

面向城市固废焚烧过程的二噁英排放浓度检测方法综述

乔俊飞^{1,2} 郭子豪^{1,2} 汤健^{1,2}

摘 要 焚烧在城市固体废物 (Municipal solid wastes, MSW) 的无害化、减量化和资源化处理方面优势显著. MSW 焚烧 (MSW incineration, MSWI) 过程副产品之一的剧毒持久性污染物二噁英 (Dioxins, DXN) 是造成焚烧建厂“邻避效应”的主要原因. DXN 排放浓度难以在线实时检测的工业现状已成为制约 MSWI 过程运行优化与城市环境污染控制的瓶颈. 首先, 结合典型 MSWI 过程分析 DXN 的生成特性与排放控制策略; 接着, 将 DXN 排放浓度检测方法从测量原理、复杂度和时间尺度等视角分为离线直接检测法、指示物/关联物在线间接检测法和软测量法并进行综述; 然后, 对不同方法的发展阶段和关联性进行分析, 指出各自的优劣性和相互间的互补性, 结合 MSWI 过程特点归纳基于过程数据进行 DXN 排放浓度软测量的难点, 并将其提炼为一类面向小样本高维稀疏标记数据的智能建模问题; 最后, 指出进行 DXN 排放浓度智能软测量的未来研究方向和发展前景.

关键词 城市固体废物焚烧, 二噁英排放, 在线检测, 小样本高维数据, 智能软测量

引用格式 乔俊飞, 郭子豪, 汤健. 面向城市固废焚烧过程的二噁英排放浓度检测方法综述. 自动化学报, 2020, 46(6): 1063–1089

DOI 10.16383/j.aas.c190005

Dioxin Emission Concentration Measurement Approaches for Municipal Solid Wastes Incineration Process: A Survey

QIAO Jun-Fei^{1,2} GUO Zi-Hao^{1,2} TANG Jian^{1,2}

Abstract Incineration has significant advantages in the harmless, reduction and recycling treatment of municipal solid waste (MSW). Dioxins (DXN), a highly toxic and persistent pollutant that is a by-product of the MSW incineration (MSWI) process, is the main cause of the “not in my back yard” effect of incineration plant construction. The industrial status of DXN emission concentration that is difficult to detect real time online has become a bottleneck restricting the optimization of MSWI process operation and municipal environmental pollution control. First, the generation characteristics and emission control strategies of DXN based on a typical MSWI processes are analyzed. Then, the DXN emission concentration detection methods are divided into offline direct detection method, indicator/association online indirect detection method, and soft measurement method in terms of measurement principle, complexity, and time scale. Further, these methods are reviewed in detail. Thirdly, the development stage and correlation of these different methods are addressed, and their respective advantages and disadvantages and complementarity with each other are indicated. Based on the characteristics of MSWI process, the difficulties of DXN emission concentration soft measurement based on process data are summarized. Moreover, it is refined as a class intelligent modeling problem based on small sample high dimensional sparse labeled data. Finally, the future research direction and development prospects of DXN emission concentration intelligent soft measurement are suggested.

Key words Municipal solid wastes incineration (MSWI), dioxin (DXN) emission, on-line measurement, small sample high dimensional data, intelligent soft-measuring

Citation Qiao Jun-Fei, Guo Zi-Hao, Tang Jian. Dioxin emission concentration measurement approaches for municipal solid wastes incineration process: a survey. *Acta Automatica Sinica*, 2020, 46(6): 1063–1089

收稿日期 2019-01-03 录用日期 2019-06-06

Manuscript received January 3, 2019; accepted June 6, 2019

科学技术部国家重点研究发展计划 (2018YFC1900800-5, 2018YFC1900801), 国家自然科学基金 (61573364, 61873009, 61703089), 国家自然科学基金重大项目 (61890930-5), 北京市自然科学基金 (4192009), 矿冶过程自动控制技术国家重点实验室及矿冶过程自动控制技术北京市重点实验室 (BGRIMM-KZSKL-2018-06) 资助

Supported by National Key Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (2018YFC1900800-5, 2018YFC1900801), National Natural Science Foundation of China (NSFC) (61573364, 61873009, 61703089), Major Projects of NSFC (61890930-5), Beijing Natural Science Foundation (4192009), and National Key Laboratory of Process Automation in Min-

城市固体废物 (Municipal solid wastes, MSW) 产生量随城镇人口的增加和居民消费水平

ing and Metallurgy and Beijing Key Laboratory of Process Automation in Mining and Metallurgy (BGRIMM-KZSKL-2018-06)

本文责任编辑 孟凡利

Recommended by Associate Editor MENG Fan-Li

1. 北京工业大学信息学部 北京 100124 2. 计算智能与智能系统北京市重点实验室 北京 100124

1. Faculty of Information Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124 2. Beijing Key Laboratory of Computational Intelligence and Intelligent System, Beijing 100124

的提升已达到 8% 的全球年增长率^[1-2], 中国部分城市甚至出现了“垃圾围城”现象. MSW 焚烧 (MSW incineration, MSWI) 是目前世界范围内广泛采用的 MSW 处理技术^[3], 截至 2016 年底全球已有 1 179 家焚烧电厂^[4]. MSWI 典型流程如图 1 所示^[5].

研究表明, MSW 作为新型可循环能源^[6-7], 焚烧可使减质率、减容率和能量回收率达到 70%、90% 和 19%^[8-9], 在经济和环保方面所呈现的潜在价值已被发展中国家所认可^[10]. 针对中国国内, MSWI 的优势体现在: 减容率 79.2%、稳定率 100%、温室气体减量 124.3 kg-CO₂ Eq/t 和电力产生 1 163.1 MJ/t^[11]. 截止 2016 年, 中国内地已建成和运行的 303 座焚烧电厂 (其中炉排炉 220 座) 的处理能力达到 30.4 万吨/日, 占 MSW 总量的 34% (图 2)^[12].

由图 2 可知, 中国焚烧炉安装数量呈现逐年递增趋势. 预计在 2020 年, 中国国内的 MSW 日处理量将达到 50 万吨^[4].

研究表明, MSW 的产生受多种因素共同影响, 如文献 [2] 指出, 家庭大小、收入水平和教育因素是影响 MSW 产生的主要因素; 文献 [13] 指出 MSW 的组成和产生速率依赖于社会、经济和环境条件. 文献 [14] 认为 MSWI 的配置需要考虑环境条件、地区经济和社会因素. 文献 [15] 将 MSW 管理作为综合考虑成本和污染排放的多目标优化问题. 预计在 2020 年, 中国国内的 MSW 日处理量将达到 50 万吨^[4]. 中国 MSW 具有高有机组分 (60%~70%) 和高水分含量 (50% 以上) 的特点, 并且分类收集和处理程度低^[11]. 发展中国家在回收机制、处理技术和管理策

略等方面与德国、瑞典、日本等发达国家相比, 还存在很多亟待解决的问题^[16], 其中最为突出的问题是污染物排放不达标^[17-18]. 研究表明, 污染排放低的热解汽化炉主要分布在日本和欧洲^[19]. 文献 [4] 指出中国国内 MSWI 因低于标准的烟气排放而备受指责, 主要原因包括: 垃圾成分特殊、运行经验缺乏、资金运转不到位、监管测量措施不可靠等. 由于国内经济发展不均衡实际状况, 发达地区多引进技术成熟

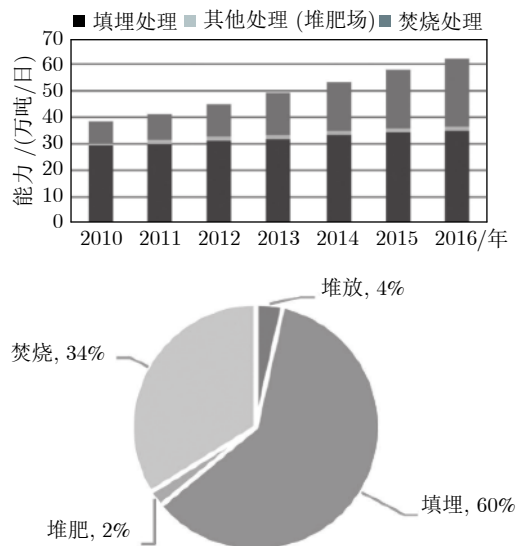


图 2 中国 2010 年~2016 年 MSW 处理能力统计和 2016 年 MSW 处理比例

Fig.2 Statistical results of MSW processing capacity in China mainland from 2010 to 2016 and the proportion of MSW processing in 2016

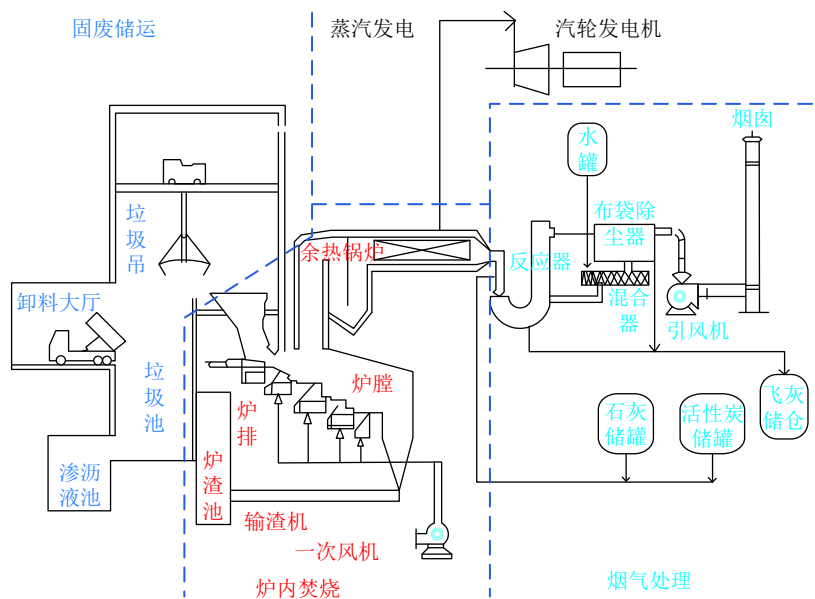


图 1 MSWI 过程示意图

Fig.1 MSWI process diagram

的机械炉排炉, 而小城市和中西部多采用成本较低的硫化炉. 针对中国现状, 文献 [20] 指出中国 MSWI 的重点是预防烟气排放所造成的二次污染, 需要研究适合中国 MSW 特性的本土化高级焚烧技术. 笔者认为, 解决上述问题需要从环保规定、监督管理、工艺保障和控制策略等多个维度进行考虑. 从控制学科的视角, 其途径之一是研制面向固废焚烧过程的智能优化控制系统、智能优化决策系统和智能优化决策与控制一体化系统^[21], 首要问题是实现污染排放物的实时在线检测和 MSWI 过程的运行优化控制^[22].

MSWI 排放的最受争议的副产品是二噁英类化合物 (Dioxin-like chemicals, DLC). DLC 是对多氯代二苯并-对-二噁英 (Polychlorinated dmenzo-P-dioxins, PCDDs)、多氯苯并呋喃 (Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs) 和共面多氯联苯 (Coplanar polychlorinated diphenyls, Co-PCBs) 等化合物的总称, 其中的 PCDDs 和 PCDFs 总称为二噁英 (Dioxin, DXN)^[23-24]. DXN 是具有极强化学和热稳定性的剧毒持久性有机污染物, 被称为“世纪之毒”: 中毒较轻者会破坏内分泌系统和损害智力, 中毒严重会损伤染色体和导致细胞癌变^[24-25]. 更甚者, DXN 在生物体内具有积累和放大效应 (图 3 为造成美国旧金山湖泊污染, 其结构和特性均与 DXN 类似的有机含氯类杀虫剂双对氯苯基三氯乙烷 (Dichlorodiphenyltrichloroethane, DDT) 的生态食物链积聚示意图), 会导致生物体出现致畸、致癌和致

突变等“三致”效应^[26], 对生态环境以及人类健康产生巨大的现实和潜在危害^[27].

研究表明, MSWI 占全球 DXN 人为排放源的 37.6%^[28], 这也是引发公众高关注度和强烈抗议, 以致于形成焚烧建厂“邻避效应”的主要原因^[29-30]. 文献 [31] 对 MSWI 过程 DXN 的排放特性、形成机理和最小化措施进行简述. 文献 [32] 指出, 2006 年调研的中国 19 座商业焚烧炉仅有 6 座满足欧盟的排放标准. 2006 年中国 DXN 排放标准为 1.0 ng TEQ/Nm³^[33], 为同时期欧盟排放标准的 10 倍. 2014 年中国将排放标准提高为与欧盟一致的 0.1 ng TEQ/Nm³^[34]. 文献 [35] 测量了中国 10 座焚烧炉近年来 DXN 排放浓度为 0.016~0.104 ng TEQ/Nm³, 其中 9 座达标. 与此同时, 文献 [4] 指出, 意大利的 DXN 排放浓度仅为欧盟标准的 50 分之一. 因此, 与发达国家相比, 中国大部分 MSWI 过程的 DXN 排放浓度仍然偏高.

