某些国家也采用倾倒和露天焚烧的方式处理废油。

因此，在某些国家收集的废油将以其它一些方式处理，因此应该被归入相应的章节：废物焚烧（第 6.1.1、6.1.2 节）、电厂燃料（第 6.3.1 节）、家庭取暖和烹调（第 6.3.5 节）、水泥窑（第 6.4.1 节）、制砖（第 6.4.3 节）、沥青混合（第 6.4.6 节），或者交通运输（第 6.5.4 节）。

处理被 PCDD, PCDF 或者 PCB 污染的废油可能会造成收集人员或者其它操作人员的人体暴露风险。在储存和处理的过程中，可能会发生逸散型排放。废油的泄漏可能造成环境污染。循环利用过程产生的残渣中可能含有高浓度的 PCDD/PCDF。废油的不当处置可能会造成向土地或者水体的污染。实际上，估算方法需要根据具体的场

地或者具体的工艺来决定。

目前，对于废油处理来说，无法给出任意一种介质的排放因子。

6.10 主要源类别 10——热点

第6.10节给出了那些可能给土壤或者底泥带来 PCDD/PCDF 污染的生产活动。如果已经开展或正在开展下列的任意一种活动，那么很有必要去检测是否受到 PCDD/PCDF 的污染。虽然目前无法给出量化的数字，但是在一些实例中，检测到的浓度要比背景值高几个数量级。所有这样的潜在热点需要进行逐一评估，如果这些可疑的活动已经发生或正在发生，那么需要从历史评估开始。在本节中，最重要的是获得一个数量级的概念，即生产了多少化学品或者使用了多少，相关活动持续的时间尺度（几个月、几年、或者几十年）。

6.10.1 氯代有机物的生产场地

在那些正在进行或者曾经进行氯代有机物的生产地点可能会造成土壤和建筑的污染。最高浓度的 PCDD/PCDF 应该是同氯酚及其衍生物的生产相关的。如果存在向水体排放污水的情况，排水口下方的底泥也可能被 PCDD 和 PCDF 污染。如果污水被允许在池塘内贮存，那么这个池塘中的底泥和污泥可能含有高浓度的 PCDD/PCDF。

6.10.2 氯气生产场地

使用汞极电池和石墨电极生产氯气可能会造成 PCDD/PCDF 污染物排放到残渣中。在污泥样本中检测到的污染物浓度接近 4 mg TEQ/kg；其它的样本浓度从 0.15 μg I-TEQ/kg 到 23.1 μg I-TEQ/kg (She and Hagenmaier 1994)。在 1970s 年代出现金属电极之前，石墨电极几乎是氯气生产中唯一使用的电极。石墨电极由各种焦炭颗粒以及沥青粘合剂构成。氧气和氯气从石墨电极上析出，氧气随后同石墨反应形成一氧化碳和二氧化碳。这会导致氯化钠电解生产过程中，每生产 1 吨氯气就会带来大约 2kg 的电极损耗，使用氯化钾的话，这一损耗大约为 3~4kg。产生的石墨残渣中含有 PCDD/PCDF 化合物，这主要是由氯气同含有多环芳烃 (PAH) 的沥青粘合剂反应生成的 (Ullmann 1996)。

最需要关注的目标是土壤，如果发生泄漏，那么临近的部分以及附近河流的底泥都可能受到影响。高浓度的汞是受到 PCDD/PCDF 污染很好的指示剂。不幸的是，无法建立汞和 PCDD/PCDF 浓度上的关系。

6.10.3 氯酚合成场所

这些是将氯酚被合成进诸如杀虫剂之类用于农用或者其它用途的场所。通常地，会在氯酚储存或者合成的地方发现污染。因此，这类场土壤有受污染的可能。

6.10.4 氯酚的使用场所

这些场所包括施用诸如杀虫剂之类的化学品的地方。根据施用类型，含有二噁英的除草剂，例如 2,3,4-T，2,4-D 或者其它（见第6.7.2.3节、第6.7.2.5节或第6.7.2.6节）在这些地方被用于农业生产或者其它目的。除了如第6.10.5节所示的用途外，五氯酚和它的盐可能出现在稻田，或者当经 PCP 处理的木杆被用于栅栏或者电话杆线等时，还会出现在农田中。

6.10.5 木材加工和处理地点

锯木场和木材制造场所通常和五氯酚的使用联系在一起。由于这中行业使用大量的水并且通常坐落在河边，因此土壤和底泥可能受到 PCDD/PCDF 的污染。由于 PCP 和 PCP-Na 有着较高的水溶性并且半衰期较短，土壤或者底泥中的 PCP 浓度无法作为 PCDD/PCDF 污染状况的评价指标。由于 PCP 和 PCDD/PCDF 在物理、化学性质上差异较大，并且它们的环境归趋亦不相同，因此无法建立两类化合物的定量关系。

6.10.6 填充 PCB 的变压器和电容器

无论在哪里发现了含有 PCB 的变压器或者电容器，那就会有 PCDF 存在。因为在 PCB 的生产过程中，会产生 PCDF（联苯在氯气气氛催化剂存在的条件下发生氯化反应）。随着时间的推移和使用时间的增长，变压器中 PCDF 的浓度也将会增加。只要变压器和电容器能保持良好的状态，不发生泄漏，那么 PCDF（和 PCB）不会向环境排放。一旦发现了泄漏，PCDF 和 PCB 就会泄漏到周围的环境中，例如：土壤、地表、和底泥。由于 PCB 在环境中同 2,3,7,8-取代的 PCDF 具有相同的性质（例如：稳定性和迁移率），PCB 尤其是高氯代 PCB 可以作为 PCDF 污染的指示剂。

在本节中，出于二噁英/呋喃清单的需要，将要对 PCDF 的排放（以 TEQ 为单位）进行评估。需要注意的是当 PCB 商业混合物排放时，类二噁英 PCB 和非类二噁英 PCB 都会同时排放。然而，后两类 POPs 物质没有包含在目前的工具包中（见第1章——简介）。关于商业混合 PCB 中的类二噁英 PCB 的进一步信息（Schmitz *et al.* 1996）。

PCB 产品的排放因子将按照氯含量的不同而进行分类，如表 79 所示。众所周知的，在热的作用下，PCB 将转化为 PCDF 而使 TEQ 值增加。无法建立两者的相关性，但是可疑假设使用过的 PCB 中 PCDF 浓度将高于新 PCB。目前，在任何设备中发现的 PCB 都将是使用过的 PCB，下面给出的浓度将被认作是最低值。

表 79: PCB 的排放因子

PCB 类型	新的 PCB ($\mu\text{g TEQ/t}$)
低氯代, 如: Clophen A30, Aroclor 1242	15,000
中氯代, 如: Clophen A40, Aroclor 1248	70,000
中氯代, 如: Clophen A50, Aroclor 1254	300,000
高氯代, 如: Clophen A60, Aroclor 1260	1,500,000

由于在很多国家以设立了针对 PCB 的规定, 含有 PCB 的一起必须登记在册, 并且需要作为危险废物 (处理)。这类活动将有助于二噁英清单确认 PCB, 并且也有助于确认那些发生 PCB 泄漏的潜在排放热点。

6.10.7 源类别 1-9 中的垃圾/残渣物的倾倒

无论什么情况下处理含有 PCDD/PCDF 的产品或者残渣, 很有可能造成这些污染物释放到环境中。倾倒场或者填埋场本身是一个储蓄池。在倾倒场, 只要没有渗滤液的问题, 那么 PCDD/PCDF 是相对稳定的。一旦释放, PCDD/PCDF 将富集在油相中 (水/有机相混合物中的有机相)。出于分析的目的, 只用分析有机相即可检测 PCDD/PCDF。所有的经验表示水相中的 PCDD/PCDF 浓度不能测得。

当有曾处置下面这些废弃物的记载时, 这就是含有 PCDD/PCDF 倾废的指示:

- 化学品生产的残渣, 例如: 氯苯酚;
- 燃烧和焚烧过程的残渣, 例如: 飞灰;
- 含有 PCB 的设备 (例如: 电容器、变压器、或其它设备);
- 使用氯气 (自由态氯) 漂白的制浆厂污泥;
- 使用 PCP 或者其它氯代芳烃木材防腐剂的木材加工业。

此外, 当下面情况时会产生排放热点:

- 塑料皮铜缆的露天焚烧;
- 偶然或者意外的填埋场火灾。

6.10.8 相关事故地点

诸如火灾之类事故可能会产生含有较高 PCDD/PCDF 浓度的烟灰和残渣 (也可参加第 6.6.2 节)。这样的事故经常来自火灾, 例如: PCB 变压器火灾, 贮藏室火灾, 民居火灾 (尤其是火灾中燃烧的物质包括, 处理过的木材、塑料、地毯、或者溴代阻燃剂)。通常地, PCDD/PCDF 污染物会集中在烟灰中。因此烟灰应被当作危险废物给予适当的收集和处置。

6.10.9 底泥疏浚

来自港口或者来自上述的那些工业活动排污管下部的底泥可能被 PCDD/PCDF 污染。通常地，为了维护航道，需要对底泥进行疏浚并将挖出的底泥至于地上。这样的活动仅仅将 PCDD/PCDF 污染物从当前地点即水道中移除，但是却将相同等级的污染物转移到其它地方，并可能产生新的暴露（→居民区的土壤或者农田）。因此，需要仔细考虑处理污染底泥的最佳处理方式以减少无意暴露的风险。

6.10.10 高岭土或者球粘土场所

近年，越来越多的观测指出 PCDD/PCDF 可能早在有氯工业产生前相当长一段时间就在环境中存在了，并且它们可能，实际上，通过非人类活动形成的。在美国的球粘土矿、德国的高岭土、英国的深层土壤、昆士兰/澳大利亚海洋底泥沉积柱样本、以及在美国密西西比一个人造湖的底泥沉积柱样本中发现了高浓度的 PCDD。基本上所有的样本中都不含有 PCDF，并且所有地理位置上测得二噁英同类物分布几乎都是相同的。所有的研究都证明 PCDD/PCDF 可能通过自然过程形成。这些结果应该会带来大量的调查以评价 PCDD/PCDF 自然形成这一现象的分布到底有多广泛，并且调查可能的形成机理。目前，还没有可以鉴别这类地点的指示。任意这类发现都应通报。

7 参考文献

Annema J.A., J.E.M. Beurskens, and C.W.M. Bodar (1995): Evaluation of PCB Fluxes in the Environment, RIVM, Bilthoven, The Netherlands

Beard A., K.P. Naikwadi, and F.W. Karasek (1993): Formation of Polychlorinated Dibenzofurans by Chlorination and *de novo* Reaction with FeCl₃ in Petroleum Refining Industry. Environ. Sci. Technol. **27**, 1505-1512

Béguier S. (2004): Personal communication to H. Fiedler; CITEPA, Paris, France

BImSchV (1990): 17. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes vom 23.1.1990 (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17. BImSchV). Bundesgesetzblatt Teil I, Jahrgang 1990, 2832. (Ordinance for waste incinerators, Germany)

BImSchV (1997): 27. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Anlagen zur Feuerbestattung - 27. BImSchV) vom 19. März 1997. BGBl. I, S. 545. (Ordinance for crematoria)

Blanco A., C. Negro, C. Monte, E. Fuente, and J. Tijero (2004): The Challenges of Sustainable Papermaking. Environ. Sci. Technol. **38**, 414A-420A

Bramley M. (1998): Dioxins and Hexachlorobenzene Releases from Magnesium Production in North America: Lessons from Noranda's Magnola Project in Asbestos, Quebec. Greenpeace, Canada

BREF (2001a): Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries. December 2001. European Commission, Technologies for Sustainable Development, European IPPC Bureau, Seville, Spain

BREF (2001b): Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries. December 2001. European Commission, Technologies for Sustainable Development, European IPPC Bureau, Seville, Spain

BREF (2001c): Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing Industry. December 2001. European Commission, Technologies for Sustainable Development, European IPPC Bureau, Seville, Spain

BREF (2000a): Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) – Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry. July 2000. European Commission, Technologies for Sustainable Development, European IPPC Bureau, Seville, Spain

BREF (2000b): Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) – Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries. Draft dated February 2000. European Commission, Technologies for Sustainable Development, European IPPC Bureau, Seville, Spain

BREF (2000c): Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) – Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel. March 2000. European Commission, Technologies for Sustainable Development, European IPPC Bureau, Seville, Spain

Bremmer H.J., L.M. Troost, G. Kuipers, J. de Konig, and A.A. Sein (1994): Emissions of Dioxins in the Netherlands, RIVM/TNO, The Netherlands

Bröker G., P. Bruckmann, and H. Gliwa (1999): Study of Dioxin Sources in North Rhine-Westphalia. *Chemosphere* **38**, 1913-1924

BSE (2002): personal communication by Dr. J. Apfel, Badische Stahlwerke Engineering GmbH, Kehl, Germany

Buckley-Golder D., P. Coleman, M. Davies, K. King, A. Petersen, J. Watterson, M. Woodfield, H. Fiedler, and A. Hanberg (1999): Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data. Report produced for European Commission DG Environment and UK Department of the Environment Transport and the Regions (DETR), October 1999; URL: <http://europa.eu.int/comm/environment/dioxin/download.htm#Identification%20of%20relevant%20industrial%20sources%20of%20dioxins%20and%20furans>

Butzkamm-Erker R. and R.E. Mach (1990): Neuere Daten über Dioxingehalte in Klärschlamm. *Korrespondenz Abwasser* **37**, 161-163

CARB (1987): Determination of PCDD and PCDF Emissions from Motor Vehicles. California Air Resources Board). Draft report, October 1987. Test Report No. C-86-029.

Carroll W.F. (2004): information submitted to H. Fiedler, UNEP Chemicals by Chlorine Chemistry Council, U.S.A. for EPA TRI data

Carroll W.F. (1996): Is PVC in House Fires the Great Unknown Source of Dioxin? *Fire and Materials* **20**, 161

Charles Napier (1998): PCDD and PCDF Emission Inventory, Prevention and Control Technologies in the Iron and Steel Sector, Environment Canada (Napier C.E. and Co, CC Doiron Associates)

Choong Kwet Yive N.S. (2004): information submitted to H. Fiedler, UNEP Chemicals by University of Mauritius, Réduit, Mauritius

CITMA/CIGEA (2004): Inventario nacional de fuentes y liberaciones de dioxinas y furanos - Cuba 2000. Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente - Centro de Información, Gestión y Educación Ambiental, La Havana, Cuba

COCHILCO (2004): Resumen descriptivo de las tecnologías y operación de las fundiciones primarias de concentrados de cobre de Chile. Documento Técnico elaborado por la Comisión Chilena del Cobre en base a la información entregada por las fundiciones chilenas

Copper Smelters (2004): Information on processes, raw materials, and recycling of German, Swedish, and Canadian copper manufacturers is taken, among others, from the following URLs (accessed in December 2004):

Germany: http://www.na-ag.com/NA_en/rohstoffe_frame.html

Sweden: <http://www.boliden.com>

<http://www.noranda.com>

CORMA (2004): Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases - Comentarios. Information submitted to UNEP Chemicals by Corporación Chilena de la Madera A.G., Chile, March – October – November 2004

DEH (2004): Inventory of Dioxin Emissions in Australia – National Dioxins Program, Technical Report No. 3. Prepared by Kelsey Bawden, Pacific Air & Environment for Australian Government, Department of Environment and Heritage

DEPR (2003): Department of Environment, Parks and Recreation of the Ministry of Development, Brunei Darussalam, *in*: UNEP 2003b

DINAMA (2002): Inventario nacional de liberaciones de dioxinas y furanos – Uruguay 2000. UNEP and DINAMA, Uruguay, Marzo, 2002. Dirección Nacional de Medio Ambiente of Ministerio de Vivenda, Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente, Uruguay

Dumler-Gradl R., H. Thoma, and O. Vierle (1995): Research Program on Dioxin/Furan Concentration in Chimney Soot from House Heating Systems in the Bavarian Area. *Organohalogen Compd.* **24**, 115-118

Duo W. and D. Leclerc (2004): Thermodynamic and Kinetic Studies on Dioxin Formation and Emissions from Power Boilers Burning Salt-Laden Wood Waste. *Organohalogen Compd.* **66**, 992-1000

Duo W., I. Karidio, L. Cross, and B. Ericksen (2003): Combustion and Emission Performance of a Hog Fuel Fluidized Bed Boiler with Addition of Tire Derived Fuel. FBC2003-016 - Proceedings of FBC2003 – 17th International Fluidized Bed Combustion Conference, May 18-21, 2003, Jacksonville, FL, USA

and

Paprican Research Report PRR 1625, December 2002, Pointe-Claire, QC, Canada

Dyke P, G. Amendola, and T. Abel (2004): Releases of PCDD/F from U.S. Chemical Production Facilities. *Organohalogen Compd.* **66**, 959-965

Dyke P.H., M.J. Wenborn, P.J. Coleman, M.J. Woodfield, and C.L. Rose (1997): A Review of Dioxin Releases to Land and Water in the UK, Environment Agency, R&D Publication 3, Environment Agency, UK

EAA (2003): personal communication, European Aluminium Association, Brussels, Belgium

EC (1999): Releases of Dioxins and Furans to Land and Water in Europe. Report for Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Germany on Behalf of European Commission, CD Environment, Brussels, Belgium, September 1999

EC (1996): 96/211/EC: Commission Decision of 26 February 1996 concerning the prohibition of pentachlorophenol (PCP) notified by Denmark (Only the Danish text is authentic) (Text with EEA relevance). Official Journal No. L 068 , 19/03/1996 P. 0032-0040

EMEP (2002): EMEP/CORINAIR Emission Inventory Guidebook - 3rd edition October 2002 UPDATE, Technical report No 30, EEA - European Environment Agency, Copenhagen, and

EMEP (1999): Emission Inventory Guidebook. September 1999

ENEA/AIB/MATT (2003). Valutazione delle emissioni di inquinanti organici persistenti da parte dell'industria metallurgica secondaria. Rapporto finale (in Italian language)

Environment Canada and the Federal/Provincial Task Force (1999): Dioxins and Furans and Hexachlorobenzene. Inventory of Releases. Prepared by Environment Canada and the Federal/Provincial Task Force on Dioxins and Furans for the Federal Provincial Advisory Committee for the Canadian Environmental Protection Act (CEPA-FPAC), January 1999

Essers U., O. Hutzinger, and H. Hagenmaier (1992): Untersuchungen zur Emission halogenierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane aus Verbrennungsmotoren beim Betrieb mit handelsüblichen Betriebsstoffen. Bericht an das GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit München, PT Umwelt und Klimaforschung

EU (2000): Directive 2000/76/EC of the European Parliament and the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste. EN Official Journal of the European Communities 28.12.2000 L 332/91-111

EU (1999): Releases of Dioxins and Furans to Land and Water in Europe. Final Report by M. Wenborn, K. King, D. Buckley-Golder, and J. Gascon, produced for Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Germany on behalf of the European Commission DG Environment, September 1999

EU SCAN (2000): Opinion of the Scientific Committee on Animal Nutrition on the Dioxin Contamination of Feedingstuffs and their Contribution to the Contamination of Food of Animal Origin. European Commission, Health & Consumer Protection Directorate-General, Directorate C - Scientific Opinions, C3 - Management of scientific committees II; scientific co-operation and networks. Brussels, Belgium

Fabrellas B., M.L. Ruiz, M. Angeles Martinez , J. Rivera, E. Abad, and P. Sanz (2003): PCDD/PCDF Emissions in Hot-Dip Galvanising Facilities. Evaluation in the Frame of Spanish Dioxin Inventory. *Organohalogen Compd.* **63**, 5-8

Fiedler H. (2003): Dioxins and Furans; *in: The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 3, Part O, Persistent Organic Pollutants, pp 125-201. Springer Verlag, Berlin – Heidelberg 2003

Fiedler H., P. Chareonsong, J. Mayer, and H.-U. Hartenstein (2002): PCDD/PCDF Emissions from Stationary Sources – First Results from Thailand. *Organohalogen Compd.* **59**, 211-214

Fiedler H., H. Rottler, L. Peichl, G. Knetsch, and A. Basler (2000): Concentrations of PCDD/PCDF in Atmospheric Samples in Germany. *Organohalogen Compd.* **45**, 264-268 and

Fiedler H., O. Hutzinger, G. Gaßner, and C. Lau (1996): Ergebnisse und Bewertung der Analysen auf organische und anorganische Verbindungen. *In: Ökosystemares Biomonitoring-Programm in der Region Biebesheim 1992-1994*, pp 134-182, Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt, Heft **193**, November 1996 (ISSN 0933-2391, ISBN 3-89026-203-1)

Fiedler H. (1998): Thermal Formation of PCDD/PCDF - A Survey. *Environ. Eng. Sci.* **15/1**, 49-58

Fiedler H., O. Hutzinger, and C.W. Timms (1990): Dioxins: Sources of Environmental Load and Human Exposure. *Toxicol. Environ. Chem.* **29**, 157-234

Fisher R., D.R. Anderson, D.T. Wilson, E. Aries, D. Hemfrey, and A.A.T. Fray (2004): Effect of Chloride on the Formation of PCDD/Fs and WHO-12 PCBs in Iron Ore Sintering. *Organohalogen Compd.* **66**, 1116-1123

François F., M. Blondeel, P. Bernaert, and R. Baert (2004): Diffuse Emissions of PCDD/F and Dioxin-like PCB from Industrial Sources in the Flemish Region. *Organohalogen Compd.* **66**, 906-912

Gullett B. and A. Touati (2003): PCDD/F from Agricultural Field Burning. *Organohalogen Compd.* **56**, 135-138

Gullett B.K., P.M. Lemieux, C.C. Lutes, C.K. Winterrowd, and D.L. Winters (1999): PCDD/F Emissions from Uncontrolled Domestic Waste Burning. *Organohalogen Compd.* **41**, 27-30 (and 157-160)

Gullett, B.K. and J.V. Ryan (1997): On-road Sampling of Diesel Engine Emissions of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxin and Polychlorinated Dibenzofuran. *Organohalogen Compd.* **32**, 451-456

Hagenmaier H., P. Krauß, J. Vatter und M. Walczok (1995): Bedeutung der Dioxin-Einträge durch Automobilabgase und Hausfeuerungen. *Organohalogen Compd.* **22**, 49-54

Hagenmaier, H., N. Dawidowsky, U.B. Weber, O. Hutzinger, K.H. Schwind, , H. Thoma, U. Essers, B. Bühler, and R. Greiner (1990): Emission of Polyhalogenated Dibenzodioxins and Dibenzofurans from Combustion Engines. *Organohalogen Compd.* **2**, 329-334

Hagenmaier H. (1988): Untersuchungen der Gehalte an polychlorierten Dibenzodioxinen, polychlorierten Dibenzofuranen und ausgewählten Chlorkohlenwasserstoffen in Klärschlämmen. Universität Tübingen, Februar 1988. Report prepared for Federal Environment Agency, Germany, Report No. 103 03 305

Hansen E. (2001): Substance Flow Analysis for Dioxins in Denmark. Environmental Project No. 570 2000

HMIP (1995): A Review of Dioxin Emissions in the UK, Her Majesty's Inspectorate of Pollution, DOE/HMIP/RR/95/004, UK

Horstmann M. and M.S. McLachlan (1995): Concentrations of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins (PCDD) and Dibenzofurans (PCDF) in Urban Runoff and Household Wastewaters. *Chemosphere* **31**, 2887-2896

Kim D.-H., Y.-K. Kim, S.-J. Kim, and G. Ok (2003): Estimation of PCDDs, PCDFs and PAHs Emission from Crematories in Korea. *Organohalogen Compd.* **63**, 9-12

Horstmann M. (1994): Untersuchungen zu nicht-industriellen Quellen von polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) in einem kommunalen Entwässerungssystem. Ph.D. thesis, University of Bayreuth, Germany, Shaker Verlag, ISBN 3-8265-0233-7

Horstmann M., M.S. McLachlan, M. Reissinger, and M. Morgenroth (1993a): An Investigation of PCDD/F Formation during Textile Production and Finishing. *Organohalogen Compd.* **11**, 417-420

Horstmann, M., M.S. McLachlan, and M. Reissinger (1993b): Further Investigations of the Sources of PCDD/F in Municipal Sewage Sludge. *Organohalogen Compd.* **11**, 293-296

Horstmann M., M.S. McLachlan, and M. Reissinger (1993c): Investigations of the Origin of PCDD/F in Municipal Sewage Sludge. *Chemosphere* **27**, 113-120

HSDB (2004): Hazardous Substances Data Bank; accessible *via* TOXNET at: <http://toxnet.nlm.nih.gov>

Hutzinger O., H. Fiedler, C. Lau, G. Rippen, U. Blotenberg, H. Wesp, S. Sievers, P. Friesel, B. Gras, T. Reich, U. Schacht, and R. Schwörer (1995): Dioxin-Bilanz für Hamburg. *Hamburger Umweltberichte* **51/95**. Freie und Hansestadt Hamburg, Umweltbehörde (eds.), Hamburg September 1995, ISSN 0179-8510

Hutzinger, O; U. Essers, and H. Hagenmaier (1992): Untersuchungen zur Emission halogener Dibenzo-dioxine und Dibenzofurane aus Verbrennungsmotoren beim Betrieb mit handelsüblichen Betriebsstoffen. Universities of Bayreuth, Stuttgart and Tübingen, Germany. GSF-Forschungszentrum, Munich, Germany, ISSN 0937-9932.