针对 DXN 所带来环境问题和健康隐患, 国内科研人员进行了多个维度视角的研究^[36-40], 但 DXN 组分多样性和性质差异性导致现有技术难以实现普适性检测^[41]. MSWI 排放的 DXN 浓度为超痕量, 对检测技术的特异性、选择性和灵敏度要求很高^[42]. 目前常用的 DXN 检测手段是高分辨气相色谱-高分辨率质谱联机 (High resolution gas chromatography-online method of high resolution mass spectrometry, HRGC/HRMS) 法、生物检测法以及免疫法等离线直接检测法^[43-44], 这类方法的步骤是: 先在线连续采样烟气 4~6 小时, 再在实验室离线和分析化验近 1 周的时间, 具有周期长、滞后大、成本高等缺点^[45]. 文献 [46] 所提方法虽然减少了操作时间, 降低了有害溶剂消耗及成本, 但仍未实现在线实时检测. 文献 [47] 研制了对含 DXN 的排放烟气进行连续采样的装置, 但仍然需要离线化验. 目前, 工业现场和环保部门监测 DXN 排放的主要手段仍然是上述具有复杂度高、滞后时间尺度大 (月/周)、实验室化验分析等特点的离线直接检测法^[4].

文献 [48] 指出, 进行 DXN 排放浓度的在线测量对优化控制 MSWI 过程十分必要. 先检测与 DXN 具有密切映射关系的高浓度化学物质 (如单氯苯) 等指示物/关联物, 再利用映射模型计算 DXN 排放浓度的在线间接检测法^[49], 是目前的研究热点^[50-55]; 该类方法的目标是依据 DXN 排放浓度的在线检测值制定 MSWI 操作参数的调整策略, 进而实现变工况下 MSWI 过程的控制与优化^[56]. 文献 [57] 首先在线检测低挥发性有机氯 (Low-volatile organic chlorine, LVOCL), 再进一步估计 DXN 排放浓度, 将时间滞后尺度缩短至 1 小时. 上述方法存在的问题是: 指示物/关联物在线检测设备的高复杂性和

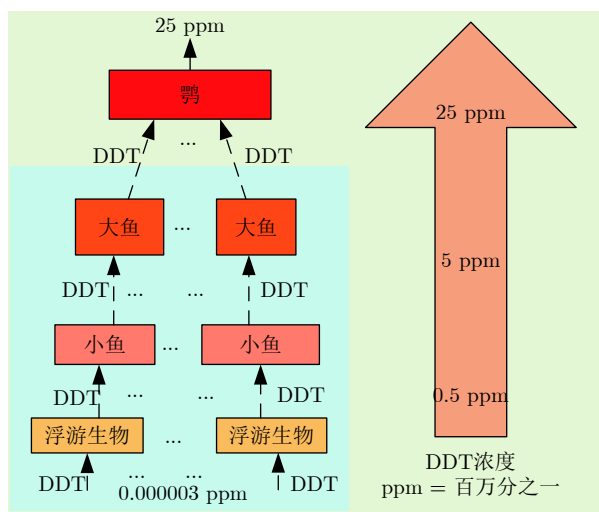


图 3 与 DXN 具有类似结构和特性的 DDT 生态食物链积聚图

Fig.3 Schematic diagram of the accumulation of DDT ecological food chain with similar structure and characteristics as DXN

低性价比导致此类方法难以工业应用, DXN 映射模型的精度也有待提升. 此外, 此类方法的时间滞后性难以满足 MSWI 过程以降低 DXN 排放为目标的实时运行优化控制. 因此, 该方法具有检测设备复杂度高和造价昂贵、滞后时间尺度居中 (小时级)、在线测量等特点.

由上可知, 基于上述方法无法进行 DXN 排放浓度的在线实时检测. 软测量技术在工业过程难以检测参数的实时在线推理估计中得到了广泛应用. 该方法具有检测设备复杂度高要求低、滞后时间尺度小 (分钟或秒级)、在线测量等特点^[58]. 面向 MSWI 过程, 以少量样本构建 DXN 排放回归模型^[59-60], 采用相关性分析、主成分分析 (Principal component analysis, PCA) 确定输入变量构建 DXN 排放神经网络软测量模型^[45] 等研究均有报道. 国内基于控制学科视角的研究成果仅见于 2016 年结题的以“二噁英软测量精简建模研究”为目标的国家自然科学基金项目^[61], 其建模样本数量极为稀少导致模型精度有待提高. 总体上, 文献中能够检索到的 MSWI 过程 DXN 排放软测量成果较少^[62-63], 以国内正在运行、数量占绝对优势的炉排炉的实际工业数据进行 DXN 排放浓度软测量建模的研究鲜有报道.

综上所述, 实验室大滞后的离线直接检测方法和基于指示物/关联物在线间接检测法均难以有效支撑以降低 DXN 排放浓度为直接目标的 MSWI 过程运行优化与反馈控制. 为消除民众对 DXN 排放浓度长周期、间断性检测数据的不信任, 避免 MSWI 建厂的“邻避困境”, 在线实时检测 DXN 排放浓度迫在眉睫. 本文首先结合 MSWI 过程的 DXN 排放机理特性, 综述离线直接检测法、指示物/关联物在线间接检测法以及软测量法的现状, 重点剖析基于 MSWI 过程数据进行 DXN 排放浓度软测量所面临的难点问题, 最后指出进行 DXN 排放浓度智能软测量的研究方向和前景.

1 城市固废焚烧 (MSWI) 过程的 DXN 生成与排放特性描述

1.1 DXN 描述

MSWI 过程排放 DXN 的现象在 1977 年首次引起科研人员的关注^[64]. 研究表明, DXN 的 210 种同类物中包括 5 种 PCDDs 和 135 种 PCDFs^[43], 其中剧毒有 30 种. 文献^[65] 指出 17 种主要 PCDD/F 同类物中仅有 3 种是线性独立的. 图 4 为 DXN 的两种最常见结构.

在所有的同类物中, 毒性最强的 2,3,7,8-四氯代二苯-对-二噁英 (Tetrachlorodibenzo-p-dioxin,

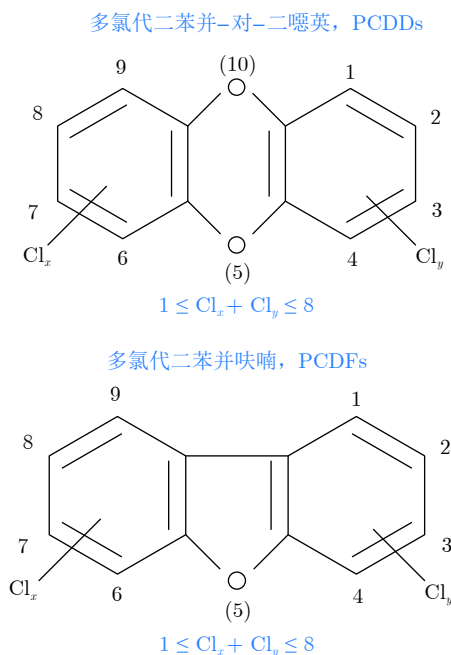


图 4 PCDDs 与 PCDFs 分子结构图

Fig. 4 Schematic diagram of the molecular structure of PCDDs and PCDFs

TCDD) 已被世界卫生组织列入首批 12 种持久性有机污染物^[66]. 2001 年, DXN 被列入以减少、消除和防范持久性有机污染物对人类健康和生态环境危害为宗旨的《斯德哥尔摩公约》^[67], 其主要来源包括: 城市和工业固体废物焚烧过程、含氯化学品及农药生产过程、纸浆和造纸工业的氯气漂白过程等. 文献^[68] 指出, 因工业结构和垃圾处理方式与西方的差异导致中国 DXN 来源有所不同. 文献^[44] 指出, 中国内地 2004 年排放 10.2 kg 毒性当量 (Toxic equivalent quantity, TEQ) 的 DXN, 其中空气中 5.0 kg TEQ, 水体中 0.041 kg TEQ, 产品中 0.17 kg TEQ, 通过残渣、飞灰等环境排放 5.0 kg TEQ. 结合图 2 可知, 2010 年后中国 MSW 焚烧炉的数量急剧增长. 因此, MSWI 过程排放的 DXN 占全部人为来源的比例在国内将逐渐增加.

1.2 面向 DXN 排放的 MSWI 工艺特性

MSWI 的主要设备包括焚烧炉、移动炉排、余热锅炉和尾气处理设备等, 其中: 焚烧炉将 MSW 转化为残渣、灰尘、烟气与热量, 位于焚烧炉底部的移动炉排促使 MSW 有效和完全燃烧, 余热锅炉产生蒸汽推动汽轮机产生电力, 烟气中的灰尘和污染物通过尾气处理设备净化后排入大气. 其工艺过程如图 5 所示.

结合图 1 和图 5 可知: MSW 由专用的运输车收集后运至卸料车间, 倾倒入密封的存放池内; 由

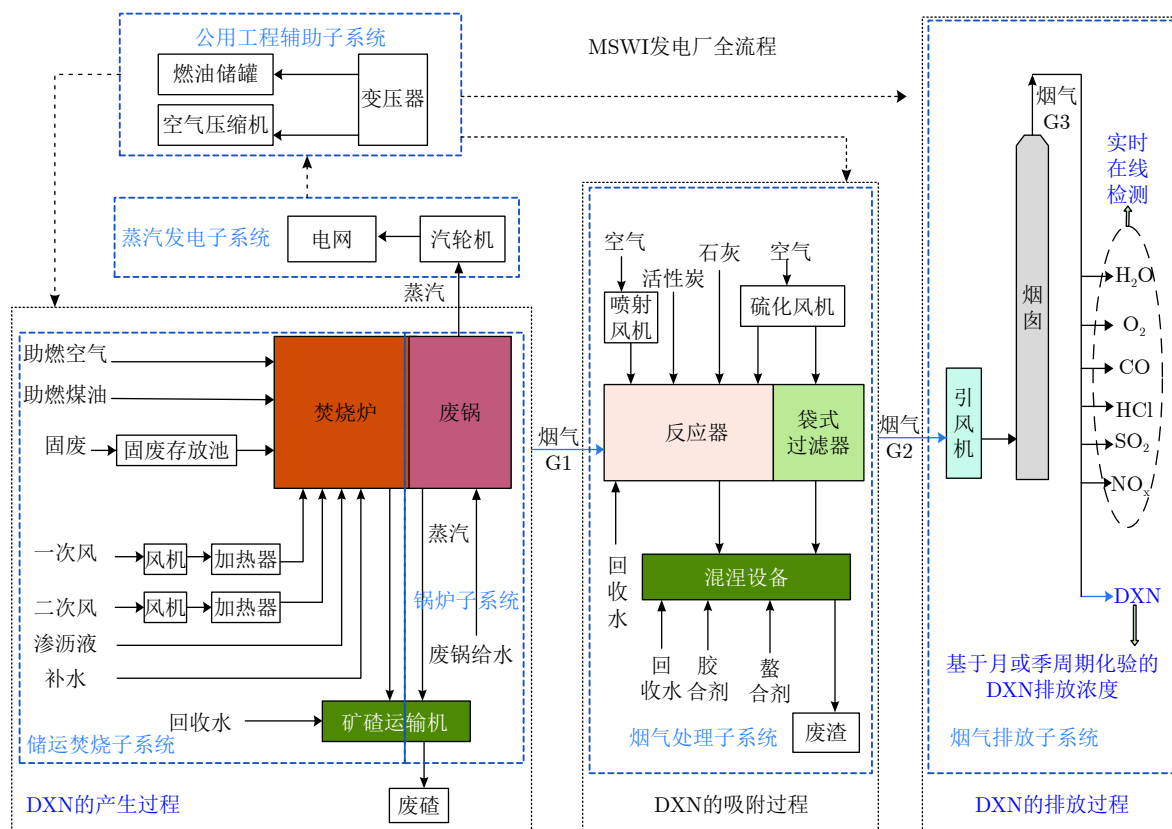


图5 基于炉排炉的MSWI工艺流程图

Fig.5 Schematic diagram of MSWI process based on grate furnace

人工操控的垃圾吊抓起放入焚烧炉的进料斗内, 液压给料机将其推至往复机械炉排炉; MSW 在焚烧炉内依次经历干燥、点燃、燃烧和烧尽四个阶段, 其中, 燃尽后的残渣掉入水冷渣斗内, 再由输渣机将其推入炉渣池内, 收集后送至填埋场处理; 焚烧产生的烟气由余热锅炉转换为高压蒸汽并推动汽轮机组发电, 锅炉出口的待处理烟气进入脱酸反应器进行中和反应, 并在反应器入口处添加石灰和活性炭以吸附其中的 DXN 和重金属, 其中, 飞灰进入飞灰储仓, 烟气进入布袋除尘器; 烟气在袋式除尘器中被除去烟气颗粒物、中和反应物和活性炭吸附物, 处理后又分为三个部分: 尾部飞灰进入灰仓后运走进行无害化处理, 部分烟灰混合物在混合器中加水后重新进入脱酸反应器, 尾部烟气由引风机经烟囱排入大气, 排放尾气中含有 HCL、SO₂、NO_x、HF 和 DXN 等物质。由上述过程产生的 DXN 形态包括焚烧灰、飞灰和排放气体 3 种, 其中, 前 2 类需进行特殊处理, 焚烧灰产生量最大但含 DXN 浓度较低, 飞灰产生量稍小但含 DXN 浓度较焚烧灰高; 最后 1 类 (排放气体) 中的 DXN 排放浓度包括垃圾不完全燃烧生成和新规合成反应 (de novo sythesis) 生成两种方式^[43]。