Idczak F., S. Petitjean, P. Duchâteau, and P. Dengis (2004): Control of PCDDs/PCDFs, PCBs & PAHs Emissions in Exhaust of Landfill Gas Fed Engines. *Organohalogen Compd.* **66**, 846-850

Ifeu (1998): Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland. Stoffband A: Polychlorierte Dibenzo-dioxine und -furane (PCDD/F) und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH). Ifeu-Institut, Heidelberg, März 1998. Forschungsvorhaben Nr. 104 02 365. Im Auftrag des Umweltbundesamtes, Berlin

Ikeguchi T. and M. Tanaka (1999): Experimental Study of Dioxin Emission from Open Burning Simulation of Selected Wastes. *Organohalogen Compd.* **41**, 507-510

ITDI (2003): Industrial Technology Development Institute of the Department of Science and Technology, the Philippines, *in*: UNEP 2003b

Kim K.-S., K.-H. Hong, Y.-H. Ko, K.-D. Yoon, and M.-G. Kim (2003): Emission Characteristics of PCDD/Fs in Diesel Engine with Variable Load Rate. *Chemosphere* **53**, 601-607

Klasmeier J. and M.S. McLachlan (1997): Dioxine und Furane in Textilien und Leder. *Materialien* **124**, Bayer. Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (StMLU), München

- Kubica K., P. Dilara, and B. Paradiž (2004): Toxic Emissions from Solid Fuel Combustion in Small Residential Appliances- CEM 2004, Sixth International Conference on Emission Monitoring, Milan, Italy, 9-11 June 2004
- Kucherenko A., N. Klyuev, S. Yufit, A. Cheleptchikov, and E. Brodskj (2001): Study of Dioxin Sources in Krasnoyarsk, Russia. *Organohalogen Compd.* **53**, 275-278
- Kutz F.W., D.G. Barnes, E.W. Bretthauer, D.P. Bottimore, and H. Greim (1990): The International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) Method for Estimating Risks Associated with Exposures to Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds. *Toxicol. Environ. Chem.* **26**, 99-110
- Lassen C., E. Hansen, A.A. Jensen, K. Olendrynski, W. Kolsut, J. Zurek, I. Kargulewics, B. Debski, J. Skoskiewicz, M. Holtzer, A. Grochowalski, E. Brante, H. Poltimae, T. Kallste., and J. Kapturauskas (2003). Survey of Dioxin Sources in the Baltic Region – Extended Summary. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* **10**, 49-56
- Lemieux P., B.K. Gullett, C.C. Lutes, C.K. Winterrowd, and D.L. Winters (2003): Variables Affecting Emissions of PCDDs/Fs from Uncontrolled Combustion of Household Waste in Barrels. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **53**, 523-531
- Liu W., M. Zheng, D. Wang, Y. Xing, X. Zhao, X. Ma, and Y. Qian (2004) Formation of PCDD/Fs and PCBs in the Process of Production of 1,4-Dichlorobenzene. *Chemosphere* **57**, 1317-1323
- LUA (2000): The European Dioxin Emission Inventory – Stage II. Final Report December 2000. Materialien No. **59**, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, Germany, 2001
- LUA (1997): Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe. Materialien No. **43**. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, Germany, 1997
- Mahnke K. and P. Krauss (1996): Burning of Biomass – An Important Source for Global PCDD/F Immission? *Organohalogen Compd.* **27**, 167-170
- Malisch R. (1994): Determination of PCDD/PCDF in PCP-Contaminated Leather Samples. *Organohalogen Compd.* **19**, 73-76
- Marklund, S., C. Rappe, M. Tysklind, and K.E. Egeback (1987): Identification of Polychlorinated Dibenzofurans and Dioxins in Exhausts from Cars Run on Leaded Gasoline. *Chemosphere* **16**, 29-36
- Masunaga S., T. Takasuga, and J. Nakanishi (2001): Dioxin and Dioxin-like PCB Impurities in Some Japanese Agrochemical Formulations. *Chemosphere* **44**, 873-885
- Mayer R. (1997): Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans (PCDD/F) in Wool and Wool Products. *Organohalogen Compd.* **32**, 278-282
- Mehrag A.A. and K. Killham (2003): A Pre-industrial Source of Dioxins and Furans. *Nature* **421**, 909-911
- Merk M., K.-W. Schramm, D. Lenoir, B. Henkelmann, and A. Kettrup (1995): Determination of the PCDD/F Concentration in the Fumes from a PVC Fire. *Organohalogen Compd.* **23**, 491-494

Meyer-Wulf C. (1996): Dioxinmissionen bei der Kupfergewinnung und Massnahmen zu ihrer Minderung. *In: Dioxine – Vorkommen, Minderungsmaßnahmen, Messtechnik.* VDI Berichte 1298, Verein Deutscher Ingenieure, Kommission Reinhaltung der Luft, VDI Verlag GmbH; Düsseldorf, 1996

MoE Japan (2003): The Ministry of the Environment: Inventory of PCDDs/DFs Emissions (Emissions Inventory); <http://www.env.go.jp/air/report/h15-05/index.html>

MoE Jordan (2003): Ministry of Environment, Jordan, *in: UNEP 2003b*

MoE Lebanon (2003): Ministry of Environment Lebanon, *in: UNEP 2003b*

Musdalslien U.I., P.H. Nokleby, and O. Wallevik (1998): Formation of dioxins from carbonaceous materials in production of anhydrous magnesium chloride. *Organohologen Compd.* **36**, 81-84

Napier C.E. and Co, CC Doiron Associates (1998): PCDD and PCDF Emission Inventory, Prevention and Control Technologies in the Iron and Steel Sector, Environment Canada

NATO/CCMS (1992a): Dioxin Perspectives – A Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds; Chapter 3.1: Formation of Dioxins and Related Compounds in Combustion Processes. Edited by E.W. Bretthauer, H.W. Kraus, and A. di Domenico; coordinating editors: F.W. Kutz, D.P. Bottimore, O. Hutzinger, H. Fiedler, and A.E. Radwan. NATO/CCMS Volume 16, 1992
and

Hutzinger O. and H. Fiedler (1988): Emissions of Dioxins and Related Compounds from Combustion and Incineration Sources. Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, NATO/CCMS Report No. **172**

NATO/CCMS (1992b): Dioxin Perspectives – A Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds; Chapter 3.3: Formation of Dioxins and Related Compounds in Industrial Processes. Edited by E.W. Bretthauer, H.W. Kraus, and A. di Domenico; coordinating editors: F.W. Kutz, D.P. Bottimore, O. Hutzinger, H. Fiedler, and A.E. Radwan. NATO/CCMS Volume 16, 1992
and

Hutzinger O. and H. Fiedler (1988): Formation of Dioxins and Related Compounds in Industrial Processes. Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, NATO/CCMS Report No. **173**

NATO/CCMS (1988): International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) Method of Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds. Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, Report Number **176**, August 1988, North Atlantic Treaty Organization, Committee on Challenges of Modern Society

NEC (1999): Environmental Assessment of Existing Industries in Bhutan. Chapter 4.0 – Cement Industries. National Environment Commission (NEC) of the Kingdom of Bhutan. http://www.nec.gov.bt/2000/cement_final.pdf

Nijkerk A.A. and W.J. Dalmijn (2001): Handbook of Recycling Techniques. Chapter 11 – Shredders. Nijkerk Consultancy, The Hague, The Netherlands, 2001

Nordsieck H., R. Peche, and A. Buekens (2001): Modelling PCDD/PCDF Formation in the Effluent Gas of a Sinter Plant. *Organohalogen Compd.* **50**, 323-327
and further publications from the EU MINIDIP Project by Stieglitz *et al.*, Buekens *et al.*, Louw *et al.*

NZ (2000): New Zealand Inventory of Dioxin Emissions to Air, Land and Water, and Reservoir Sources. S.J. Buckland, H.K. Ellis, and P.H. Dyke. Organochlorines Programme, Ministry for the Environment, Wellington, NZ, March 2000

Oehme M., S. Mano, and B. Bjerke (1989): Formation of PCDF and PCDD by Production Processes for Magnesium and Refined Nickel. *Chemosphere* **18**, 1379-1389

Quass U., T. Pulles, and H. Kok (2004): The DG Environment Project “Dioxin Emissions in Candidate Countries”: Scope, Approach and First Results. *Organohalogen Compd.* **66**, 864-868

Rappe C., R. Andersson, M. Bonner, K. Cooper, H. Fiedler, F. Howell, and C. Lau (1996): PCDDs and PCDFs in Samples of Sewage Sludge and Effluent from the State of Mississippi. *Organohalogen Compd.* **28**, 105-110

Rappe C., R. Andersson, G. Karlaganis, and R. Bonjour (1994): PCDDs and PCDFs in Samples of Sewage Sludge from Various Areas in Switzerland. *Organohalogen Compd.* **20**, 79-84

Rappe C., L.-O. Kjeller, S.-E. Kulp, C. de Wit, I. Hasselsten, and O. Palm (1991): Levels, Profile and Pattern of PCDDs and PCDFs in Samples Related to the Production and Use of Chlorine. *Chemosphere* **23**, 1629-1636

Roots O. (2001): Persistent Organic Pollutants Control in Estonia, download CPS: envchem/0107003

Santl H., L. Gruber, and E. Stöhrer (1994a): Investigation on the Input, Formation and Fate of Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) in the Pulp and Paper Industry. *Chemosphere* **29**, 1987-1994

Santl H., A. Bichlmaier, L. Gruber, and E. Stöhrer (1994b): Mass Balance of Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) and Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) in a Recycling Paper Mill. *Chemosphere* **29**, 1633-1639

SAyDS (2004): Inventario nacional de liberaciones de dioxinas y furanos: Argentina – 2001. Ministerio de Salud, Secretaria del Ambiente y Desarrollo Sustentable, Buenos Aires, Argentina

SC BAT/BEP (2004): Draft Guidelines on Best Available Techniques and Provisional Guidance on Best Environmental Practices Relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. URL: <http://www.pops.int>

SCEP (1994): Determination of Requirements to Limit Emissions of Dioxins and Furans - Report of the Working Group of the Subcommittee Air/Technology of the State Committee for Emission Protection (SCEP) - Germany

Schatowitz B., G. Brandt, F. Gafner, E. Schlumpf, R. Buhler, P. Hasler, and T. Nussbaumer (1994): Dioxin Emissions from Wood Combustion. *Chemosphere* **29**, 2005-2013

Schleicher O., A.A. Jensen, T. Herrmann, O. Roots, and A. Tordik (2004a): Dioxin Emission from Two Oil Shale Fired Power Plants in Estonia. *Organohalogen Compd.* **66**, 1635-1641

Schleicher O., A.A. Jensen, O. Roots, T. Herrmann, and A. Tordik (2004b): Dioxin and PAH Emissions from a Shale Oil Processing Plant in Estonia. *Organohalogen Compd.* **66**, 1642-1648

Schmitz H.-J., P. Behnisch, A. Hagenmaier, H. Hagenmaier, K.W. Bock, and D. Schrenck (1996): CYP1A1-Inducing Potency in H4IIE Cells and Chemical Composition of Technical Mixtures of Polychlorinated Biphenyls. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **1**, 73-79

Schwind, K-H., H. Thoma, O. Hutzinger, N. Dawidowsky, U. Weberuss, and H. Hagenmaier, U. Buehler, R. Greiner, U. Essers, and E. Bessey (1991): Emission halogenierter Dibenzodioxine (PXDD) und Dibenzofurane (PXDF) aus Verbrennungsmotoren. *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* **3**, 291-298

SEAM (2003): Inventario nacional de liberaciones de dioxinas y furanos: Paraguay 2002. Secretaria del Medio Ambiente, Asunción, Paraguay, December 2003

She J. and H. Hagenmaier (1994): PCDDs and PCDFs with Chloralkali Pattern in Soil and Sludge Samples. *Organohalogen Compd.* **20**, 261-266

Smit A., T.H.P. Leuweink, A.L.J. van der Panne, W. Gebert, H. Lanzerstorfer, H. Riepl, and K. Hofstadler (1999): Reduction of Dioxin Emissions from Hoogovens Sinter Plant with the AIRFINE System. *Organohalogen Compd.* **40**, 441-444

Stockholm Convention (2001): Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). UNEP Chemicals, Geneva. Text for download at <http://www.pops.int>

Stringer R., P. Costner, and P.A. Johnston (1995): PVC Manufacture as a Source of PCDD/Fs. *Organohalogen Compd.* **24**, 119-123

Toolkit (2003): Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases, First edition, May 2003. UNEP Chemicals, Geneva, <http://www.pops.int/documents/guidance/>

Toolkit (2001): Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases Draft. UNEP Chemicals, Geneva, January 2001

UBA (1997): The European Atmospheric Emission Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants for 1990. TNO Institute of Environmental Sciences, Energy and Process Innovation. Forschungsbericht 104 02 672/03 im Auftrag des Umweltbundesamtes Berlin, Germany, June 1997

UBAVIE (2000): Stage of the Art in the Production of Secondary Aluminium with Regard to the IPPC-Directive. Zusammenfassung Monographien, Band 120, Umweltbundesamt Wien, Austria

Ullmann (1996): Chlorine - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 6, 399-481. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, Germany

UNEP (2004a): Sub-regional Workshop “Action Plans for PCBs and Dioxins/Furans under the Stockholm Convention on POPs”, Siam City Hotel, Bangkok, Thailand, 9-13 July 2004. http://www.chem.unep.ch/pops/POPs_Inc/proceedings/coverpgs/procovers.htm

UNEP (2004b): Sub-regional Workshop for SADC Countries to Conclude Their PCB Inventory Project and Receive Training on Action Plans for PCBs, Dioxins and Furans, Maputo, Mozambique, 8-12 November 2004. http://www.chem.unep.ch/pops/POPs_Inc/proceedings/coverpgs/procovers.htm

UNEP (2003a): Formation of PCDD and PCDF – an overview. Report prepared by the Interim Secretariat of the Stockholm Convention on POPs for the First session of the Expert Group on BAT and BEP, March 10-14, 2003

UNEP (2003b): Asia Dioxin Toolkit Project - National PCDD/PCDF Release Inventories from Brunei Darussalam, Jordan, Lebanon, Philippines, and Vietnam. UNEP Chemicals, Geneva

UNEP/GTZ/CONAMA (2004): Taller sub-regional “Planes de Acción para PCBs y Dioxinas/Furanos en el Marco del Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo”, Santiago de Chile, Chile, 19-23 de julio de 2004. http://www.chem.unep.ch/pops/POPs_Inc/proceedings/coverpgs/procovers.htm

UNEP/PCD/BMZ/BMU/UBA/GTZ (2002): Presentation of the PCD/UNEP/GTZ Inventory in Thailand by Ms. Mingquan Wichayarangsaridh, Thailand, pp. 78-85. *In*: National action on measures to reduce or eliminate the releases of by-products from unintentional production as requested by the Stockholm Convention on POPs (Article 5 and Annex C). Proceedings of the Regional Workshop, March 13–15, 2002, Bangkok, Thailand; prepared jointly by Government of the Kingdom of Thailand, UNEP Chemicals, Government of the Federal Republic of Germany

UNEP (2001): Thailand Dioxin Sampling and Analysis Program. UNEP Chemicals, Geneva, September 2001. Full report for download at UNEP Chemicals's Web Page: <http://www.chem.unep.ch/pops/newlayout/repdocs.html>

UNEP (1999): Dioxin and Furan Inventories, National and Regional Emissions of PCDD/PCDF, UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland

US-EPA (2004): Dioxin Data. Reports of PCDD/PCDF releases under TRI (Toxics Release Inventory). http://www.trifacts.org/dioxin_data/index.html

US-EPA (2000): Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD) and Related Compounds. Part I: Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds – Volume 2: Sources of Dioxin-Like Compounds in the United States. EPA/600/P-00/001Bb, September 2000. Draft Final Report. www.epa.gov/ncea, Washington, D.C., USA

US-EPA (1998a): The Inventory of Sources of Dioxin in the United States - REVIEW DRAFT - EPA/600/P-98/002Aa, Washington, D.C., USA

US-EPA (1998b): EPA Office of Compliance Sector Notebook Project: Profile of the Metal Casting Industry. October 1998. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA

US-EPA (1997a): Evaluation of Emissions from the Open Burning of Household Waste in Barrels - EPA/600/P-97/134a, Research Triangle Park, NC, USA

US-EPA (1997b): Sector Notebook Project Textile Industry. EPN3 10-R-97-009, EPA Office of Compliance Sector Notebook Project, September 1997

Van den Berg M., L. Birnbaum, A.T.C. Bosveld, B. Brunström, P. Cook, M. Feeley, J.P. Giesy, A. Hanberg, R. Hasegawa, S.W. Kennedy, T. Kubiak, J.C. Larsen, R. Van Leeuwen, A.K.D. Liem, C. Nolt, R.E. Petersen, L. Poellinger, S. Safe, D. Schrenk, D. Tillitt, M. Tysklind, M. Younes, F. Wærn, and T. Zacharewski (1998): Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife. *Environ. Health Perspect.* **106**, 775-792

van Leeuwen F.X.R. and M. Younes (1998): WHO Revises the Tolerable Daily Intake (TDI) for Dioxins. *Organohalogen Compd.* **38**, 295-298

van Oss, H.G. (1997): Cement.

<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/170497.pdf>

Vikelsee J. and E. Johansen (2000): Estimation of Dioxin Emissions from Fires in Chemicals. *Chemosphere* **40**, 165-175

WBCSD (2004): Draft - Formation and Release of POP's in the Cement Industry. World Business Council for Sustainable Development. Cement Sustainable Initiative, Geneva, Switzerland, 31 March 2004

WEC (2004): World Energy Council, London. Information on oil shale accessed in September 2004 at

<http://www.worldenergy.org/wec-geis/publications/reports/ser/shale/shale.asp>

Wichmann, H., W. Lorenz, and M. Bahadir (1995): Release of PCDD/F and PAH during Vehicle Fires in Traffic Tunnels. *Chemosphere* **31**, 2755-2766

Wong A.S., W.J. Luksemburg, M.M. Maier, H. Zhou, J. Gao, and Y. Xu (2004): Environmental Assessment of Dioxins in China: Current Status, Difficulties and Future Outlooks. Workshop on Environmental and Health Effects of Persistent Toxic Substances, Hong Kong Baptist University, Hong Kong, 16 November 2004

Wunderli S., M. Zennegg, I.S. Dolezal, D. Noger, and P. Hasler (1996): Levels and Congener Pattern of PCDD/PCDF in Fly and Bottom Ash from Waste Wood and Natural Wood Burned in Small to Medium Sized Wood Firing Facilities in Switzerland. *Organohalogen Compd.* **27**, 231-236

Xu Y., Q. Zhanfg, W. Wu, and W. Li (2000): Patterns and Levels of PCDD/F in a Chinese Graphite Electrode Sludge. *Chinese Science Bulletin* **45**, 1471-1475

Zheng M.-H., Z.-C. Bao, B. Zhang, and X.-B. Xu (2001): Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in Paper Making from a Pulp Mill in China. *Chemosphere* **44**, 1335-1337

Zheng M.-H., Z.-C. Bao, K.-O. Wang, and X.-B. Xu (1997): Levels of PCDDs and PCDFs in the Bleached Pulp from Chinese Pulp and Paper Industry. Bull. Environ. Contamin. Toxicol. **59**, 90-93

8 附录 1：所有排放因子汇编

本附录包含十个主要源类别及其子类别的所有排放因子的汇编。这些表格也以 EXCEL 文件形式提供，可以直接用于每年通过所有媒介的排放量计算。

在下面的表中（表 80~表 88），大多数的排放因子都是以每吨进样或产品的 $\mu\text{g TEQ}$ 来表示的。在一些例外的情形中，例如家庭取暖用的燃煤炉的残渣（子类别 3e）以及类别 9 中的水排放，每年的排放量是基于所产生的残渣量来进行估算的。对于其它的估算，例如制浆和造纸工业中的水和残渣排放，首选的方式也可以是基于所排放的体积和水或残渣中分别的浓度来计算年排放量。

也应该注意年排放量不能够计算两次，例如：某工艺的残渣可能被作为别一工艺或活动的进料。例如铁和有色金属工业中的灰可以在二级工艺中被利用。进一步地，工业过程产生的废水通常应当被归因为产生它们的各个工业。然而，有时统计数字可能提供的是处置场所的数据，例如某地区所排放的废水量是已知的；比如露天倒水或向污水厂的排放。这样，必须特别注意数字是何时被填入的，尤其是对于类别 9。

在下列表中：

“NA”表示不列入预期的介质；

“ND”表示目前没有合适的排放因子可用。这意味着这种介质可能是重要的应加以注意，但是目前对此介质的排放不能进行计算。

表 80: 类别 1——废物焚烧的排放因子

类	子类	子序列	源类别	排放因子 (µg TEQ/t)					
				大气	水体	土壤	产品	残余 飞灰 底灰	
1			废物焚烧						
	a		生活垃圾焚烧						
		1	简陋的焚烧设施, 无尾气处理系统	3,500		NA	NA	0	75
		2	可控的焚烧设施, 简陋的尾气处理系统	350		NA	NA	500	15
		3	可控的焚烧设施, 较好的尾气处理系统	30		NA	NA	200	7
		4	先进的焚烧设施, 成熟的尾气处理系统	0.5		NA	NA	15	1.5
	b		危险废物焚烧						
		1	简陋的焚烧设施, 无尾气处理系统	35,000		NA	NA	9,000	
		2	可控的焚烧设施, 简陋的尾气处理系统	350		NA	NA	900	
		3	可控的焚烧设施, 较好的尾气处理系统	10		NA	NA	450	
		4	先进的焚烧设施, 成熟的尾气处理系统	0.75		NA	NA	30	
	c		医疗废物焚烧						
		1	不可控序批式焚烧, 无尾气处理系统	40,000		NA	NA		200
		2	可控的序批式焚烧, 简陋的尾气处理系统	3,000		NA	NA		20
		3	可控的序批式焚烧, 较好的尾气处理系统	525		NA	NA	920	ND
		4	先进的连续进料焚烧, 成熟的尾气处理系统	1		NA	NA	150	
	d		轻质废物焚烧						
		1	不可控序批式焚烧, 无尾气处理系统	1,000		NA	NA	ND	ND
		2	可控的序批式焚烧, 无或简陋的尾气处理系统	50		NA	NA	ND	ND
		3	先进的连续进料焚烧, 成熟的尾气处理系统	1		NA	NA	150	
	e		污水处理污泥焚烧						
		1	陈旧的序批式焚烧炉, 无或简陋的尾气处理系统	50		NA	NA	23	
		2	现代化的连续进料焚烧炉, 简单的尾气处理系统	4		NA	NA	0.5	
		3	先进的焚烧设施, 完善的尾气处理系统	0.4		NA	NA	0.5	
	f		废木材及生物质材料焚烧						
		1	陈旧的序批式焚烧炉, 无或简陋的尾气处理系统	100		NA	NA	1,000	
		2	现代化的连续进料焚烧炉, 简单的尾气处理系统	10		NA	NA	10	
		3	先进的焚烧设施, 完善的尾气处理系统	1		NA	NA	0.2	
	g		动物畜体(屠宰后)焚毁						
		1	陈旧的序批式焚烧炉, 无或简陋的尾气处理系统	500		NA	NA		ND
		2	现代化的连续进料焚烧炉, 简单的尾气处理系统	50		NA	NA		ND
		3	先进的焚烧设施, 完善的尾气处理系统	5		NA	NA		ND