综上所述, MSWI 包含了 DXN 的生成、吸附和排放共 3 个子过程, 其分别包含在标记为 G1、G2 和 G3 的烟气中。这些不同阶段的烟气中所包含的 DXN 浓度具有差异性。研究表明, 除了 MSW 中原本含有的 DXN, 在焚烧炉和余热锅炉内的“加热-燃烧-冷却”过程也会产生 DXN。为保证有毒有机物的有效分解, 焚烧烟气应达到至少 850 °C 并保持至少 2 s; 在达到该温度之前, DXN 在不同温度区域的产生机理具有差异性。

在焚烧阶段, DXN 的生成过程可表示为

$$f_{\text{DXN}}^{\text{generation}}(\cdot) : f_{\text{DXN}}^{1\text{temperature}}(\cdot) \Rightarrow \cdots \Rightarrow f_{\text{DXN}}^{j\text{temperature}}(\cdot) \Rightarrow \cdots \Rightarrow f_{\text{DXN}}^{J\text{temperature}}(\cdot) \quad (1)$$

其中, $f_{\text{DXN}}^{j\text{temperature}}(\cdot)$ 表示 DXN 产生的第 j 个温度区域。

在烟气处理阶段, 石灰和活性炭被喷射入反应器用以移除酸性气体和吸附 DXN 及某些重金属, 再经袋式过滤器过滤后通过引风机排入烟囱。此处将 DXN 的吸附处理过程标记为 $f_{\text{DXN}}^{\text{absorption}}(\cdot)$ 。需指出的是, 此阶段存在的至今机理不清的 DXN 记忆效应 $f_{\text{DXN}}^{\text{memory}}(\cdot)$ 也导致排放浓度增加。

通常, 上述炉内焚烧和烟气处理阶段中与 DXN

产生和吸收相关的过程变量以秒为周期由分布式控制系统 (Distributed control system, DCS) 采集与存储. 同时, 排放烟气中的易检测气体 (CO 、 HCl 、 SO_2 、 NO_x 和 HF 等) 的浓度通过在线检测仪表实时检测, 这些易检测气体与 DXN 间的映射关系为 $f_{\text{DXN}}^{\text{stackgas}}(\cdot)$. 焚烧企业或环保部门通常以月或季为周期对 DXN 排放浓度采用直接检测法离线化验. 综上, MSWI 过程中与 DXN 排放浓度相关的流程可表示为

$$f_{\text{DXN}}^{\text{generation}}(\cdot) \Rightarrow f_{\text{DXN}}^{\text{absorption}}(\cdot) \Rightarrow f_{\text{DXN}}^{\text{stackgas}}(\cdot) \quad (2)$$

因此, MSWI 过程的 DXN 排放存在如下特点: DXN 生成和吸附阶段的机理复杂不清, 难以构建精确的数学模型进行描述; 工业现场 DXN 排放浓度检测周期长、成本高, 导致可标记建模样本稀缺; MSWI 过程具有多阶段的温度特性; 海量无标记过程变量所蕴含的数据知识难以有效挖掘等.

1.3 MSWI 过程的 DXN 生成描述

因国情和区域差异, MSW 的组分具有复杂性、多样性和不均匀性等特点. 文献 [69] 首先提出建立在氯酚反应基础上的 DXN 气相生成模型. 文献 [43] 将 DXN 生成反应分为新规合成和基于氯酚等前驱物生成 2 类, 其中前者表示由未燃尽的炭与多种碳氢化合物进行氧化生成杂环碳氢化合物再氯化后生成, 后者表示前驱物经聚化反应生成. 文献 [70] 对炉内 DXN 生成、飞灰表面催化反应、新规合成等模型进行比较. 虽然不同研究者所提出的 DXN 生成模型具有差异性, 但影响 DXN 生成的主要物质保持不变, 包括氯、氧气、铜、硫、水、氨和尿素等^[71]. 文献 [72] 给出了 MSW 燃烧中和燃烧后的 DXN 生成模式. 依据 DXN 的生成机理和反应条件, 文献 [73] 将焚烧过程分为如图 6 所示的 5 个不同区域, 即预热区、炉膛反应区、高温换热区、低温换热区和灰渣区.

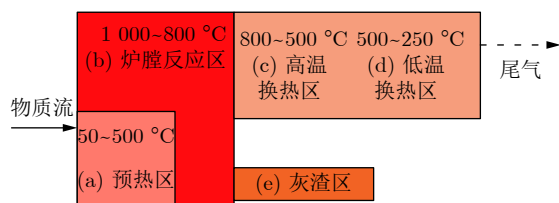


图 6 MSWI 过程 DXN 生成区域示意图

Fig. 6 DXN generation area diagram of MSWI process

图 6 中, (a) 为预热区, 温度在 50~500 °C 间, 释放 MSW 中含有的 DXN 类物质, 其中 DXN 前驱物通过化学反应生成 DXN. 在此区域内释放和生成的 DXN 将进入炉膛反应区; (b) 为炉膛反应区,

温度在 1 000~800 °C 间, 理论上预热区内释放和生成的 DXN 及前驱物会被高温分解. 此阶段分解状况的好坏将影响后续阶段 DXN 类物质的再生成; (c) 为高温换热区, 温度在 800~500 °C 间, 此区域 DXN 的生成以高温蒸汽为主, 与区域 (d) 和区域 (e) 相比具有生成时间短、生成量少等特点, 以高温气相反应为主, 并且这些反应满足一阶动力学反应模型; 低温换热区 (d) 的温度在 500~250 °C 间, 主要进行前驱物表面催化生成和新规合成, 其中前者包括 DXN 的生成、解吸附、脱氯和分解, 后者受碳形态、催化剂、氧含量以及反应区温度的影响, 分为气态氧被金属化学吸收、碳被氧化、碳结构被分解、碳结构卤化与脱卤反应产生芳香烃和 DXN、以及 DXN 分解转化等; 灰渣区 (e) 以新规合成为主. 研究表明, 烟气中的残碳含量和氧含量与新规合成的 DXN 量成正比.

1.4 DXN 排放的控制措施

文献 [74] 指出, 通过优化 MSWI 过程操作参数实现 DXN 排放浓度最小化是焚烧企业当前的关注焦点. 文献 [75] 综述 DXN 排放控制措施包括: 1) 良好的燃烧实践经验与末端处理 (洗涤处理与布袋除尘) 相结合. 燃烧实践经验包括: 原料与进料控制、燃烧效率最大化与余热锅炉状态管理、MSWI 过程变量控制与监视、故障安全与应急系统等, 其难点在于: 一是含有大量氯的原料使 DXN 排放浓度很难控制, 二是 MSWI 过程 DXN 记忆效应的存在导致 DXN 排放会增加. 2) 采用基于 NH_3 -SCR 催化剂、 NH_3 和尿素的选择性催化还原措施. 将重新加热的烟气注入催化反应器以促使高温下 DXN 进行氧化, 缺点是投资高、运行成本高和需要控制催化剂供给量. 3) 注入循环使用的硫化物. 需要对原料进行粉碎等处理, 但存在以下缺点: 一是该方法会毒化金属催化剂的表面层、增加 SO_2 排放浓度和电厂运行成本; 二是未燃烧物质会增加 DXN 生成量. 4) 注入氮化合物. 其优点是不会毒化金属催化剂表面层, 但其他相关检测研究还鲜有报道. 对比可知, 方式 1) 从工程技术角度较容易实现并且具有费用低和效率高的优点, 注入氮或硫化物的方式 2) 或 3) 可取得降低 DXN 排放的效果, 采用选择性催化还原措施的方式 3) 有效但导致成本增加, 使得焚烧过程低效.

文献 [76] 针对工业硫化炉采用以硫脲为抑制剂进行 DXN 和 NO_x 同时控制的实验. 文献 [77] 建立基于电子束辐照去除 DXN 的动力学模型. 文献 [78] 评估垃圾衍生燃料 (Refuse derived fuel, RDF)-焚烧模式和 MSW-煤混烧方式, 指出因 RDF 具有更

高的能量回收效率使得前者更有利于控制污染排放, 认为杭州区域 MSWI 存在的问题在于其低效的 MSW 源头分离模式. 文献 [79] 给出了固废气化燃烧过程中同时控制 DXN 和 NO_x 浓度的实验参数. 文献 [80] 指出采用活性炭吸附处理烟气中的 DXN 仅是将其转移到飞灰中, 采用抑制剂防止 DXN 生成是当前的研究热点. 文献 [35] 给出不同烟气净化方式对 DXN 排放的影响, 表明有效的末端处置装置有利于 DXN 的减排.

文献 [81] 以常州市为例, 对 3 种不同类型的烟气处理技术进行评价, 指出应从 MSWI 全生命周期考虑选择哪种类型的末端处理装置.

目前, 中国引进的炉排炉型 MSWI 多采用文献 [75] 所综述的方式 1) 进行 DXN 排放控制. 中国国内在原料准备与控制、过程变量控制与监视、故障安全与应急系统、实践经验积累等方面均与发达国家存在差距, 导致中国 DXN 污染排放备受指责, 焚烧建厂至今仍存在“邻避效应”. 因此, 实现 DXN 排放浓度的有效检测与优化控制是当务之急.

2 DXN 检测现状

研究表明, 某些焚烧烟气中与 DXN 具有高相关性的含氯前驱物等指示物/关联物更易实现检测^[48, 82], 排放烟气中的烟尘浓度、HCL 浓度和 SO_2 浓度等与 DXN 也具有一定的相关性^[83-85], MSWI 中的过程变量与 DXN 间的映射关系相对较弱^[45]. 软测量模型采用生产过程可测变量作为输入, 结合专家与机理知识, 采用状态估计方法对难以检测参数进行在线估计, 以软件替代硬件功能, 能够避免难以检测参数检测的时间滞后性、检测设备复杂性等问题^[58]. 虽然基于关联物/指示物的 DXN 在线检测方法在本质也是一种软测量方法, 但这类方法具有自身特点: 一是指示物/关联物的检测需要复杂的在线取样、化验和分析设备, 如文献 [86] 指出 DXN 在线检测对分析仪表装置的灵敏度、稳定性、精确度、响应时间及现场烟气采样设备的要求很高; 二是指示物/关联物的检测设备造价昂贵, 如目前国内正在工业现场进行测试的基于氯苯指示物的在线检测设备售价近 500 万元; 三是这类关联物/指示物多在烟气处理设备的前端与后端对焚烧烟气进行检测, 与软测量模型常用的输入 (能够以秒级单位实时采集与存储的过程变量) 在时间尺度上具有较大的差异. 因此, 本文将单独归为一类, 使其与以易检测过程变量为输入的软测量方法有所区别. 此外, 上述三类方法在检测时间的时效性上是按照周、小时、秒的尺度逐渐减小的.

本文将 DXN 检测分为离线直接检测法、指示

物/关联物在线间接检测法以及软测量法, 如图 7 所示.

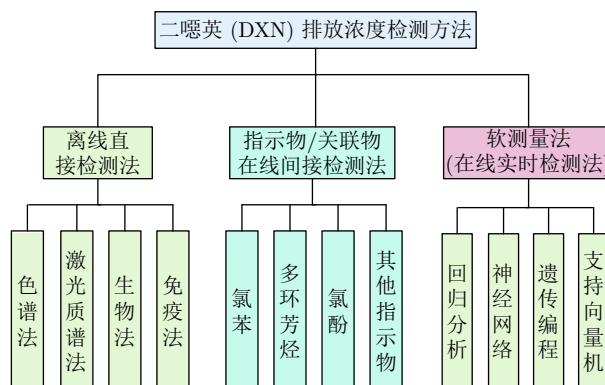


图 7 DXN 排放浓度检测方法分类图

Fig. 7 Schematic diagram of DXN emission concentration detection method classification

2.1 离线直接检测法

文献 [43, 87] 对色谱法、激光质谱法、免疫法、生物法等离线直接检测法进行了较为详细的综述, 此处仅做简单介绍.

2.1.1 色谱法

色谱法是国际公认 DXN 的检测标准, 尤其是 HRGC/HRMS 方法, 步骤包括现场样本采集、DXN 提取与净化、同位素标记、色谱柱分离、与检测器联用进行定性与定量分析等, 优点是能够分离每种 DXN 同类物并准确度量, 缺点是测试周期长、费用高、需专业测试设备和人员.

2.1.2 激光质谱法

激光质谱法首先基于激光波长选择性电离某些分子同时抑制其他离子信号, 再采用飞行时间质谱仪进行质量选择, 其理论依据是每种 DXN 同类物具有独特的光谱结构和较窄带宽^[88], 流程包括现场样本采集、DXN 浓缩抽取、低能激光激发气态、高能激光电离、质谱图分离等, 优点是快速、高灵敏度、高时间分辨、多种同类物可并行分析等^[89-90], 缺点是需要事先获取待检测 DXN 同类物的光谱结构.

2.1.3 生物法

2.1.3.1 酶活力诱导生物法

酶活力诱导生物法通过特殊受体芳香烃测量 DXN 毒性, 步骤包括现场样本采集、DXN 提取与分离、培养基与抗体基培育、荧光强度测量、毒性计量等, 常用于 DXN 污染物的快速筛选^[91], 其优点是周期短、成本低、可大量样品同时测定等, 缺点是不

能测出待检测样品中每种 DXN 同类物的量值。

2.1.3.2 酶免疫分析法

酶免疫分析法利用老鼠或兔子的单克隆或复合克隆抗体与 DXN 同类物高度结合的特性, 建立竞争抑制酶免疫方法以实现 DXN 毒性测量^[92], 步骤包括现场样本采集、DXN 纯化分离、抗体培育、光密度值测定、DXN 毒性计算等^[93], 优点是分析简便、易操作、测定周期较短 (3~4 天), 缺点是不能测出每种 DXN 同类物的具体量值、需要测定标准曲线、样品量大时测试难度增加以及需采用光谱法进行系统校正等^[94]。文献 [95] 的研究表明, 该方法准确度高于酶活力诱导生物法。

2.1.3.3 荧光素酶法

荧光素酶法利用基因工程技术合成哺乳动物细胞色素基因与萤火虫荧光酶基因, 并重组到大鼠肝癌细胞系染色体上形成配体复合物, 进一步合成与 DXN 成正比的荧光素, 实现 DXN 毒性当量检测^[96], 步骤包括现场样本采集、DXN 提取、荧光合成酶与配体复合物、荧光素合成与强度测定、毒性计算等, 优点是基于基因工程进行、灵敏度高、检测时间短 (24 h), 缺点是不能测出每种 DXN 同类物的具体量值。文献 [97–98] 的研究表明, 该方法强于酶活力诱导生物法。文献 [99] 将该方法用于测定 MSWI、

危险废物、化工行业等废气的 DXN 浓度, 并分析其与 HRGC-HRMS 的相似性。文献 [44] 综述了该方法在食品、土环境、水环境等领域的应用, 指出其在国内的应用还有待于推广。

文献 [87] 从预处理、检测周期、检测成本、灵敏度、实验室投入等方面对上述几种生物法进行了对比, 如表 1 所示。

2.1.4 免疫法

该方法分为基于 DXN 类抗体和依赖于 DXN 活化芳香烃受体 2 类, 后者可用以计算 DXN 同类物的总毒性当量, 步骤包括现场样本采集、DXN 提取、免疫抗体制备、DXN 与抗体结合、沉淀物定量检测、毒性计算等, 其优点是操作简便对检测仪器要求低, 缺点是免疫抗体制作复杂、只能检测有限类型的 DXN 同类物等。

2.1.5 离线直接检测法标准规范的发展

离线直接检测法经过多年的发展形成了完整规范的体系, 并且不同国家均建立了相应的标准规范。表 2 给出了 DXN 检测标准的发展历程。

上述离线直接检测法的分类检测与步骤汇总如图 8 所示。

综上可知, 离线直接检测法不能在线测量 MSWI 过程的 DXN 排放浓度。

表 1 DXN 生物检测法优缺点的对比^[87]
Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of DXN bioassay detection method^[87]

方法	预处理	检测周期 (天)	检测成本 (美元)	灵敏度 (pg/g)	实验室投入 (美元)
酶活力诱导生物法	简便	3	1 000~1 200	1.000	200 000
酶免疫法	简便	2	200~900	0.500	200 000
荧光素酶法	简便	1	200~900	0.025	200 000

表 2 DXN 检测标准的发展历程
Table 2 Development of DXN detection standards

序号	标准号	描述	年份	国家	文献
1	EPA 1613 (美)	同位素稀释法测定八氯二噁英及其呋喃	1994年10月	美国	[100]
2	EPA 23 (美)	MSWI过程中多氯化二苯并二噁英的测定	1995年12月	美国	[101]
3	EPA 8280 (美)	多氯化二苯并二噁英和呋喃的分析测定, 高分辨气相低分辨质谱法	1996年12月	美国	[102]
4	EPA 1668A (美)	高分辨气质联用测定水、土壤、沉积物、生物体和组织中的多氯联苯	1999年12月	美国	[103]
5	JIS K0311 (日)	排入空气中的PCDDs、PCDFs以及Co-PCBs的气相色谱-质谱联用检测方法	1999年9月	日本	[104]
6	EN1948-1 (欧盟)	DXN排放统一检测标准	2006年	欧盟	[105]
7	HJ/T77-2001 (中)	多氯代二苯并二噁英和多氯代二苯并呋喃的测定, 同位素稀释高分辨毛细管气相色谱-高分辨质谱法	2001年	中国	[106]
8	HJ 77.3-2008 (中)	固体废物二噁英类的测定, 同位素稀释, 高分辨气相色谱-高分辨质谱法	2008年	中国	[107]
9	HJ/T 365-2007 (中)	规定危险废物焚烧处置设施二噁英排放监测技术要求	2007年	中国	[108]
10	GB 18485-2001 (中)	生活垃圾焚烧污染控制标准	2001年	中国	[109]
11	GB 18485-2014 (中)	生活垃圾焚烧污染控制标准	2014年	中国	[110]

注: 中国的HJ/T 77-2001标准改进于美国的EPA 1613, HJ 77.3-2008改进于美国的EPA 8280。

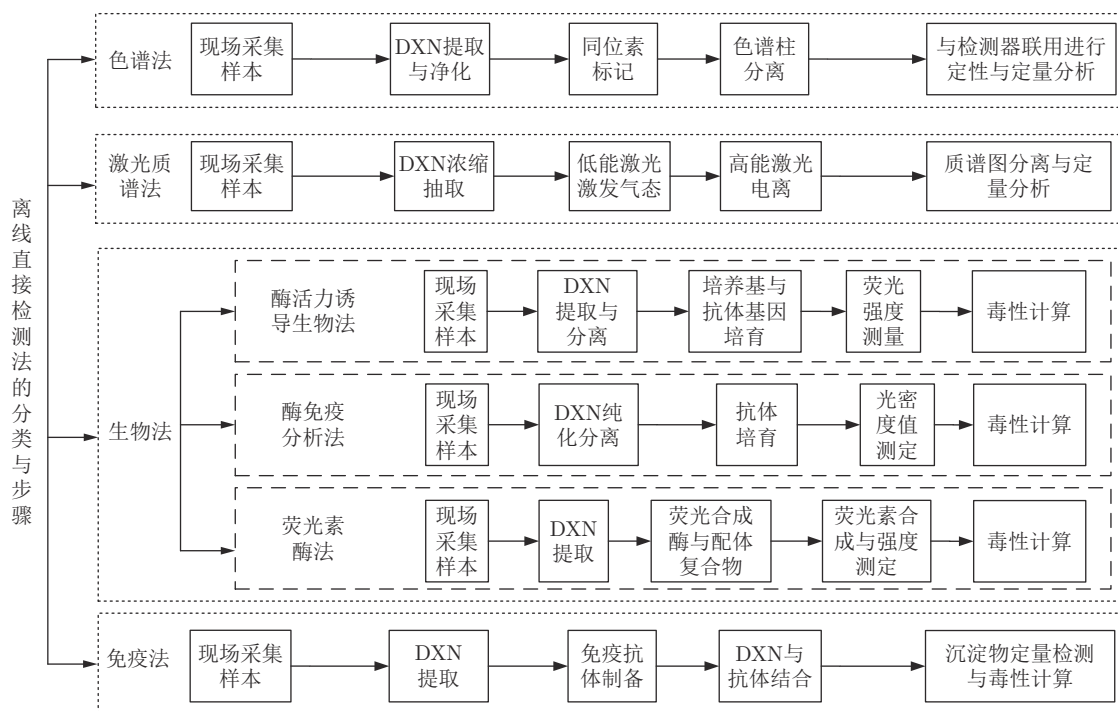


图 8 DNX 离线直接检测法分类与检测步骤汇总

Fig.8 DNX offline direct detection method classification and detection steps summary diagram

2.2 指示物/关联物在线间接检测法

DXN 排放浓度的在线检测对分析仪表装置的灵敏度、稳定性、精确度、响应时间及现场烟气采样设备的要求很高^[111]。相较之下,指示物/关联物检测法更易实现和操作^[48, 112],即首先检测指示物浓度,再利用映射模型换算得到 DXN 排放浓度,结构如图 9 所示。

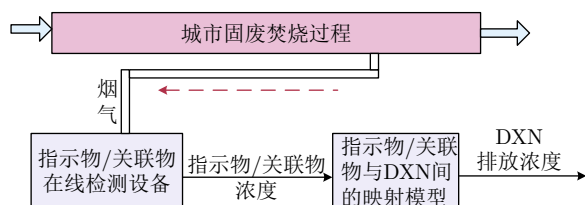


图 9 基于指示物/关联物的 DNX 在线间接检测法

Fig.9 Indirect detection method of DXN based on indicator/associated substance

文献 [113] 将 DXN 指示物分为小分子气态无机物 (一氧化碳、氯气、氯化氢等)、含氯前驱物 (氯苯、氯酚、多氯联苯、氯代烃等)、不含氯前驱物 (多环芳烃、乙烯、丙烯、丁二烯、环戊二烯、乙烯基乙炔、甲苯等) 和半挥发或不挥发性有机氯等 4 类。相较于离线直接检测法,文献 [24, 111] 将此方法称为在线检测方法。

2.2.1 氯苯 (Chlorobenzene, CBz)

六氯苯和 DXN 间的相关性在危险废物焚烧炉烟气中首次被发现^[114],之后 Pandelova 等^[115]在 MSW 与煤的混烧烟气中发现五氯代苯也具有类似特性。文献 [116] 指出多氯联苯比多环芳烃、氯苯、氯酚、联苯等指示物具有更强的 DXN 相关性。研究表明, CBz 与 DXN 的生成机理较为相似^[48],两者相关系数为 0.98^[117]。文献 [118] 采用偏最小二乘 (Partial least squares, PLS) 构建了 CBz 与 DXN 间的多元回归模型,但需要大量检测数据才能保证模型的稳定性。文献 [51, 119] 研制了实时监视 CBz 的质谱系统。文献 [120–122] 利用共振增强多光子电离技术联合飞行时间质谱技术,开展以氯苯为指示物的 DXN 在线检测研究。

文献 [39] 针对国内两台循环流化床焚烧炉的实际排放情况,对烟气中的 DXN 和 CBz 含量进行检测,研究 CBz、四氯苯和 DXN 的排放特性及相关性,建立 CBz 与 DXN 及其毒性当量间的映射模型,指出完善映射模型还需要更持续深入的研究,研究结果有望为指导 MSW 的优化运行、DXN 抑制剂与活性炭的合理经济使用提供支撑。

严密等^[123]采用相关性分析研究烟气中氯苯、多环芳烃和 DXN 间的相关系数。文献 [55] 基于医疗废弃物焚烧炉的研究表明, CBz 的最优生成温度区间为 350–400 °C,其生成量与 O₂ 含量成正比,并基

于实验样本构建了 CBz 和 DXN 间的映射模型。

文献 [124] 提出了将 CBz 测量周期缩短为 0.5 小时的新方法, 并进行了为期 3 个月的烟气监视, 研究成果对控制 DXN 排放和实时优化焚烧炉况意义重大。

文献 [113] 面向国内循环流化床 (Circulating fluid bed, CFB) 的 MSWI 过程, 测量燃烧系统燃烬前后、余热系统过热器后、烟气处理系统半干前与布袋除尘器后等不同位置的 CBz 和 DXN 数据, 分析 CBz 和 DXN 的特征, 构建多检测位置间的映射模型, 将 DXN 检测滞后周期从离线 1 周缩短至在线半小时, 但在映射模型普适性以及在线检测系统工业化应用等方面还有待于完善, 该研究成果对实现 MSWI 多工序间的协同优化控制意义显著。

2.2.2 多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH)

多环芳烃 (PAH) 是排放烟气中具有较高浓度的非完全燃烧物质 [125], 其与 DXN 密切相关且两者在产生数量方面的趋势相同 [126-127]。文献 [50] 基于聚氯乙烯 (Polyvinyl chloride, PVC) 在氮气流热解中形成的模拟烟气, 给出 PAH 与 DXN 前驱物的实时浓度曲线并估算 DXN 浓度范围。文献 [128] 研制了能够实时在线跟踪分析 PAH 的质谱仪。

2.2.3 氯酚 (Chlorophenols, CP)