表 81: 类别 2——铁和有色金属生产的排放因子

类	子类	子序列	源类别	排放因子 (µg TEQ/t)				
				大气	水体	土壤	产品	残余
2			钢铁和有色金属生产					
	a		铁矿石烧结					
		1	进料中掺杂大量含有油污等污染物的回用废料	20	ND	ND	ND	0.003
		2	进料中掺杂少量含有油污等污染物的回用废料, 较好的运行工况	5	ND	ND	ND	0.003
		3	先进的生产技术和污控设施	0.3	ND	ND	ND	0.003
	b		焦炭生产					
		1	无尾气净化设施	3	0.06	ND	ND	ND
		2	设有后燃装置和二次除尘装置	0.3	0.06	ND	ND	ND
	c		钢铁冶炼和铸造					
			钢铁冶炼					
		1	不清洁的废料, 废料预热, 简陋的污控设备	10	ND	ND	NA	15
		2	清洁的废料/铁水, 后燃装置, 袋式除尘器	3	ND	ND	NA	15
		3	清洁的废料/铁水, 转炉 (BOS)	0.1	ND	ND	NA	1.5
		4	高炉, 附带污控设施	0.01	ND	ND	NA	ND
			钢铁铸造					
		1	冷风冲天炉或滚筒式, 无尾气处理系统	10	ND	ND	NA	ND
		2	滚筒-袋式除尘器	4.3	ND	ND	NA	0.2
		3	冷风冲天炉, 袋式除尘器	1	ND	ND	NA	8
		4	热风冲天炉或感应电炉, 袋式除尘器	0.03	ND	ND	NA	0.5
			镀锌钢生产					
		1	无尾气处理系统	0.06	NA	NA	NA	ND
		2	无除油工序, 较好的尾气处理系统	0.05	NA	NA	NA	2,000
		3	含除油工序, 较好的尾气处理系统	0.02	NA	NA	NA	1,000
	d		金属铜生产					
		1	再生铜 - 基础工艺	800	ND	NA	NA	630
		2	再生铜 - 良好的控制	50	ND	NA	NA	630
		3	再生铜 - 针对PCDD/Fs问题的优化控制	5	ND	NA	NA	300
		4	金属铜及铜合金的熔融和铸造	0.03	ND	NA	NA	ND
		5	含有部分再生原料的矿产铜冶炼 - 良好的控制	0.01	ND	NA	NA	ND
		6	无再生原料的矿产铜冶炼	ND	ND	NA	NA	NA
	e		金属铝生产					
		1	使用再生废料, 简单的进料预处理, 简陋的除尘设备	150	ND	NA	NA	200
		2	废料预处理, 良好的工况控制, 较好的尾气处理系统	35	ND	NA	NA	400
		3	废料预处理, 良好的工况控制, 袋式除尘器, 注入石灰	5	ND	NA	NA	100
		4	针对PCDD/Fs削减的工艺优化	0.5	ND	NA	NA	100
		5	切屑和镀屑干燥 (简陋的工厂)	5.0	NA	NA	NA	NA
		6	热力除油, 转炉冶炼, 后燃室, 袋式除尘	0.3	NA	NA	NA	NA
		7	矿产铝生产	ND	NA	NA	NA	ND

表 81：类别 2——铁和有色金属生产的排放因子（续）

类	子类	子序列	源类别	排放因子 (µg TEQ/t)				
				大气	水体	土壤	产品	残余
2			钢铁和有色金属生产					
	f		金属铅生产					
		1	使用废料的再生铅, PVC分隔	80	ND	NA	NA	ND
		2	再生铅生产, 使用不含PVC/Cl ₂ 的废料, 简单的尾气处理系统	8	ND	NA	NA	5
		3	再生铅生产, 使用不含PVC/Cl ₂ 的废料, 先进的熔炼炉, 洗涤除尘器	0.5	ND	NA	NA	ND
		4	矿产铅生产	0.5	ND	NA	NA	ND
	g		金属锌生产					
		1	无除尘装置的熔炉	1,000	ND	NA	NA	ND
		2	热压制团/回转炉, 简单的控制	100	ND	NA	NA	ND
		3	全面的控制	5	ND	NA	NA	ND
		4	熔融 (仅)	0.3	ND	NA	NA	ND
		5	金属锌原矿生产	ND	ND	NA	NA	ND
	h		黄铜和青铜生产					
		1	切削屑的热脱油	2.5	NA	NA	NA	NA
		2	简单的熔炉	10	NA	NA	NA	ND
		3	混合废料, 感应炉, 袋式除尘器	3.5	ND	NA	NA	125
		4	成熟的装置, 清洁的进料, 较好的尾气处理系统	0.1	ND	NA	NA	ND
	i		金属镁生产					
		1	氯气氛围下使用MgO/C的热过程, 无出料处理, 简陋的尾气处理系统	250	9,000	NA	ND	0
		2	氯气氛围下使用MgO/C的热过程, 全面尾气处理系统	50	24	NA	ND	9,000
		3	热还原工艺	3	ND	NA	NA	ND
	j		其它有色金属生产					
		1	受污染的废料, 无或简陋的尾气处理系统	100	ND	ND	ND	ND
		2	清洁的废料, 较好的尾气处理系统	2	ND	ND	ND	ND
	l		金属粉碎					
		1	金属粉碎工厂	0.2	NA	NA	ND	ND
	m		电缆焚烧回收					
		1	电缆的露天焚烧	5,000	ND	ND	ND	ND
		2	附带后燃室, 洗涤除尘器的简单焚烧炉	40	ND	NA	ND	ND
		3	焚烧电动机、闸皮等, 后燃室	3.3	ND	NA	ND	ND
2			钢铁和有色金属生产					

表 82: 类别 3——发电和供热的排放因子

类	子类	子序列	源类别	排放因子 (µg TEQ/t)				
				大气	水体	土壤	产品	残余
3			供热和电力生产					
	a		化石燃料电厂					
		1	化石燃料/废物共燃发电锅炉	35	ND	NA	NA	ND
		2	燃煤发电锅炉	10	ND	NA	NA	14
		3	重油发电锅炉	2.5	ND	NA	NA	ND
		4	页岩油发电锅炉	1.5	ND	NA	NA	ND
		5	轻油/天然气发电锅炉	0.5	ND	NA	NA	ND
	b		生物质燃料电厂					
		1	燃用混合生物质燃料的发电锅炉	500	ND	NA	NA	ND
		2	燃用清洁木材的发电锅炉	50	ND	NA	NA	15
	c		填埋气和沼气焚烧					
		1	沼气/填埋气发电锅炉、涡轮电动机、及燃烧器	8	ND	NA	NA	NA
	d		家用取暖和烹调—生物质燃料					µg TEQ/t灰
		1	燃用受污染的木材/生物质 (的炉子)	1,500	ND	NA	NA	1,000
		2	燃用原木/生物质 (的炉子)	100	ND	NA	NA	10
	e		家用取暖和烹调—化石燃料					µg TEQ/t灰
		1	燃用高氯煤 (的炉子)	12,000	ND	NA	NA	30,000
		2	燃煤 (的炉子)	100	ND	NA	NA	5,000
		3	燃油 (的炉子)	10	ND	NA	NA	NA
		4	燃用天然气 (的炉子)	1.5	ND	NA	NA	NA
3			供热和电力生产					

表 83: 类别 4——矿物制品生产的排放因子

类	子类	子序列	源类别	排放因子 (µg TEQ/t)				
				大气	水体	土壤	产品	残余
4			矿物产品生产					
	a		水泥窑					
		1	立窑	5	NA	NA	ND	ND
		2	旧式湿法窑, 电除尘 (ESP) 运行温度 >300 °C	5	NA	ND	ND	NA
		3	湿法窑, 电除尘/布袋除尘运行温度 200~300 °C	0.6	NA	ND	ND	NA
		4	湿法窑, 电除尘/布袋除尘运行温度 <200 °C 和各种附带预热/预煅烧的干法窑, 运行温度 <200 °C	0.05	NA	ND	ND	NA
	b		石灰					
		1	旋风除尘器/无除尘设备, 使用受污染或品质差的燃料	10	ND	ND	ND	ND
		2	较好的除尘器	0.07	ND	ND	ND	ND
	c		砖					
		1	旋风除尘器/无除尘设备, 使用受污染或品质差的燃料	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	较好的除尘器	0.02	NA	ND	ND	ND
	d		玻璃					
		1	旋风除尘器/无除尘设备, 使用受污染或品质差的燃料	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	较好的除尘器	0.015	NA	ND	ND	ND
	e		陶瓷					
		1	旋风除尘器/无除尘设备, 使用受污染或品质差的燃料	0.2	NA	ND	ND	ND
		2	较好的除尘器	0.02	NA	ND	ND	ND
	f		沥青混合					
		1	无尾气处理系统的混合厂	0.07	NA	ND	ND	ND
		2	使用袋式除尘、湿式洗涤的混合厂	0.007	NA	ND	ND	0.06
	g		油页岩生产					
		1	热力分解	ND	ND	ND	ND	ND
		2	油页岩高温分解	0.003	NA	ND	0.07	2
4			矿物产品生产					

表 84: 类别 5——交通运输的排放因子

类	子类	子序列	源类别	排放因子 ($\mu\text{g TEQ/t}$)				
				大气	水体	土壤	产品	残余
5			交通运输					
	a		4-冲程发动机					
		1	含铅汽油	2.2	NA	NA	NA	NA
		2	无催化剂的无铅汽油	0.1	NA	NA	NA	NA
		3	有催化剂的无铅汽油	0.00	NA	NA	NA	NA
	b		2-冲程发动机					
		1	含铅汽油	3.5	NA	NA	NA	NA
		2	无催化剂的无铅汽油	2.5	NA	NA	NA	NA
	c		柴油发动机					
		1	柴油发动机	0.1	NA	NA	NA	ND
	d		重油发动机					
		1	各种类型	4	NA	NA	NA	ND
5			交通运输					

表 85: 类别 6——露天燃烧过程的排放因子

类	子类	子序列	源类别	排放因子 ($\mu\text{g TEQ/t}$)				
				大气	水体	土壤	产品	残余
6			露天焚烧					
	a		火灾/焚烧—生物质					
		1	森林火灾	5	ND	4	NA	ND
		2	草地和湿地火灾	5	ND	4	NA	ND
		3	农余焚烧 (田间), 受污染的较差的燃烧条件	30	ND	10	NA	ND
		4	农余焚烧 (田间), 无污染的	0.5	ND	10	NA	ND
	b		火灾, 废物焚烧, 填埋场燃烧, 工业火灾, 火灾事故					
		1	填埋场燃烧	1,000	ND	600	NA	600
		2	民居、工厂的火灾事故	400	ND	400	NA	400
		3	不可控生活垃圾焚烧	300	ND	600	NA	600
		4	车辆火灾事故 (每辆车)	94	ND	18	NA	18
		5	木材的露天焚烧 (建筑/拆迁)	60	ND	10	NA	10
6			露天焚烧					

表 86: 类别 7——化学品和消费品生产的排放因子

类	子类	子序列	源类别	排放因子 ($\mu\text{g TEQ/t}$)				
				大气	水体	土壤	产品	残余
7			化学品及消费品的生产和使用					
	a		纸浆和造纸*					
			锅炉(每吨纸浆)					
		1	黑液锅炉, 污泥、木材焚烧	0.07				NA
		2	黑液锅炉	0.2				50
			液态产品及排放					
		1	牛皮浆工艺, Cl_2 气, 非木浆, 密集		ND		30	ND
		2	牛皮浆工艺, 传统技术 (Cl_2)		4.5		8	4.5
		3	牛皮浆工艺, 混合技术		1.0		3	1.5
		4	亚硫酸盐浆/纸, 传统工艺		ND		1	ND
		5	牛皮浆工艺, 先进技术 (ClO_2)		0.06		0.5	0.2
		6	亚硫酸盐纸, 先进技术 (ClO_2 , TCF)		ND		0.1	ND
		7	TMP 纸浆		ND		1.0	ND
		8	受污染废纸为原料的再生纸		ND		10	
		9	以现代纸为原料的再生纸浆和再生纸		ND		3	ND
	b		化工					
			五氯酚 (PCP)					
		1	欧美技术 (苯酚和氯气直接氯化法)				2,000,000	
		2	中国技术 (六氯苯热解)				800,000	
		3	五氯酚钠 (PCP-Na)				500	
			多氯联苯 (PCB)					
		1	低氯代, 例如: Clophen A30, Aroclor 1242				15,000	
		2	中等氯代, 例如: Clophen A40, Aroclor 1248				70,000	
		3	中等氯代, 例如: Clophen A50, Aroclor 1254				300,000	
		4	高氯代, 例如: Clophen A60, Aroclor 1260				1,500,000	
			氯代杀虫剂					
		1	2,4,5-三氯苯氧乙酸 (2,4,5-T)				7,000	
		2	2,4,6-三氯苯酚 (2,4,6-PCPh)				700	
		3	2,4-滴丙酸				1,000	
		4	2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D)				700	
		5	2,4,6-三氯苯基-4'-硝基苯醚 (CNP = 氯代除草醚)					
			传统技术				300,000	
			现代技术				400	
			四氯苯醌					
		1	由苯酚氯化的对氯苯醌				400,000	
		2	由对苯二酚生产的对氯苯醌				100	
		3	以四氯苯醌为主要成分的染料 (传统工艺, 1级)				1,200	
		4	由苯酚氯化的间氯苯醌				60,000	
			氯苯类					
		1	对二氯苯	ND	NA	NA	39	ND
		2	间二氯苯	ND	NA	NA	0	ND
		3	1,2,4-三氯苯	ND	NA	MA	0	3,000
			氯气/氯碱生产					
			使用石墨电极的氯碱生产	NA	NA	NA	NA	1,000
			ECD/VCM/PVC					
		1	传统技术, EDC/VCM, PVC		1	NA		ND
		2	现代技术, EDC/VCM或EDC/VCM/PVC	0.4	0.5	NA	0.03	10
		3	PVC	0.0003	0.03	NA	0.1	0.2
	c		石油精练					
		1	各类 ($\mu\text{g TEQ/TJ}$) **	8	NA	NA	NA	ND
	d		纺织					
		1	上限	NA	ND	NA	100	ND
		2	下限	NA	ND	NA	0.1	ND
	e		皮革					
		1	上限	NA	ND	NA	1,000	ND
		2	下限	NA	ND	NA	10	ND
7			化学品及消费品的生产和使用					