文献 [129] 构建气相 CP 和颗粒相 DXN 间的 PLS 模型。文献 [117] 针对 4 种不同类型的工业固废, 研究流化床焚烧炉和回转窑-炉排炉中 CP 和 DXN 的相关性。文献 [130-131] 提出构建基于 CBz 和 CP 的 DXN 在线监测系统。研究表明, CP 作为指示物在 DXN 浓度预测性能上稍弱于 CBz [48, 132]。文献 [133] 综述 CP 在 MSWI 中的生成过程、与 CBz 间的关系和作为前驱物生成 DXN 的机理, 并指出 MSWI 过程的自身特性会导致指示物/关联物与 DXN 间的相关性存在差异性。

2.2.4 其他指示物

文献 [134] 指出低挥发性有机卤素化合物 (Low-volatile organohalogen compounds, LVOH) 与 DXN 存在记忆效应的相关性。文献 [135] 提出通过分析松针表面 DXN 浓度对 MSWI 过程的污染排放进行监测。

文献 [136] 基于自动采样和分析设备以每小时的间隔检测烟气中的低挥发性有机氯 (Low-volatile organic chlorine, LVOCL), 使得操作人员能够估计 DXN 排放浓度, 结果表明启炉阶段的 LVOCL 是 MSWI 运行 50 h 后的 95 倍, 该在线测量系统如图 10 所示。

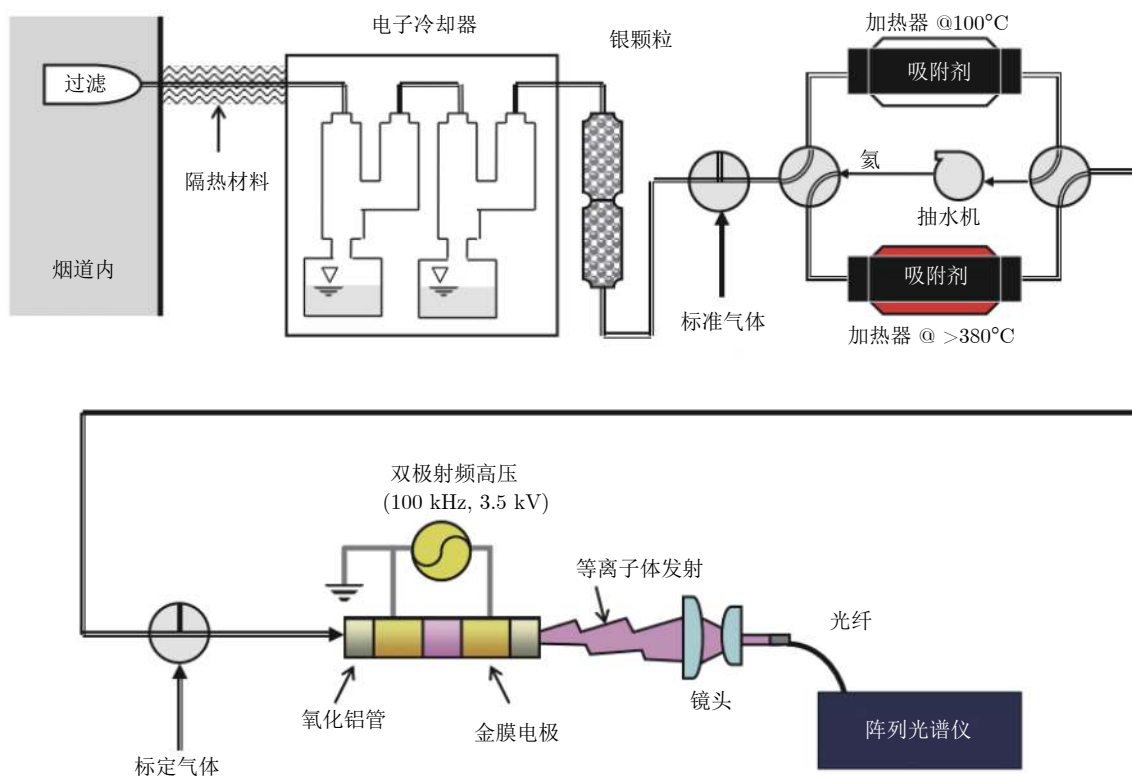


图 10 低挥发性有机氯 (LVOCL) 在线测量系统示意图

Fig.10 Schematic diagram of on-line measurement system for low volatile organic chlorine (LVOCL)

图 10 表明了该测量系统的复杂性和难以维护性. 基于该系统得到的 LVOCL 指示物与 DXN 间的映射关系为 $\rho_{\text{DXN}} = 0.00153\rho_{\text{LVOCL}}^{1.34}$. 其中, ρ_{DXN} 表示 DXN 排放浓度, ρ_{LVOCL} 表示 LVOCL 浓度.

综上可知, 基于指示物的检测方法虽然在实验系统上得到较好验证, 但在工业 MSWI 系统中的应用效果仍然还需要进一步深入研究. 文献 [133] 指出, 不同 MSWI 系统的自身特征导致指示物和 DXN 间的相关性差异较大, 烟气和飞灰中的 CP 与其他前驱物的浓度能否维持 DXN 产生是个未知的待研究问题. 此外, 指示物/关联物检测系统的高复杂性和难以维护性也是该类方法工程化应用中需要考虑的问题. 因此, 该类检测方法存在较大的结果不确定性、工程难以实施性和时间滞后性.

2.3 软测量法

按照采用建模算法不同, 软测量法分为回归分析、神经网络、遗传编程和支持向量机等 4 类.

2.3.1 回归分析法

Hasberg 等 [137] 给出排放烟气温度与 DXN 间的映射关系

$$\rho_{\text{DXN}} = A_1 e^{(-T_p/B_1)} \quad (3)$$

其中, T_p 是排放烟气最高温度, $A_1 = 5.2 \times 10^7$, $B_1 = 40.6$.

Hasberg 等 [137] 也给出了 PCDD 与 CO 间的映射关系

$$\rho_{\text{PCDDs}} = \left(\frac{\rho_{\text{CO}}}{k_{\text{CO}}} \right)^2 \quad (4)$$

其中, ρ_{PCDDs} 表示 PCDDs 浓度, ρ_{CO} 表示 CO 浓度, k_{CO} 为常数. 指出当 O_2 的含量范围不在 7% ~ 9% 时, CO 和 DXN 的含量均增加.

文献 [117] 研究表明硫化焚烧炉稳定运行时所排放的 CO 和 DXN 间具有相关性. 文献 [138] 基于工业 MSWI 的实验表明, 采样时刻的 CO 排放浓度和飞灰中 DXN 含量不具备明显相关性, 但却与采样时刻 3~4 h 之前相关, 该研究验证了 DXN 记忆效应的存在, 同时也增加了 DXN 检测难度.

Tillman 等 [139] 研究了焚烧炉中的过量空气 (Excess air, EA) 对 DXN 和呋喃生成的影响. 基于 17 座焚烧炉的 100 个 DXN 测试样本, 在 EA 超过 80% 的工况下, DXN 的计算式为

$$\rho_{\text{DXN}} = 0.0376\rho_{\text{EA}} - 3.305 \quad (5)$$

其中, ρ_{EA} 表示过量空气浓度.

文献 [140] 对 Modular 和 Waterwall 焚烧炉烟

气处理设备前的烟气采用多元线性回归进行分析, 在 O_2 含量为 7% 时的 DXN 预测模型为

$$\begin{cases} 2670.2 - 1.37TEMP + 100.06CO & \text{焚烧炉为 Modular 型} \\ 4754.6 - 5.14TEMP + 103.41CO & \text{焚烧炉为 Waterwall 型} \end{cases} \quad (6)$$

其中, $TEMP$ 表示 Modular 炉第 2 燃烧室温度和 Waterwall 炉内部温度.

针对 O_2 含量为 7% 工况下的 Modular、Waterwall 和 RDF 共 3 种类型的焚烧炉, 在余热锅炉和末端处置装置出口处进行检测, 文献 [59] 构建如下的 DXN 排放预测模型

$$\begin{cases} -423.6119 + 0.0288FLOW + 2.6141CO + \\ 505.6183ESP - 68.1576DRY & \text{焚烧炉为 Modular 型} \\ 148.9954 + 2.2666CO - 0.1565HCL + \\ 445.3134ESP & \text{焚烧炉为 Waterwall 型} \\ -1.2271 + 0.0101TEMP + 0.0014CO & \text{焚烧炉为 RF 型} \end{cases} \quad (7)$$

其中, $FLOW$ 表示烟囱中的烟气流动速率, 该值与烟气滞留时间和过量空气系数相关; ESP 和 DRY 是二进制变量, 即若 MSWI 系统中采用静电除尘器和干式织物过滤器做为烟气末端处置装置则其取值为 1, 否则为 0; $TEMP$ 表示上层燃烧室的温度.

文献 [59] 指出, DXN 排放浓度可通过操作参数的在线调整实现反馈控制, 并给出如下控制模型

$$\begin{cases} 346.4892 - 12.9031STEAM + 0.2369TEMP + \\ 1245.5399 - 84.8730FEED - 1.1067HCL & \text{焚烧炉为 Modular 型} \\ 0.1305 + 0.0016TEMP + 0.0076HCL & \text{焚烧炉为 Waterwall 型} \\ 0.1305 + 0.0016TEMP + 0.0076HCL & \text{焚烧炉为 RF 型} \end{cases} \quad (8)$$

其中, $FEED$ 表示 Modular 炉的每小时进料速率; $STEAM$ 表示 Waterwall 炉的每小时蒸汽产生率.

由上述面向不同炉型的 DXN 预测和控制模型可知, 回归分析法难以描述 DXN 产生与排放机理所蕴含的非线性特性.

2.3.2 神经网络

基于文献 [59] 整理的 Modular、Waterwall 和 RDF 共 3 种炉型的 DXN 排放数据, 文献 [60] 构建单隐层、双隐层和双隐层神经网络的 DXN 排放浓度软测量模型, 文献 [141] 提出基于进化算法优化

DXN 排放浓度模型参数; 文献 [62] 提出采用遗传算法优化 DXN 排放浓度神经网络模型的结构参数. 上述方法中, 神经网络所固有的随机特性导致基于小样本数据的 DXN 排放浓度模型难以获得稳定的预测性能. 对此, 文献 [63] 提出对建模数据进行重新抽样和噪声注入增加样本数量, 构建基于最大熵神经网络的 DXN 排放浓度预测模型. 上述方法的缺点是: 除建模样本数量有限外, 未对 MSWI 过程进行有效机理分析和变量选择. 文献 [142] 利用某焚烧厂 4 年 DXN 离线检测数据, 经预处理获得 63 个建模样本, 采用相关性分析和主成分分析从 23 个易检测过程变量 (采样点如图 11 所示) 中确定 13 个作为输入构建神经网络模型, 包括: 活性炭注入量 (x_3)、活性炭注入频率 (x_2)、最终烟气排放温度 (x_{23})、烟囱排放气体 HCL 浓度 (x_4)、硫化物排放浓度 (x_7)、第 1 燃烧室温度 (x_{14})、排放烟气中的水含量 (x_9)、烟囱入口温度 (x_{22})、烟气中 CO 浓度 (x_5)、排放烟气中的氧含量 (x_{10})、混合室温度 (x_{20})、旋转窑出口温度 (x_{19})、锅炉对流区域温度 (x_{21}), 并通过灵敏度分析给出与 DXN 排放最相关的 3 个因素, 即活性炭注入频率 (x_2)、烟囱排放气体 HCL 浓度 (x_4) 和混合室温度 (x_{20}). 该方法存在未对全部过程变量进行有效的特征选择、所采用建模方法不适合小样本数据、未结合运行控制需求进行实验设计以及对大量无标记样本蕴含信息未进行挖掘等问题.

上述方法均采用单神经网络构建软测量模型, 难以克服神经网络建模算法所固有的过拟合、易陷入局部最小、面对小样本数据时预测性能稳定性差等问题.