表 87: 类别 8——混杂过程的排放因子

类	子类	子序列	源类别	排放因子 ($\mu\text{g TEQ/t}$)				
				大气	水体	土壤	产品	残余
8			其它来源					
	a		生物质的干燥					
		1	清洁的木材	0.007	NA	ND	0.1	ND
		2	绿色饲料	0.1	NA	ND	0.1	ND
		3	PCP- 或者其它处理过的生物质	10	NA	ND	0.5	ND
	b		火葬场					
		1	无控制措施 (每具尸体)	90	NA	NA	NA	ND
		2	中等控制措施 (每具尸体)	10	NA	NA	NA	2.5
		3	优化控制措施 (每具尸体)	0.4	NA	NA	NA	2.5
	c		食品熏制					
		1	使用处理过的木材, 废油作为燃料	50	NA	ND	ND	2,000
		2	清洁的燃料, 无后燃室	6	NA	ND	ND	20
		3	清洁的燃料, 后燃室	0.6	NA	ND	ND	20
	d		干洗业残余					
		1	厚重织物, PCP-处理, 等	NA	NA	NA	NA	3,000
		2	一般织物	NA	NA	NA	NA	50
	e		烟草					
		1	雪茄 (每支)	0.3	NA	NA	NA	NA
		2	香烟 (每支)	0.1	Na	NA	NA	NA
8			其它来源					

表 88: 类别 9——处置/填埋的排放因子

类	子类	子序列	源类别	排放因子 ($\mu\text{g TEQ/t}$)				
				大气	水体	土壤	产品	残余
9			处理处置		$\mu\text{g TEQ/m}^3$			$\mu\text{g TEQ/m}^3$
	a		填埋渗滤液					
		1	危险废物 *	NA	0.2	NA	NA	50
		2	非危险废物 *	NA	0.03	NA	NA	6
	b		污水/污水处理					
		1	生活工业污水混杂, 含有一定量氯	NA				
			无污泥去除	NA	0.005	NA	NA	1,000
			有污泥去除	NA	0.0005	NA	NA	1,000
		2	市政污水	NA				
			无污泥去除	NA	0.002	NA	NA	100
			有污泥去除	NA	0.0005	NA	NA	100
		3	偏远污水处理厂, 居民区污水处理厂, 或现代化污水处理厂	NA	0.0001	NA	NA	10
	c		污水直接排放					
		1	工业生活污水混杂	NA	0.005	NA	NA	NA
		2	市政污水	NA	0.0002	NA	NA	NA
		3	偏远地区或者可控条件的排放	NA	0.0001	NA	NA	NA
	d		堆肥					
		1	各类有机质废物	NA	ND	NA	100	NA
		2	厨余, 园艺废物	NA	ND	NA	15	NA
		3	绿色环境无害化材料	NA	ND	NA	5	NA
	e		废油处置					
		1	各类废油	ND	ND	ND	ND	ND
9			处理处置					

表 89: 类别 10——热点识别的排放因子

类	子类	子序列	源类别	排放因子 ($\mu\text{g TEQ/t}$)				
				大气	水体	土壤	产品	残余
9			处理处置		$\mu\text{g TEQ/m}^3$			$\mu\text{g TEQ/m}^3$
	a	1	填埋渗滤液 危险废物 *	NA	0.2	NA	NA	50
		2	非危险废物 *	NA	0.03	NA	NA	6
	b	1	生活工业污水混杂, 含有一定量氯 无污泥去除	NA				
				NA	0.005	NA	NA	1,000
		2	市政污水 有污泥去除	NA	0.0005	NA	NA	1,000
				NA				
		3	偏远污水处理厂, 居民区污水处理厂 厂, 或现代化污水处理厂	NA	0.002	NA	NA	100
				NA	0.0005	NA	NA	100
	c	1	污水直接排放 工业生活污水混杂	NA	0.005	NA	NA	NA
		2	市政污水	NA	0.0002	NA	NA	NA
		3	偏远地区或者可控条件的排放	NA	0.0001	NA	NA	NA
	d	1	堆肥 各类有机质废物	NA	ND	NA	100	NA
		2	厨余, 园艺废物	NA	ND	NA	15	NA
		3	绿色环境无害化材料	NA	ND	NA	5	NA
	e	1	废油处置 各类废油	ND	ND	ND	ND	ND
	9		处理处置					

9 附录 2：调查问卷

本章展示了调查问卷的样本，它可以用来编制工厂、工艺或活动的具体数据。调查表也将以电子表格式在 UNEP 的网页上供下载。调查问卷的目的以及如何使用问卷都已在第4.3节和第4.4节解释了。

类别特定的调查问卷应当附有一页封面，明确写明发件人（以及所有必要的信息）、例如基准年、问卷的返回日期等文字。

调查问卷的设计是针对各个类别的（对于有些类别，可以使用相同的调查问卷）。

调查问卷封面样本

<p>PCDD/PCDF（二噁英和呋喃）排放清单</p>	
<p>基准年 20__ (1月1日~12月31日)</p>	
发件人：	[机构名称及街道地址；联系人及电话、传真号码；电子邮件地址]
收件人：	[机构名称及街道地址和其它信息]
<p>请将填好调查问卷返回上面的发件人，时间 _____ (日期) 不迟于</p>	

问卷 1: 类别 1——废物焚烧

工厂类型	城市固体废物	[]
	工业废物	[]
	医疗废物	[]
	轻质粉碎废物	[]
	下水道污泥	[]
	废木和废生物质	[]
	动物尸体	[]
工厂名称		
位置 (城市/省份)		
地址		
联系人 (姓名、职务、电话和传真号码、电子邮件)		
炉编号		
运行类型	分批式 (例如: 每批 100 kg)	[]
	半连续 (例如: 每天 8 小时)	[]
	连续 (每天 24 小时)	[]
年运转/能力 (单位)	t/h (每小时吨数)	
	h/d (每天小时数)	
	d/w (每周天数)	
	t/d (每天吨数)	
	d/a (每年天数)	
	h/a (每年小时数)	
	t/a (每年吨数)	
年运转/能力 (总)	t/h (每小时吨数)	
	h/d (每天小时数)	
	d/w (每周天数)	
	t/d (每天吨数)	
	d/a (每年吨数)	
	h/a (每年小时数)	
	t/a (每年吨数)	
炉型	泥烧式水管墙 (炉)	
	流化床	
	机械炉排式	
	旋转窑	
	其它 (请注明)	
炉温	主炉 (°C)	
	后燃室/二燃室 (°C)	

空气污染控制系统 (APCS) 的类型	静电除尘器	[]
	旋风	[]
	袋滤	[]
	水膜	[]
	干式	[]
	石灰注入	[]
	喷 NaOH/碱	[]
	活性炭/焦炭注入	[]
	活性炭过滤	[]
	催化转化器 (SCR)	[]
	抽风扇或排风扇	[]
	其它 (请注明)	[]
无	[]	
热回收系统	有 []	无 []
气体温度	APCS 进口 (°C) []	APCS 出口 (°C) []
排气流量	(m ³ /h) (干气体)	

残渣		这些残渣的处置	
底灰的产生量	t/a []	再循环 []	填埋 []
飞灰的产生量	t/a []	再循环 []	填埋 []
(废) 水的产生量	t/a []	处置	
污泥的产生量 (以干物质计)	t/a []	再循环 []	填埋 []

最终的分类和评估 (由数据评阅人填写)

	排放因子 (µg TEQ/t)				
类	空气	水	土地	产品	残渣
	年排放量 (g TEQ/a)				
年活动量 (t/a)	空气	水	土地	产品	残渣

问卷 2: 类别 2——铁和有色金属生产

工厂的类型	烧结	[]
	焦炭	[]
	铁和/或钢	一次 [] 二次 []
	铸造	一次 [] 二次 []
	铜	一次 [] 二次 []
	铝	一次 [] 二次 []
	铅	一次 [] 二次 []
	锌	[]
	黄铜/青铜	一次 [] 二次 []
	镁	[]
	其它有色金属	一次 [] 二次 []
	粉碎	[]
其它	一次 [] 二次 []	
地址		
联系人 (姓名、职务、电话和传真号码、电子邮件)		
炉编号		
运行类型	分批式 (例如: 每批 100 kg)	[]
	半连续 (例如: 每天 8 小时)	[]
	连续 (每天 24 小时)	[]
年运转/能力 (单位)	t/h (每小时吨数) h/d (每天小时数) d/w (每周天数) t/d (每天吨数) d/a (每年吨数) h/a (每年小时数) t/a (每年吨数)	
年运转/能力 (总)	t/h (每小时吨数) h/d (每天小时数) d/w (每周天数) t/d (每天吨数) d/a (每年天数) h/a (每年小时数) t/a (每年吨数)	
炉型	鼓风炉 感应炉 电弧炉 (EAF) 考珀 (Cowper) 炉 旋转窑 反射炉 其它 (请注明)	
炉内温度	主炉 (°C) 二燃室/后燃室 (°C)	

主燃料	类型	t/a
辅助/替代燃料	类型	t/a 或%

空气污染控制系统 (APCS) 的类型	静电除尘器	[]
	旋风	[]
	袋滤	[]
	水膜	[]
	干式	[]
	石灰注入	[]
	喷 NaOH/碱	[]
	活性炭/焦炭注入	[]
	活性炭过滤	[]
	催化转化器 (SCR)	[]
	抽风扇或排风扇	[]
	其它 (请注明)	[]
无	[]	
热回收系统	有 []	无 []
气体温度	APCS 进口 (°C) []	APCS 出口 (°C) []
排气流量	(m³/h) (干气体)	

最终的分类和评估 (由数据评阅人填写)

类	排放因子 (µg TEQ/t)				
	空气	水	土地	产品	残渣
年活动量 (t/a)	年排放量 (g TEQ/a)				
	空气	水	土地	产品	残渣

问卷 3：类别 3——发电与供热

工厂类型	电厂	
	煤炭	[]
	褐煤	[]
	烟煤	[]
	无烟煤	[]
	其它	[]
	木头	[]
	燃油	[]
	天然气	[]
	填埋气	[]
	污水气	[]
	生物质（请注明）	
	工业燃烧装置（小型）或家庭取暖和烹调装置	
	煤炭（请注明）	[]
	褐煤	[]
	烟煤	
	无烟煤	[]
其它	[]	
天然木材	[]	
其它生物质的燃烧		
甘蔗	[]	
淀粉木薯	[]	
棉花	[]	
竹子	[]	
香蕉	[]	
农余	[]	
其它（请注明）	[]	
燃油	[]	
其它（请注明）		
地址		
联系人 （姓名、职务、电话和传真号码、电子邮件）		
炉/锅炉编号		
运行类型	分批式（例如：每批 100 kg）	[]
	半连续（例如：每天 8 小时）	[]
	连续（每天 24 小时）	[]
年运转/能力（单位）	t/h（每小时吨数） h/d（每天小时数）或 TJ/h（每小时万亿焦） d/w（每周天数） t/d（每天吨数）或 TJ/d（每天万亿焦） d/a（每年天数） h/a（每年小时数） t/a（每年吨数）或 TJ/a（每年万亿焦）	

年运转/能力 (总)	d/a (每年天数) h/a (每年小时数) TJ/a (每年万亿焦)	
炉/燃烧器的类型	锅炉 过程加热器 废气炉 涡轮机 (内部供气) (内) 燃发动机 其它 (请标明)	
炉温	主炉 (°C) 二燃室/后燃器 (°C)	
空气污染控制系统 (APCS) 的类型	静电除尘器 旋风 袋滤 水膜 干式 石灰注入 喷 NaOH/碱 活性炭/焦炭注入 活性炭过滤 催化转化器 (SCR) 其它 (请注明) 无	[] [] [] [] [] [] [] [] [] []
热回收系统	有 []	无 []
气体温度	APCS 进口 (°C) []	APCS 出口 (°C) []
排气流量	(m ³ /h) (干气体)	

最终的分类和评估 (由数据评阅人填写)

类	排放因子 (µg TEQ/t)				
	空气	水	土地	产品	残渣
年活动量 (t/a)	年排放量 (g TEQ/a)				
	空气	水	土地	产品	残渣