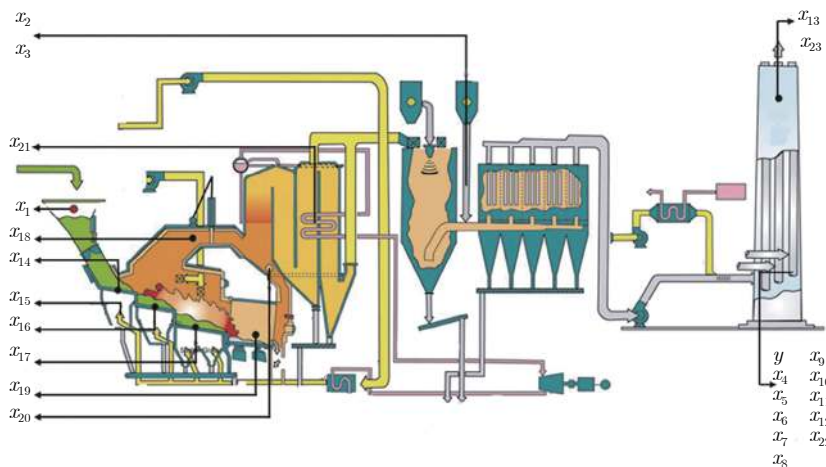


图 11 文献 [142] 用于构建 DXN 排放浓度模型的输入输出采样点示意图

Fig.11 Input and output sampling point diagram for constructing DXN emission concentration model in [142]

2.3.3 遗传编程

基于文献 [59] 的国外 DXN 排放数据, 文献 [60] 采用遗传编程 (Genetic programming, GP) 构建 DXN 排放浓度的非线性软测量模型, 如下所示:

$$\left\{ \begin{array}{l} CO \times \lg \left[\left(CO - \frac{59.775}{HCL} \right) \times \lg(4.013 \times TEMP2) \right] + \\ \quad 276.157 \times CO \times ESP \quad \text{焚烧炉为 Modular 型} \\ TEMP1 \times CO \times \frac{HCL}{1.5868} \times PM \times TEMP2 \\ \quad \text{焚烧炉为 Waterwall 型} \\ CO \times \frac{HCL}{210.4297} - TEMP1 \times \\ \quad \lg \frac{(CO)}{1000} + 0.09456 \quad \text{焚烧炉为 RF 型} \end{array} \right. \quad (9)$$

其中, $TEMP2$ 表示燃烧室上方的烟气温度; ESP 为二进制变量, 当采用静电除尘器装置时其值为 1, 否则为 0; $TEMP1$ 表示烟囱出口处的烟气温度; PM 表示烟囱出口处的烟尘颗粒物浓度.

研究表明, 该方法在预测性能上强于多元线性回归和神经网络建模方法, 但其泛化性能仍有待提高.

2.3.4 支持向量机

文献 [143] 指出, 利用能够可靠在线连续监测的常规污染物实现 DXN 排放浓度的实时监测更具实用性; 针对中国华南地区某焚烧厂, 通过在脱酸塔后、活性炭喷射装置、布袋除尘器前与后进行采样, 以炉膛温度、锅炉出口烟温、烟气流量、 SO_2 浓度、HCL 浓度及颗粒物浓度为输入变量, 构建了基

于支持向量机的 DXN 排放浓度与毒性当量预测模型,但其存在样本数量偏少、输入特征未有效筛选等问题. 基于文献 [59] 收集的小样本数据,文献 [144] 建立了基于自适应选择性集成最小二乘-支持向量机的 DXN 排放浓度软测量模型,具有较好的泛化性能,但其在实际 MSWI 过程的应用性仍然有待于深入研究.

综上所述,DXN 排放浓度软测量方法在输入特征选择、建模样本完备和建模算法智能化等方面的研究还有待于深入.

3 讨论与分析

虽然文献 [145] 建立了基于热力学与反应动力学的 DXN 排放模型,但其需要结合焚烧炉的飞灰属性和完整的温度-时间曲线才能实现污染排放预测,并且不同 MSWI 过程的差异性以及 DXN 生成机理的综合复杂性导致该模型难以应用. 下文针对目前 DXN 检测所采用 3 类主要方法存在的问题进行梳理.

3.1 检测技术发展阶段与关联性分析

表 3 给出 3 类不同检测方法的简短描述、优缺点、侧重点及文献发表年代. 由表 3 可知:

1) 针对离线直接检测法,色谱法在 1989 年~1996 年,是成熟和准确的 DXN 类物质组分度量方法;激光质谱法在 1996 年~2010 年,是成熟、快速和高灵敏的度量方法,并具有可移动性;生物法包括酶活力诱导、酶免疫分析和荧光素酶 3 种方法,时间跨度从 1984 年~2006 年,操做简便,但无法测出 DXN 类物质组分,在 2011 年将其用于 MSWI 过程 DXN 排放检测并与色谱法进行比较. 总体上,该类方法在 2010 年左右已经比较成熟.

2) 针对指示物/关联物在线间接检测法,氯苯作为指示物的研究从 1985 年一直持续到现在,涉及到六氯苯、五氯苯、多氯联苯和其他氯苯等多种指示物,表明了该类指示物针对不同特性 MSWI 过程具有差异性,是目前研究中最活跃和最具有工业应用前景的方法;多环芳烃作为指示物的研究多集中在 1999 年~2003 年间,1999 年研制出可实时在线跟踪多环芳烃的质谱仪,但工业应用却鲜有报道;氯酚作为指示物/关联物的研究多集中于 1987 年~2001 年间,2016 年的研究表明 MSWI 过程的不同特性导致指示物与 DXN 间的具有差异性;有机卤素化合物、低挥发性有机氯等其他指示物的研究在 2010 年后才见报道,说明该类方法还在探索之中. 总体上,该类方法集中在氯苯类指示物

的研究上,有望实现工业化产品并进行推广,但也面临着检测复杂、设备昂贵、映射模型可靠性待验证等诸多问题.

3) 针对软测量方法,回归分析多基于单变量进行建模,从 1989 年持续到 2012 年,选用的过程变量包括焚烧炉温度、焚烧尾气 CO 含量、过量空气含量以及烟气处理设备前的烟气等;神经网络方法从 1995 年持续到现在,建模数据包括欧美研究机构的工业焚烧炉、中国内地实验规模和台湾地区工业规模的焚烧数据,但受限于建模样本数量、建模方法等原因,预测性能有待于进一步提升;基于遗传编程构建的非线性模型也是采用欧美研究机构收集的 3 种不同类型焚烧炉数据进行验证,其预测稳定性难以保证;支持向量机方法,基于中国内地华南地区某焚烧厂的数据,构建以炉膛温度、锅炉出口烟温、烟气流量、SO₂ 浓度、HCl 浓度及颗粒物浓度为输入变量的 DXN 排放浓度预测模型;总体上,该类方法在实际工业过程上的应用研究已逐渐引起科研机构的关注.

从上述分析可知:离线直接检测法在 2010 年已经成熟;指示物/关联物在线间接检测法和软测量方法从上个世纪 90 年代开始一直持续到现在,其研究多集中在研究院所的环境、化学、能源等学科;随着国内焚烧炉数量的逐渐递增和日益严格的环保要求,基于工业过程数据开展软测量方法的研究将具有广阔前景.

3.2 DXN 检测方法的各自优势与互补性分析

离线直接检测法的优势在于其技术成熟,能够获得准确的 DXN 类物质组分浓度;指示物/关联物在线间接检测法的优势在于其能够基于指示物/关联物的准确检测实现 DXN 排放浓度的较为准确的在线间接检测,有望在工业过程中成功应用;软测量方法的优势在于其不需要复杂的离线化验过程和在线指示物/关联物检测设备,能够进行实时的在线测量. 这 3 类方法之间的关系如图 12 所示.

由图 12 可知: 1) 离线直接检测法分为在线采集烟气和离线实验室化验共 2 个步骤,需要专门实验室和相应化验分析设备,滞后尺度为月/周; 2) 指示物/关联物在线间接检测法分为在线采集烟气、在线检测指示物/关联物浓度和在线基于映射模型间接计算 DXN 排放浓度等 3 个步骤,需要昂贵的在线化验分析设备,滞后尺度为小时; 3) 软测量法分为 DCS 系统在线采集过程变量、辅助变量选择和模型构建共 3 个步骤,不需要化验分析设备,滞后尺度为分钟/秒; 4) 三者的关系是: 离线直接检测法能够为后两种方法提供模型校正的真值,离线直

表 3 DXN 检测方法统计
Table 3 DXN detection method statistics

类别	名称	方法简述	优点和缺点	侧重点	年份与文献
离线直接检测法	色谱法	首先对样本进行采集、提取与净化、同位素标记、色谱柱分离,然后与检测器联用进行定性与定量分析	优点: 可分离DXN类物质组分和准确度量 缺点: 周期长、费用高、对操作人员与设备要求高	DXN类物质的超痕量分析	1993 ^[146]
				DXN类物质萃取方法	1994 ^[147]
				MSWI过程DXN排放浓度检测	1992 ^[148]
				空气中DXN浓度的检测	1989 ^[149] , 1996 ^[150]
				论述DXN的提取方法	1995 ^[151] , 1996 ^[152]
				检测土壤中的DXN	1994 ^[153]
	激光质谱法	基于激光波长选择性电离,再采用飞行时间质谱仪进行质量选择	优点: 快速、高灵敏度 缺点: 前期准备过程复杂	指出DXN同类物具有独特光谱结构和较窄带宽	2010 ^[88]
				简述激光质谱法原理	1998 ^[89]
				激光质谱法在环境监测中的应用	2001 ^[90]
				可移动式激光质谱仪对MSWI过程中产生的DXN排放浓度进行检测	1996 ^[154]
	生物法	酶活力诱导生物法: 通过特殊受体芳香烃测量DXN毒性	优点: 周期短、成本低、大量样品可同时测定 缺点: 仅能测总体的毒性当量	简述酶活力诱导生物法	1985 ^[155] , 1989 ^[156]
				简述酶活力诱导生物法在国内DXN检测中的应用	1996 ^[91]
		酶免疫分析法: 单克隆或复合克隆抗体与DXN同类物高度结合的特性,建立竞争抑制酶免疫方法	优点: 分析简便、易操作、测定周期较短 缺点: 不能测出DXN同类物的具体量值、需测定标准曲线、样品量大时误差较大	简述酶免疫分析法	1987 ^[157] , 1997 ^[92] , 1999 ^[93]
				简述酶免疫法在国内DXN检测方面的应用	1997 ^[158]
				提出酶免疫法与光谱法联合使用与酶活力免疫法进行比较,其准确性较高	2006 ^[94] 2001 ^[95]
		荧光素酶法: 利用基因工程,重组染色体配体复合物,进一步合成荧光素	优点: 灵敏度高、检测时间短 缺点: 无法测出DXN同类物的具体量值	简述荧光素酶法	1984 ^[96]
指示物/关联物在线间接检测法	免疫法	基于DXN类抗体获得样本毒性当量,计算出DXN含量	优点: 操作简便,检测仪器要求低 缺点: 抗体制作复杂,DXN同类物检测种类有限	荧光素酶法与其他生物法的比较	2001 ^[97] , 2001 ^[98]
				对MSWI过程DXN的排放进行检测,并与色谱法比较	2011 ^[99]
	基于氯苯与DXN映射关系进行检测	研究多种氯苯与DXN之间的映射关系	优点: 检测周期短 缺点: 不够稳定,映射模型本身存在误差,存在时间滞后性	采用单克隆抗体对DXN进行检测	1980 ^[159]
				采用单克隆与血清蛋白结合,缩短检测时间	1986 ^[160]
				六氯苯与DXN映射关系	1985 ^[114]
				五氯苯与DXN映射关系	2006 ^[115]
				多氯联苯与DXN映射关系	1994 ^[116]
	基于多环芳烃与DXN映射关系进行检测	研究多环芳烃与DXN映射关系	同上	其他氯苯与DXN映射关系	1996 ^[118] , 1999 ^[121] , 2001 ^[122] , 2002 ^[117] , 2005 ^[48] , 2005 ^[119] , 2010 ^[123] , 2012 ^[51] , 2016 ^[124] , 2017 ^[120] , 2018 ^[39]
				多环芳烃与DXN映射关系	2003 ^[125] , 2006 ^[126] , 2009 ^[127]
				实时在线跟踪多环芳烃的质谱仪	1999 ^[128]
				氯酚与DXN之间的映射关系	2002 ^[117] , 1999 ^[129]
	基于氯酚与DXN映射关系进行检测	研究氯酚与DXN映射关系	同上	氯苯和氯酚与DXN映射关系	2000 ^[131] , 2001 ^[130] , 2016 ^[133]
				氯苯与氯酚与DXN之间的映射关系的精度对比	1987 ^[132] , 2005 ^[48]
	其他指示物与DXN映射关系进行检测	研究其他指示物与DXN映射关系	同上	有机卤素化合物与DXN之间的映射关系	2010 ^[134]
				松针表面DXN浓度检测	2018 ^[135]
				低挥发性有机氯与DXN之间的映射关系	2010 ^[136]

表 3 DXN 检测方法统计 (续)
Table 3 DXN detection method statistics (continued)

类别	名称	方法简述	优点和缺点	侧重点	年份与文献
回归分析法	构建线性映射关系模型		优点: 周期短, 成本低; 缺点: 无法描述非线性映射关系	温度与DXN之间的回归模型	1989 ^[137]
				焚烧尾气CO含量与DXN之间的回归模型	2002 ^[138] , 2002 ^[117]
				过量空气与DXN之间的回归模型	1989 ^[139]
				烟气处理设备前的烟气与DXN之间的回归模型	2013 ^[140]
软测量法	神经网络	构建非线性单模型	优点: 周期短, 成本低; 缺点: 基于小样本的神经网络模型稳定性差, 泛化能力差	欧美研究结构收集的焚烧炉数据, 单神经网络模型	1995 ^[50] , 2018 ^[141]
				中国实验规模的焚烧炉, 单神经网络与集成神经网络模型	2008 ^[62] , 2012 ^[63]
				中国台湾地区焚烧炉, 单神经网络模型	2003 ^[142]
遗传编程	构建非线性模型		优点: 周期短, 检测成本低; 缺点: 泛化能力差, 计算复杂度高	欧美研究结构收集的3种类型焚烧炉数据, 基于遗传编程构建非线性模型	2000 ^[60]
支持向量机	构建非线性模型		优点: 周期短, 成本低; 缺点: 泛化能力差, 样本有限未进行特征选择	中国华南地区某焚烧炉, 单模型	2017 ^[143]
				欧美研究结构收集的焚烧炉数据, 选择性集成模型	2019 ^[144]

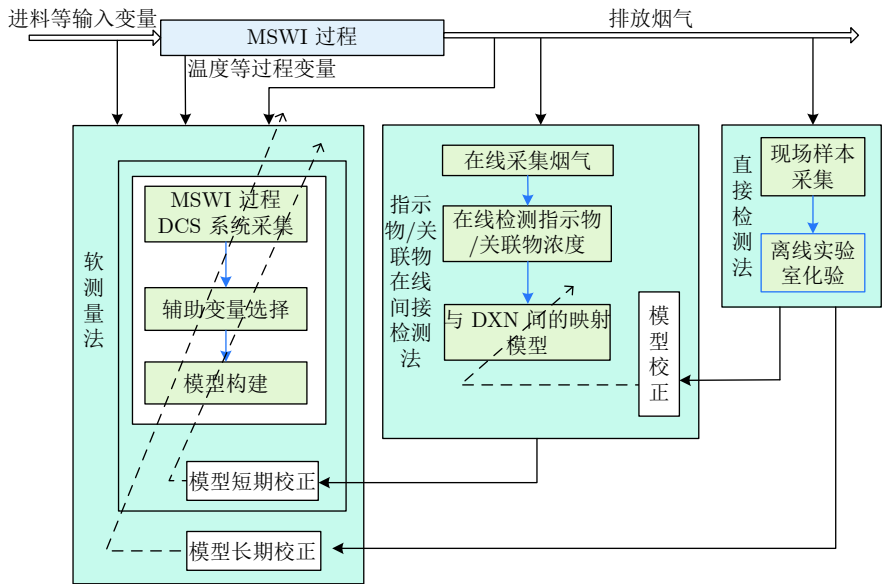


图 12 不同 DXN 检测方法间的关系

Fig.12 Relation among different DXN detection methods

接检测法为软测量法提供模型长期校正的真值, 指示物/关联物在线间接检测法为软测量法提供模型的短期校正的真值, 三者之间存在互补性; 5) 三者区别在于输入: 软测量方法的输入是 MSWI 过程的价值过程变量, 其他两种方法的输入是 MSWI 过程的排放烟气。

3.3 DXN 检测方法的局限性分析

虽然文献 [161] 建立了基于热力学与反应动力学 DXN 排放模型, 但需要结合焚烧炉的飞灰属性

和完整的温度-时间曲线才有可能实现污染排放预测, 不同 MSWI 过程的差异性以及 DXN 生成机理的综合复杂性导致该模型难以应用. 本节针对目前 DXN 检测所采用 3 类主要方法存在的问题进行梳理.

3.3.1 离线直接检测法存在的问题

从 DXN 同类物检测和细化分析的视角, 直接检测局限性体现在: 色谱法能够有效分离 DXN 同类物和准确测量痕量毒物, 但样品处理复杂、测试周期长、检测费用高并且需要精密仪器、实验环境和标准样品等条件支撑; 激光质谱法能够高选择

性、高灵敏度的同时检测多种 DXN 同类物,但需预先获悉每种同类物光谱结构;生物法能够有效缩短检测周期、降低检测成本和增加平行测定样品数量,但只能测量 DXN 的总毒性当量,不能用于分析每种 DXN 同类物.面向 MSWI 过程降低 DXN 排放需对参数优化调整的需求,该方法最大问题是长周期实验室离线化验所带来的滞后性.但该方法可为其他检测手段提供校正值.

3.3.2 指示物/关联物在线间接检测方法存在的问题

该类方法由指示物/关联物检测系统和其与 DXN 间的映射模型两部分组成,其突出问题表现在:1) 指示物/关联物检测涉及到烟气样品采集设备和用于烟气处理与分析的物理化学设备,存在设备复杂度高、工业现场难以维护等问题,同时高昂的设备成本也导致其难以推广;2) 映射模型的精度和稳定性难以保障,如何获得多工况下大量有效的观测数据并构建可靠的映射模型是研究难点;3) 不同 MSWI 过程原料属性的波动性和尾气处置装备的差异性导致难以维持稳定的指示物/关联物生成.目前多数映射模型仅是建立单指示物/关联物与 DXN 间的映射关系,如何从多种指示物/关联物的视角构建融合模型以适应不同工业实际是值得深入研究的问题,该方法的可实现性和可维护性还有待于进一步加强.

3.3.3 DXN 软测量方法存在的问题

MSWI 是包含多个相对独立又相互关联工序的复杂物理化学过程,不同工序的过程变量和排放烟气中的易检测气体均与 DXN 排放浓度相关.这些过程变量以秒为单位由 DCS 系统采集和存储,数据量大并且相互之间冗余度高.针对具有不同特性的 MSWI 过程,难以自适应选择对 DXN 排放浓度贡献度最大的特征变量.目前已有方法多基于先验知识确定软测量模型所采用输入变量,或是采用相关性分析进行特征选择,这些方法均未考虑如何结合 MSWI 的多工序特性和变量间的共线性进行自适应的维数约简.此外,实际工业现场以月或季为周期采用离线直接检测法获得 DXN 排放浓度,导致有标记建模样本的数量极其稀缺.面向实际工业 MSWI 过程,如何结合机理知识完善建模样本的研究目前鲜有报道.此外,工业现场采集和存储的海量过程数据中蕴含着大量与 DXN 生成和排放相关的特征知识,如何对这些特征知识进行非监督提取的研究也鲜有报道.因此,DXN 排放浓度软测量问题可归结为一类面向小样本高维稀疏标记数据的智能建模难题,具体包括:基于数值仿真的机理知识提取、高维数据的输入特征选择、基于机理认知的建模样本生成和非监督特征知识提取等难点.

本小节分别从基于 MSWI 数值仿真模型的机理知识提取、面向 MSWI 高维过程数据的输入特征选择、基于 MSWI 机理认知的建模样本生成和面向 MSWI 温度特性的非监督特征知识提取等视角,对构建 DXN 排放浓度软测量模型的难点进行分析.

3.3.3.1 基于 MSWI 数值仿真模型的机理知识提取

针对 MSWI 过程机理特性复杂难以建立精确数学模型问题,以数值模拟软件为基础进行机理建模的研究较为广泛,如:文献[162]面向流化床焚烧炉构建了基于计算流体动力学(Computational fluid dynamics, CFD)的重金属汽化模型,文献[163]构建了面向 MSWI 辐射效应的数值仿真模型,文献[164]基于离散元方法(Discrete element method, DEM)/CFD模拟 MSWI 过程,对垃圾组分、垃圾粒度、炉排上辐射通量等因素进行敏感性分析,并对不同炉排系统的真实测量温度与模拟仿真温度进行比较,为认知 MSW 移动的复杂交互、多相转换和汽化燃烧提供了新视角.针对 MSW 的物理和化学属性均在较宽范围内波动导致炉排上焚烧建模难的问题,文献[165]基于先进工业模拟软件,实现了工厂操作运行所需全部控制结构的动态模拟,仿真结果与设计数据的比较如图 13 所示.图 13 中,WS (Water/steam) 表示水/蒸汽,FG (Flue gas) 表示烟气,SH (Superheater) 表示过热器,ECO (Economiser) 表示省煤器.

文献[166]建立了热化学转化与气相燃烧相耦合的 RDF 焚烧模型.文献[167]以深圳某 MSWI 厂为对象,采用 Aspenplus 软件结合实际操作数据进行焚烧过程模拟与优化,实现了 CO₂ 的近零排放.

上述这些研究为构建 DXN 排放的数值仿真模型提供了方法支撑.

3.3.3.2 面向 MSWI 高维过程数据的输入特征选择

以中国某厂引进的炉排炉 MSWI 为例,过程变量达到近 300 维,不同工序阶段对 DXN 排放浓度的影响具有差异性,并且随焚烧原料属性波动、焚烧工况漂移、领域专家操作模式的改变等具有不确定性变化.因此,需要结合数值仿真机理知识、领域专家经验知识及数据提取知识进行模型输入特征变量的自适应选择.

面向工业过程数据,文献[168]基于前向浮动搜索算法进行特征选择,但特征间的冗余问题未解决;文献[169]提出基于互信息的分步式特征选择算法,即首先采用互信息进行相关性度量,再对变量进行筛选判断,缺少机理知识的支撑;文献[170]面向在线质量检测系统,采用欧氏距离与 K 均值对

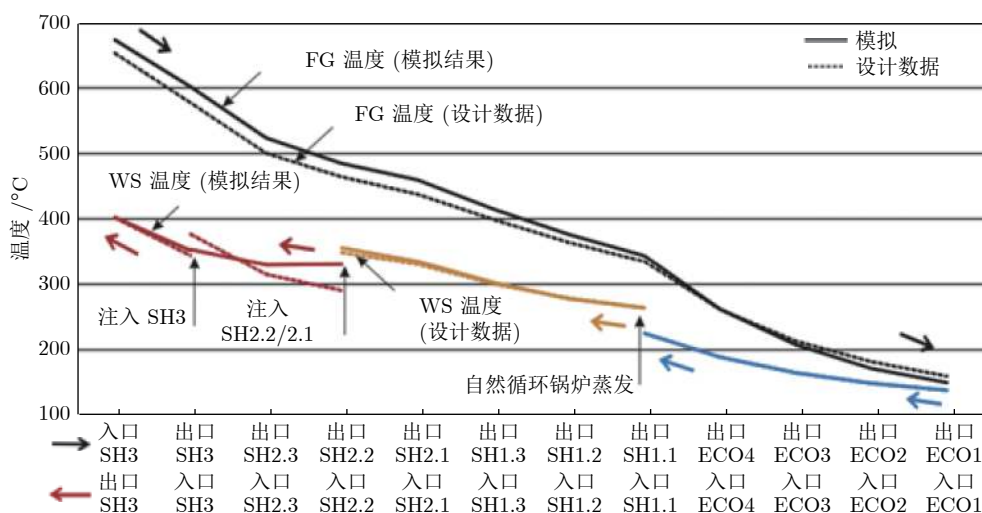


图 13 文献 [165] 给出的仿真结果与设计数据的比较曲线

Fig. 13 Comparison comparison curves between simulation results and design data given in [165]

输入特征进行评价后进行监督和非监督特征选择, 对差异性较小的特征缺乏良好的判断. 以上方法多从数据角度对数据进行特征选择, 未考虑实际背景和结合领域知识.

文献 [171] 针对高维小样本数据分类问题, 提出了基于 PLS 的递推特征约简方法. 文献 [172] 提出了基于 Monte Carlo 采样和 PLS 的近红外谱变量选择策略. 基于遗传算法-偏最小二乘 (Genetic algorithm-PLS, GA-PLS) 的谱数据特征选择算法^[173] 存在运行效率低、未考虑谱数据量纲一致性且值为正等缺点. 文献 [174-175] 提出了基于 PCA/PLS 和球域准则的高维光谱/频谱的特征选择方法, 文献 [176] 进一步简化了面向谱数据的特征约简策略. 可以看出, 对 MSWI 全流程过程变量进行特征选择的研究较少^[142].

综上可知, 如何针对 MSWI 过程 DXN 排放特性, 提出知识与数据相融合的自适应特征选择方法是有待于深入研究的问题.

3.3.3.3 基于 MSWI 机理认知的建模样本生成

大数据背景下的小样本问题依然突出, 如重复性低价值的样本数量巨大、样本分布不均匀、获取可标记样本的时间与经济成本高等, 导致建模样本的不完整性与不平衡性. 小样本数据建模的局限性导致所构建的软测量模型难以有效说明或表征工业过程的固有特性. 因此, 小样本数据建模首先需要克服稀缺样本不完备问题. 半监督学习理论可有效利用标记样本有限区域内的无标记样本. 针对建模样本稀缺问题, 图像识别领域首次提出基于先验知识从真实样本产生虚拟标记样本的方法^[177-179], 即虚拟样本生成 (Virtual sample generation, VSG)

算法. 文献 [180] 提出混合真实和虚拟数据对机器学习模型进行更新的策略. 已有 VSG 算法多面向分类问题^[181-182]. 针对回归问题, 文献 [183-185] 提出基于遗传算法、粒子群优化以及蒙特卡洛与粒子群优化相结合的 VSG, 文献 [186] 提出产生通用结构数据的采样策略. 文献 [187] 对采用 VSG 进行小样本的生成进行了论述, 给出了虚拟样本空间与真实样本空间的关系示意图, 如图 14 所示.