问卷 4: 类别 4——矿物生产

工厂类型	水泥 石灰 砖 玻璃 陶瓷 沥青混合	[] [] [] [] [] []
地址		
联系人 (姓名、职务、电话和传真号码、 电子邮件)		
炉编号		
进料 (类型, 数量=t/a)		
主燃料 (类型, 数量=t/a)		
辅助/替代燃料 (类型, 数量=t/a)		
工艺类型	干法 []	湿法 []
运行类型	分批式 (例如: 每批 100 kg) 半连续 (例如: 每天 8 小时) 连续 (每天 24 小时)	[] [] []
年运转/能力 (单位)	t/h (每小时吨数) h/d (每天小时数) d/w (每周天数) t/d (每天吨数) d/a (每年吨数) h/a (每年小时数) t/a (每年吨数)	
年运转/能力 (总)	t/h (每小时吨数) h/d (每天小时数) d/w (每周天数) t/d (每天吨数) d/a (每年吨数) h/a (每年小时数) t/a (每年吨数)	
炉型	旋转窑 立窑 隧道炉 其它 (请注明)	
炉温	主炉 (°C) 二燃室/后燃器 (°C)	

空气污染控制系统 (APCS) 的类型	静电除尘器	[]
	旋风	[]
	袋滤	[]
	水膜	[]
	干式	[]
	石灰注入	[]
	喷 NaOH/碱	[]
	活性炭/焦炭注入	[]
	活性炭过滤	[]
	催化转化器 (SCR)	[]
	抽风扇或排风扇	[]
其它 (请注明)	[]	
无	[]	
热回收系统	有 []	无 []
气体温度	APCS 进口 (°C) []	APCS 出口 (°C) []
排气流量	(m ³ /h) (干气体)	

最终的分类和评估 (由数据评阅人填写)

类	排放因子 (µg TEQ/t)				
	空气	水	土地	产品	残渣
年活动量 (t/a)	年排放量 (g TEQ/a)				
	空气	水	土地	产品	残渣

问卷 5：类别 5——交通运输

地区/省/国家			
地址			
联系人 (姓名、职务、电话和传真号码、 电子邮件)			
燃油类型	含铅汽油	无铅汽油	柴油/轻质燃料油
每年的全国的燃油消耗量，单 位为升/年 (L/a)			
载人小轿车			
车辆数			
每年每辆车的行驶里程和公里 数 (km/a)			
油耗 (L/km; L/a)			
每年总油耗 (L/a)			
APCS* (有/无)			
公共汽车			
公共汽车数目			
每年每辆车的行驶里程和公里 数 (km/a)			
油耗 (L/km; L/a)			
每年总油耗 (L/a)			
每年耗油的吨数 (t/a)			
APCS (有/无)			
公共汽车和卡车			
公共汽车数目			
每年每辆车的行驶里程和公里 数 (km/a)			
油耗 (L/km; L/a)			
每年总油耗 (L/a)			
每年耗油的吨数 (t/a)			
APCS (有/无)			
轮船			
轮船数目			
每年每艘船的行驶里程和公里 数 (km/a)			
油耗 (L/km; L/a)			
每年总油耗 (L/a)			
每年耗油的吨数 (t/a)			
APCS (有/无)			

火车			
火车的数目（使用上述任一种燃料的）			
每年每辆车的轨道行驶里程和公里数（km/a）			
油耗（L/km; L/a）			
每年总油耗（L/a）			
每年耗油的吨数（t/a）			
APCS（有/无）			

最终的分类和评估（由数据评阅人填写）

类	排放因子 ($\mu\text{g TEQ/t}$)				
	空气	水	土地	产品	残渣
年活动量 (t/a)	年排放量 (g TEQ/a)				
	空气	水	土地	产品	残渣

*APCS：指用于汽油以及柴油去除颗粒物的催化剂。

问卷 6: 露天燃烧过程

地区/省/国家							
地址							
联系人 (姓名、职务、电话和传真号码、电子邮件)							
生物质燃烧							
生物质的类型, 例如: 松树、甘蔗等	每公顷燃烧的生物质的量 (t/ha)	每年燃烧的面积公顷数 (ha/a)		每年燃烧的生物质的量 (t/a)			
1.							
2.							
3.							
4.							
5.							
总计							
露天废物焚烧和火灾							
总体废物统计							
废物产生的吨数	按人口每天		按人口每年		每年全国的量 (t)		
源的类型	按人口燃烧的废物量 (t/a)		居民人数		每年燃烧的废物量 (t/a)		
	(%)	(t/a)	(%)	(t/a)	(%)	(t/a)	
1.) 填埋场火							
2.) 不受控制的废物燃烧							
3.) 木头的开放燃烧 (建筑/拆除)							
地区/省/全国							
	每年着火的房屋数 (数目/a)		每年着火的车辆数 (数目/a)				
4.) 家庭房屋、工厂的火灾							
5.) 车辆的火灾							

最终分类和评估 (由数据评阅人填写)

类	排放因子 ($\mu\text{g TEQ/t}$)				
	空气	水	土地	产品	残渣
年排放量 (g TEQ/a)					
年活动量 (t/a)	空气	水	土地	产品	残渣

问卷 7: 类别 7——化学品和消费品的生产和使用 (排放到空气和水中)

化工厂: 工厂类型	制浆造纸工业: 制浆	[]
	制浆造纸工业: 造纸 (原生纸或再生纸)	[]
	制浆和造纸: 整体	[]
	有机氯生产	
	二氯乙烯	[]
	PVC	[]
	农药 (PCP, 2,4,5-T, 2,4-D)	[]
	氯气生产 (石墨电极法)	[]
	氯代无机物的生产	
	石油化工炼制	[]
地址		
联系人 (姓名、职务、电话和传真号码、电子邮件)		
能力: 原材料的消耗量 (类型, 数量 = t/a)		
漂白	化学法 (是/否) 漂白工序	
能力: 最终产品或原材料 (类型, 数量 = t/a)		
工艺类型	固定床	[]
	流化床	[]
	其它	[]
运行类型	分批式 (例如: 每批 100 kg)	[]
	半连续 (例如: 每天 8 小时)	[]
	连续 (每天 24 小时)	[]
年运转/能力 (单位)	t/h (每小时吨数)	
	h/d (每天小时数)	
	d/w (每周天数)	
	t/d (每天吨数)	
	d/a (每年吨数)	
	h/a (每年小时数)	
	t/a (每年吨数)	
年运转/能力 (总)	t/h (每小时吨数)	
	h/d (每天小时数)	
	d/w (每周天数)	
	t/d (每天吨数)	
	d/a (每年吨数)	
	h/a (每年小时数)	
	t/a (每年吨数)	

运行/生产温度	(°C)	
水排放量 (L/h, m ³ /a)		

水处理	沉淀池	[]
	曝气池	[]
	二级处理	[]
	三级处理	[]
	其它 (请注明)	[]
污泥产生	t/a (每年吨数)	
污泥处置	填埋 (t/a)	
	土地耕作 (t/a)	
	现场 (t/a)	
	焚烧 (t/a)	
	其它 (请注明) (t/a)	
空气污染控制系统 (APCS) 的类型	静电除尘器	[]
	旋风	[]
	袋滤	[]
	水膜	[]
	干式	[]
	石灰注入	[]
	喷 NaOH/碱	[]
	活性炭/焦炭注入	[]
	活性炭过滤	[]
	催化转化器 (SCR)	[]
	抽风扇或排风扇	[]
	其它 (请注明)	
无	[]	
气体温度	APCS 入口 (°C) []	APCS 出口 (°C) []
排气流量	(m ³ /h) (干气体)	

最终的分类和评估 (由数据评阅人填写)

类	排放因子 (µg TEQ/t)				
	空气	水	土地	产品	残渣
年活动量 (t/a)	年排放量 (g TEQ/a)				
	空气	水	土地	产品	残渣

10 附件：清单的表达

10.1 清单的示例表格

表 90 显示了一个例子，上面有填入 EXCEL 表的数字以及由电子表格所产生的年排放量数据。这个例子是引自巴拉圭的排放清单中的类别 6 (SEAM 2003)。当应用工具包和默认的排放因子时，各国仅需要输入蓝色栏“年产量”中的活动数据，就可以自动计算出年排放量。

表 90: EXCEL 工作簿示例，显示了类别 6 排放到空气、水、土地、产品和残渣中的排放量所涉及的输入和输出数据 (引自 SEAM 2003)

Cat.	Subcat.	Class	Source Categories	Potential Release Route (µg TEQ/t)					Production t/a	Annual release				
				Air	Water	Land	Products	Residues		g TEQ/a	g TEQ/a	g TEQ/a	g TEQ/a	g TEQ/a
6	6		Uncontrolled Combustion Processes						Air	Water	Land	Products	Residues	
	a		Fires/burnings - biomass					1,115,981	22.413	0	8.504	0	0	
		1	Forest fires	5	ND	4	NA	ND	259,440	1.297	1.038			
		2	Grassland and moor fires	5	ND	4	NA	ND	183,233	0.916	0.733			
		3	Agricultural residue burning (in field), not impacted	0.5	ND	10	NA	ND		0.000	0.000			
		4	Agricultural residue burning (in field), impacted, poor combustion conditions	30	ND	10	NA	ND	673,308	20.199	6.733			
	b		Fires, waste burning, landfill fires, industrial fires, accidental fires					128,649	38.664	0	0.000	0	76.170	
		1	Landfill fires	1,000	ND	NA	NA	ND	1	0.001				
		2	Accidental fires in houses, factories (per event)	400	ND	See resic	NA	400	2,515	1.006			1.006	
		3	Uncontrolled domestic waste burning	300	ND	See resic	NA	600	125,246	37.574			75.148	
		4	Accidental fires in vehicles (per vehicle)	94	ND	See resic	NA	18	887	0.083			0.016	
		5	Open burning of wood (construction/demolition)	60	ND	ND	NA	10		0.000			0.000	
6			Uncontrolled Combustion Processes						61.1	0	8.50	0	76.2	

当所有对应于 9 个可定量类别的 9 个 EXCEL 工作簿都填充了可获得的活动信息后，将生成一个总结表，以显示出从这 9 个类别向所有排放介质的所有排放量。表 91 给出了巴拉圭的例子 (SEAM 2003)。

表 91：国家 PCDD/PCDF 排放清单实例（巴拉圭，引自 SEAM 2003）

类别	源类别	年排放量 (g TEQ/a)				
		大气	水	土地	产品	残渣
1	废物焚烧	3.50	0	0	0	0.023
2	铁和有色金属生产	1.52	0.03	0	0	0
3	供热和发电	3.10	0	0	0	0.6
4	矿物制品生产	1.07	0	0	0	0.06
5	交通运输	0.37	0	0	0	0
6	露天焚烧	61.1	0	8.50	0	76.2
7	化学品和消费品生产和使用	0	0	0	0.0002	
8	混杂过程	0.03	0	0	0.221	0
9	处置/填埋	0	0.17	0	0	0
1-9	合计	70.7	0.2	8.5	0.22	76.3
	总计	156				

10.2 用工具包编制的国家 PCDD/PCDF 清单

自从 2001 年 1 月工具包草案发布以来 (*Toolkit 2001*)，工具包方法学已经在许多国家中得到了应用，预计后面将有更多的国家。为了将这些新的清单考虑进来，UNEP 化学品处正在编写一本关于国家二噁英和呋喃清单的出版物，以便更新 1999 年的报告——《二噁英和呋喃清单，国家和区域 PCDD/PCDF 的排放》(UNEP 1999)。这里我们仅列出一些采用工具包来编制的国家排放清单。这个列表包括了发展中国家和发达国家的例子。这些可供参考的国家排放清单的一个综述如表 92 所示。

表 92：采用工具包编制的 PCDD/PCDF 排放清单

国家	参考文献
阿根廷	SAyDS 2004
澳大利亚	DEH 2004
文莱达鲁萨兰国	DEPR 2003; <i>in</i> UNEP 2003b
柬埔寨	<i>In</i> : UNEP 2004a
智利	<i>In</i> : UNEP/GTZ/CONAMA 2004
古巴	CITMA-CIGEA 2004
厄瓜多尔	<i>In</i> : UNEP/GTZ/CONAMA 2004
爱沙尼亚	Lassen <i>et al.</i> 2003
欧盟新成员国	Quass <i>et al.</i> 2004
约旦	MoE Jordan 2003; <i>in</i> UNEP 2003b
拉脱维亚	Lassen <i>et al.</i> 2003
黎巴嫩	MoE 2003; <i>in</i> UNEP 2003b
立陶宛	Lassen <i>et al.</i> 2003
毛里求斯	UNEP 2004b
巴拉圭	SEAM 2003
菲律宾	ITDI 2003; <i>in</i> UNEP 2003b
波兰	Lassen <i>et al.</i> 2003
斯里兰卡	<i>In</i> : UNEP 2004a
泰国	PCD 2002; <i>in</i> UNEP/PCD/BMZ/BMU/UBA/GTZ (2002)
乌拉圭	DINAMA 2002
越南	NEA 2003; <i>in</i> UNEP 2003b
赞比亚	UNEP 2004b

11 技术性附录

11.1 毒性当量因子 (TEFs)

许多管理机构都为 PCDD/PCDF 复杂混合物的风险评价开发了所谓的毒性当量因子 (TEF)。TEF 是基于体内 (*in vivo*) 和体外 (*in vitro*) 研究的急性毒性值。这种方法是基于这样的根据, 即这些化学物质具有共同的以受体为中介的作用机制。然而, TEF 方法由于进行了一些简化而具有其局限性。虽然科学基础不能认为是坚实的, 但 TEF 方法已开发来作为一种管理工具, 能够将对各个 PCDD/PCDF 同族体的定量分析数据转换为单一的毒性当量 (TEQ)。TEF 尤其有助于用单一的 TEQ 值来表达复杂 PCDD/PCDF 混合物的累积毒性。应当注意, TEF 是临时值和管理工具, 是用于对估算值数量级排序的。它们是基于当前的知识水平的, 当有新的数据时应当被修正。

今天, 有两种应用的方案: 较老的一种是由 NATO/CCMS 关于二噁英和相关化合物的工作组所建立的, 称为国际毒性当量因子 (I-TEF) (NATO/CCMS 1988, Kutz *et al.* 1990); 最近的一种方案是由 WHO/IPCS 工作组对 I-TEF 进行重新评估后所建立的一种新方案。两种方案可以在表 93 中找到。这里, 我们仅展示对于人类和哺乳动物风险评价的 TEF 值; 尽管 WHO/IPCS 组也将非邻位和单邻位取代多氯联苯 (PCB) 纳入了 TEF, 并将对鱼和鸟的 TEF 单独分开 (van Leeuwen and Younes 1998)。

表 93: 毒性当量因子 (TEF) ——两种最常用方案的比较

同族体	I-TEF	WHO-TEFs
2,3,7,8-Cl ₄ DD	1	1
1,2,3,7,8-Cl ₅ DD	0.5	1
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DD	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DD	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DD	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DD	0.01	0.01
Cl ₈ DD	0.001	0.0001
2,3,7,8-Cl ₄ DF	0.1	0.1
1,2,3,7,8-Cl ₅ DF	0.05	0.05
2,3,4,7,8-Cl ₅ DF	0.5	0.5
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DF	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DF	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DF	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-Cl ₆ DF	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DF	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-Cl ₇ DF	0.01	0.01
Cl ₈ DF	0.001	0.0001

对于所有无 2,3,7,8-取代的同族体, 是不指定 TEF 值的。
以粗体表示的 TEF 是 WHO 对 I-TEF 的变更结果。

11.2 大气排放中单位的使用

当报道空气浓度时，必须注意所采用的给定的基准单位。下列的定义适用：

m^3 立方米：是体积的国际单位（SI），可以用于表达任何物质的体积，不论其是固体、液体或气体。

Nm^3 标态立方米：指任何气体在 $0^\circ C$ 和 $1\ atm$ ($101.325\ kPa$) 下的体积。

在欧洲国家里用于城市垃圾焚烧炉（也用于废物的共燃烧）： Nm^3 被定义为下列条件： $101.325\ kPa$ ($= 1\ atm$)， $273.15\ K$ ，干气体，含 11%的氧。对于其它类型的燃烧/热处理厂，不需要标准化为含 11%的氧。

加拿大的 Rm^3 ：基准立方米。当使用 R 时，条件为 $25\ ^\circ C$ ， $1\ atm$ ，干气体。需要进行氧气校正的情况应当明确提出，虽然有时并没有做到。加拿大全国标准的用法是对焚烧炉和沿海的制浆造纸厂燃烧含盐木渣的锅炉校正为 11%含氧量。对于其它行业例如烧结厂等，它们必须不进行氧校正。

美国的 Sm^3 ：是在 $1\ atm$ 和 $25\ ^\circ C$ ($68^\circ F$) 条件下的干态标准立方米（用 $dscm$ 来表示）。污染物浓度校正为标准氧百分比或燃烧器中二氧化碳含量，通常用 7%氧含量和 12%的二氧化碳含量。

11.3 热值——用于主要源类别 3

在主要源类别 3 中，报告默认排放因子的基础是能量输出。为此，工具包提及的是 TJ（万亿焦），而不是一吨质量的进料。有些情况下，只能得到质量消耗数据，下面的表格已被制作来提供将相关质量（以 kg 为单位）和热量输出（以 MJ 为单位）关联起来的指示性列表。

表 94：煤炭的热值

煤炭类型	热值
无烟煤，德国	27–35 MJ/kg 因矿而定
烟煤，法国	32–34 MJ/kg
烟煤，美国	31–32 MJ/kg
无烟煤，俄国	30 MJ/kg (产地：Donez Bay)
烟煤，德国	29–32 MJ/kg
烟煤，中国	25–27 MJ/kg
烟煤，波兰	20.5–30.5 MJ/kg
次烟煤，西班牙	16–17 MJ/kg
次烟煤，克罗地亚	13–15 MJ/kg
次烟煤，土耳其	12–14 MJ/kg
褐煤，德国（中部）	10–12 MJ/kg
褐煤，捷克共和国	9–11 MJ/kg
褐煤，德国（西部）	8–10 MJ/kg
褐煤，澳大利亚	8–9 MJ/kg
褐煤，德国（东部）	7–9 MJ/kg
褐煤，希腊	4–6 MJ/kg

表 95：焦炭的热值

焦炭类型	热值
膨胀焦，捷克共和国	31–32 MJ/kg
无烟煤焦，德国	28–30 MJ/kg
褐煤焦，德国	27–28 MJ/kg
膨胀焦，德国	23–25 MJ/kg

表 96: 油的热值

油的类型	热值
汽油	44–47 MJ/kg
轻质燃油/柴油	43–46 MJ/kg
重质燃油	40–43 MJ/kg
褐煤焦油	38–40 MJ/kg
无烟煤焦油	37–39 MJ/kg
甲醇	20–23 MJ/kg
油页岩（产自爱沙尼亚）	8-10 MJ/kg

表 97: 气体的热值

气体类型	热值
甲烷	50–55 MJ/kg
天然气, 北海——大不列颠	48–53 MJ/kg
天然气, 北海——德国	47–52 MJ/kg
丙烷	46–50 MJ/kg
天然气, H 级	44–49 MJ/kg
天然气, L 级	40–45 MJ/kg
天然气, 荷兰	38–44 MJ/kg
甲醇	20–23 MJ/kg
一氧化碳	10–11 MJ/kg
作为初步估算, 下列气体应使用平均值	
天然气	48 MJ/kg
液化石油气 (LPG) (平均热值)	46 MJ/kg

表 98: 木头的热值

木头类型	热值
云杉, 风干	14–17 MJ/kg
白杨, 风干	15–16 MJ/kg
山毛榉树, 风干	13–15 MJ/kg
山毛榉树, 未加工的	12–13 MJ/kg
山毛榉树树皮	11–13 MJ/kg
云杉树皮	10–12 MJ/kg

表 99: 生物质的热值

生物质类型	热值
椰子壳	17–19 MJ/kg
杏仁壳	17–19 MJ/kg
泥炭球	15–18 MJ/kg
泥炭, 德国	15–17 MJ/kg
麦杆 (小麦)	15–17 MJ/kg
椰子纤维	14–16 MJ/kg
稻谷壳	14–15 MJ/kg
咖啡烘烤渣	9–11 MJ/kg
泥炭, 芬兰	9–11 MJ/kg
甘蔗渣	8–10 MJ/kg
泥炭, 西班牙	1–3 MJ/kg

存在下面的相关性来转换能量和功率单位:

表 100: 能量和功率单位的相关性节选

能量	对应于		
瓦时 (Wh)	1	3,600	焦 (J)
	1	3.6	千焦 (kJ)
	1	0.0036	兆焦 (MJ)
千瓦时 (kWh)	1	3,600,000	焦 (J)
	1	3,600	千焦 (kJ)
	1	3.6	兆焦 (MJ)
	1	$3.6 \cdot 10^{-6}$	万亿焦 (TJ)
十亿瓦时 (GWh)	1	3.6	万亿焦 (TJ)
	1	277,777.7778	千瓦时 (kWh)
万亿焦 (TJ)	1		
功率			
瓦 (W)	1	1	焦/秒 (J/s)
	1	60	焦/分钟 (J/min)
	1	3,600	焦/小时 (J/h)
兆瓦 (MW)	1	1,000,000	焦/秒 (J/s)

表 101: 类别 3 的转换因子和能量当量节选

WEC*标准能量单位	等于	
1 吨油当量 (toe) **		42 GJ (净热值)
1 吨煤当量 (tce)		29.3 GJ (净热值)
有代表性的平均转换因子		
1 吨液化天然气		45 GJ (净热值)
1,000 标态立方米天然气		36 GJ (净热值)
1 吨泥炭		0.2275 toe
1 吨薪材		0.3215 toe

1 kWh (初级能源当量)		9.36 MJ
电力		
1 kWh 电力输出		3.6 MJ

* 世界能源理事会

** 国际能源署和联合国统计处当前所采用的油当量吨数被定义为 107 千卡净热值 (等价于 41.868 GJ)。

11.4 液态和气态燃料的转换因子——用于主要源类别 3 和 5

经常地，交通运输汽油和柴油或能源部门的原油的消费数字可能是以升（L）计的。气体燃料，例如天然气，可能是以立方米（ m^3 ）计的。对于工具包，这些体积必须被转化为吨或者热值；这些在第11.2节已经提供。为了配合使用工具包，本节也给出了平均热值。出于工具包的目的考虑：

1 L 气体的质量约为 0.74 kg，因此必须用 0.00074 的转换因子来将气体转换为吨；

1 L（标准）柴油（用于汽车、卡车等）和/或轻质燃油（包括加热油）的质量约为 0.85 kg，因此必须用 0.00085 的转换因子将柴油的升数转换为轻质燃油的吨数；

1 L 重油的质量约为 0.970 kg；因此必须用 0.00097 的转换因子将重油的升数转换为重油的吨数；

1 m^3 天然气的质量在 0.77~0.85kg 之间，平均值为 0.8 kg；因此必须用 0.0008 的转换因子将天然气的 m^3 数转换为天然气的吨数；用 0.0000008 的转换因子将天然气的升数转换为天然气的吨数；

1 m^3 的 LPG（丁烷和丙烷的混合物）的质量约为 2 kg；因此必须用 0.002 的转换因子将 LPG 的 m^3 数转换为 LPG 的吨数；用 0.000002 的转换因子将 LPG 的升数转换为 LPG 的吨数。

11.5 漂白工序——用于主要源类别 7

漂白工序的代号字母和化学式如表 102 所示指定。

表 102: 漂白工序中用的代号

(漂白) 化学品	化学式	代号字母
氢氧化钠	NaOH	E
先用氢氧化钠再加入氧气或过氧化氢作为增强剂的提取段		Eo, Ep 或 E/O, E/P
元素氯	Cl ₂	C
二氧化氯	ClO ₂	D
次氯酸盐	HClO, NaOCl, Ca(OCl) ₂	H
氧气	O ₂	O
过氧化氢	H ₂ O ₂	P
二氧化硫	SO ₂	S
硫酸	H ₂ SO ₄	A
四乙酸乙二胺 (EDTA) (酸化工段以除去金属)	EDTA	Q
洗涤段		W
臭氧	O ₃	Z

在欧洲, 亚硫酸盐漂白工序为:

EOP-Q-EP-EP (HC)

EOP-EP (HC)

EOP-Q-EP-EP

在美国, 1991 年最普遍的硫酸盐浆漂白工序 (= 旧技术) 是基于元素氯的, 如下面所示 (EPA 1995):

C-E-D-E-D

C-E-H-D-E-D

C-E-H-E-D

C-E-H, C-E-H-P

ECF 漂白与软木和硬木的都不同。通常硬木较软木要达到某一白度时需要的化学物质更少, 通常意味着漂白工段的数目可以更短。轻 ECF 工序的例子为(DZ)(EOP)D, (DQ)(PO), D(EOP)D(PO), 这既可以用于硬木, 也可以用于软木, 这取决于所需的白度目标。

现在, 氧气去木质素作用已得越来越普遍, 后面联接的漂白工序如 (ECF 工厂):

D-E-D-E-D

D-EOP-D-E-D

D-E-D-D

QP-DQ-PO

根据市场的需要, 一些 ECF 厂有可能生产全无氯纸浆 (TCF)。TCF 厂已经开发的技术如:

Q-E/P-E-P

OP-ZQ-PO

Q-Z-P-E-P

OP-Q-PO.