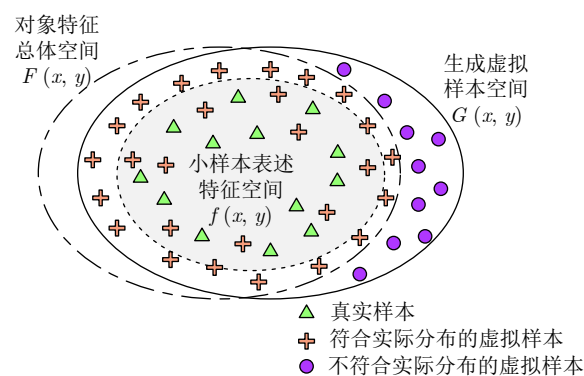


图 14 虚拟样本空间与真实样本空间的关系示意图

Fig. 14 Schematic diagram of the relation between virtual sample space and real sample space

以上这些方法多采用传统单模型产生虚拟样本, 针对具有复杂分布的建模对象或高维数据难以有效. Tang 等提出面对高维谱数据的 VSG^[188] 和基于 VSG 的多组分机械信号建模策略^[189], 但仅是利用面向实验数据的先验知识进行插值. 文献 [190] 提出 DXN 数值仿真模型能够为获取完备的 DXN 建模样本进行支撑. 文献 [191] 提出了面向 DXN 软测量的 VSG, 但也仅是从填充建模样本信息间隔的

视角进行研究.

针对如何基于 MSWI 过程 DXN 生成机理确定理想建模样本的分布与数量、如何基于知识迁移确定虚拟样本输出, 以及如何提高混合样本驱动软测量模型的鲁棒性等关键问题仍未解决.

3.3.3.4 面向 MSWI 温度特性的非监督特征知识提取

DXN 是在具有多层温度区域的燃烧过程产生的, DCS 系统所采集的海量无标记过程变量中必然蕴含着丰富的机理和专家知识. 为解决这一问题, 需要针对性研究非监督特征知识提取算法.

非监督深度特征被普遍认为是卷积神经网络 (Convolutional neural network, CNN) 的雏形^[192], 深度信念网络 (Deep belief network, DBN) 表征着深度特征提取理论进入到新时期^[193]. 理论上, 深度学习通过组合低层特征实现数据的分层特征表示, 可充分模拟人类大脑的神经连接结构^[194]. 文献 [195] 综述面向时间序列建模的非监督特征学习和深度学习算法, 文献 [196] 综述深度学习在控制领域的应用研究现状, 指出进行非监督深度特征提取研究具有突出潜力和优势.

针对工业过程, 文献 [197] 提出基于稀疏滤波网络进行非监督特征提取, 文献 [198] 提出基于贝叶斯推理和独立成分分析-主成分分析进行多模态非监督特征提取, 文献 [199] 提出采用多种非监督学习方法进行特征提取, 文献 [200] 的研究表明简单的非监督特征提取会因信息缺失导致预测模型为次优模型. 文献 [201] 认为深度神经网络可作为隐含变量模型描述过程变量间的高相关性, 可对海量无标记样本提取非监督特征. 文献 [202] 基于受限

玻尔兹曼机 (Restricted Boltzmann machine, RBM) 提取深度特征构建软测量模型, 文献 [203] 提出多尺度深度特征提取方法, 文献 [204] 提出处理不确定性信息的深度学习算法, 文献 [205] 提出考虑高层和低层特征的跨接神经网络, 文献 [206] 提出利用全层次特征的跨接深度网络, 文献 [207] 提出采用同层单元连接 DBN 模型提取图像特征, 文献 [208] 提出基于自解码随机神经网络的半监督深度学习算法; 但以上文献对如何使深度特征蕴含建模对象的内在机理, 如何自适应确定深度层次和深度特征数量未做深入探讨. 文献 [209] 提出模型和数据混合驱动的深度学习方法, 表明提取具有机理和知识支撑的深度特征更有价值. 面向多层深度特征, 文献 [210] 建立基于多尺度深度特征的混合模型, 文献 [211] 提出采用多目标进化算法和差分算法分两步对 DBN 集成模型进行优化的策略, 但存在不适合小样本数据建模和难以全局最优等问题. 文献 [212] 提出自适应选择深度特征的随机神经网络集成模型. 这些方法能够为构建有效提取和选择数据蕴含特征知识的 DXN 排放浓度智能软测量模型提供支撑.

综上, 结合 MSWI 过程的温度特性设计深度神经网络, 利用焚烧过程的海量无标记过程变量, 自适应提取与度量深度特征知识是构建 DXN 软测量模型有待克服的难点.

3.3.3.5 DXN 软测量方法小结

上述基于工业过程数据构建 DXN 排放浓度软测量模型的难点与 MSWI 过程认知及数值仿真、工业经验及人脑认知理论、智能软测量模型构建间的关系如图 15 所示.

“没有免费午餐理论 (No free lunch theory)”

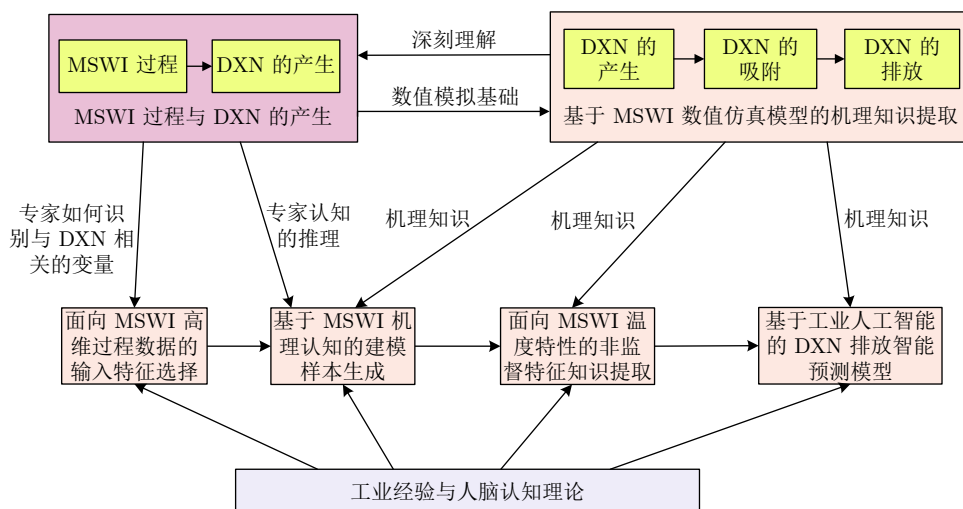


图 15 机理特性分析、数值模拟和软测量模型间的关系

Fig. 15 Relation among mechanism characteristic analysis, numerical simulation and soft sensor model

表明我们需要针对不同的问题构建不同的模型。同时, 研究面向特定应用对象的人工智能也是当前的研究热点和难题。因此, 为构建 DXN 智能软测量模型必须将人脑认知理论、机器学习算法与 MSWI 领域的机理、工业经验相结合。

4 结论与展望

本文结合 DXN 在 MSWI 过程中的生成特性, 给出了 DXN 排放浓度的离线直接检测法、指示物/关联物在线间接检测法和软测量法等方面的研究进展, 重点分析 DXN 排放浓度智能软测量方法所面临的难点问题。目前已有的基于软测量技术的 DXN 排放浓度软测量工作主要基于先验知识或相关性分析确定输入变量, 存在针对性强、普适性差等缺点。虽然这些研究工作对构建基于少量有标记和海量无标记过程数据的 DXN 排放浓度智能预测模型起到了积极作用, 但是还有一些方面有待进一步深入或者进行后续研究。

1) 基于知识驱动与数据分析相融合的输入特征自适应选择。MSWI 的储运、焚烧、烟气处理与排放等不同工序阶段对 DXN 排放浓度的影响随原料属性波动、焚烧运行工况漂移、领域专家操作模式差异等具有不确定性变化。如何结合数值仿真机理知识、领域专家经验知识和数据提取知识, 进行 DXN 排放浓度模型输入特征变量的自适应选择有待于深入研究。

2) 基于机理支撑与智能优化算法的混合建模样本生成。DXN 有标记真值样本的长周期时间成本和高经济成本是目前阶段构建有效软测量模型的主要瓶颈。结合智能优化技术对稀缺标记样本的信息间隔进行填充和扩展的 VSG 技术难以获得合理完备的理论建模样本分布, 并且试凑方法确定虚拟样本数量的策略也难以实际应用。如何结合固废焚烧过程机理、领域专家知识、稀缺标记样本所蕴含信息及智能优化技术在可行域的求解能力, 完善确定虚拟样本分布与产生数量的理论基础是具有挑战性的难题。

3) 基于焚烧温度特性网络的非监督特征知识提取与选择。MSWI 具有典型的多工序多阶段温度分布特性, 并且不同阶段对 DXN 生成排放的影响机制各不相同, 涉及到多类型的机理不清的物理化学反应, 工序相互之间耦合严重。工业现场存在的海量过程数据中蕴含着难以提取的领域专家的差异化知识。如何非监督的提取和选择这些数据蕴含特征知识是目前有待解决的问题。

进一步的研究方向包括: 在 MSWI 的不同工序

阶段测量污染物浓度^[213], 构建仿人脑认知机制、具备在线更新功能的 DXN 排放浓度智能软测量模型; 之后, 融合固废储运、炉内燃烧、蒸汽发电和烟气处理等多个工序, 研究以降低 DXN 排放浓度为运行优化目标的 MSWI 协同优化技术; 最后, 构建综合 MSW 源头收集、运输分类、焚烧发电、残留处置为一体的集成化固废管理决策支持系统^[214], 实现焚烧电厂企业经济效益和 DXN 排放量的均衡控制, 支撑 MSWI 过程的可持续绿色发展。

References

- 1 Korai M S, Mahar R B, Uqaili M A. The feasibility of municipal solid waste for energy generation and its existing management practices in Pakistan. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **72**: 338–353
- 2 Kolekar K A, Hazra T, Chakrabarty S N. A review on prediction of municipal solid waste generation models. *Procedia Environmental Sciences*, 2016, **35**: 238–244
- 3 Arafat H A, Jijakli K, Ahsan A, 2015. Environmental performance and energy recovery potential of five processes for municipal solid waste treatment. *Journal of Cleaner Production*, 2015, **105**: 233–240
- 4 Lu J W, Zhang S K, Hai J, Lei M. Status and perspectives of municipal solid waste incineration in China: A comparison with developed regions. *Waste Management*, 2017, **69**: 170–186
- 5 Database of Waste Management Technologies [Online], available: <http://www.epem.gr/waste-c-control/database/html/WtE-01.htm>
- 6 Bajić B Ž, Dodić S N, Vučurović D G, Dodić J M, Grahovac J A. Waste-to-energy status in Serbia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **50**: 1437–1444
- 7 Kalyani K A, Pandey K K. Waste to energy status in India: A short review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, **31**: 113–120
- 8 Kumar A, Samadder S R. A review on technological options of waste to energy for effective management of municipal solid waste. *Waste Management*, 2017, **69**: 407–422
- 9 Liu Y L, Sun W X, Liu J G. Greenhouse gas emissions from different municipal solid waste management scenarios in China: Based on carbon and energy flow analysis. *Waste Management*, 2017, **68**: 653–661
- 10 Pan S Y, Du M A, Huang I T, Liu I H, Chang E E, Chiang P C. Strategies on implementation of waste-to-energy (WTE) supply chain for circular economy system: A review. *Journal of Cleaner Production*, 2015, **2015**: 409–421
- 11 Liu Y L, Xing P X, Liu J G. Environmental performance evaluation of different municipal solid waste management scenarios in China. *Resources, Conservation and Recycling*, 2017, **125**: 98–106
- 12 Xu Hai-Yun. Development report on treatment industry of urban domestic refuse in 2017. *China Environmental Protection Industry*, 2017, (4): 9–15
(徐海云. 城市生活垃圾处理行业 2017 年发展综述. 中国环保产业, 2017, (4): 9–15)
- 13 Khandelwal H, Dhar H, Thalla A K, Kumar S. Application of

- life cycle assessment in municipal solid waste management: A worldwide critical review. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **209**: 630–654
- 14 Lombardi L, Carnevale E A. Evaluation of the environmental sustainability of different waste-to-energy plant configurations. *Waste Management*, 2018, **73**: 232–246
- 15 Mavrotas G, Gakis N, Skoulaxinou S, Katsouros V, Georgopoulou E. Municipal solid waste management and energy production: Consideration of external cost through multi-objective optimization and its effect on waste-to-energy solutions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **51**: 1205–1222
- 16 Zhang D Q, Tan S K, Gersberg R M. Municipal solid waste management in China: Status, problems and challenges. *Journal of Environmental Management*, 2010, **91**(8): 1623–1633
- 17 Hu Y A, Cheng H F, Tao S. The growing importance of waste-to-energy (WTE) incineration in China's anthropogenic mercury emissions: Emission inventories and reduction strategies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **97**: 119–137
- 18 Huang T, Zhou L L, Liu L F, Xia M. Ultrasound-enhanced electrokinetic remediation for removal of Zn, Pb, Cu and Cd in municipal solid waste incineration fly ashes. *Waste Management*, 2018, **75**: 226–235
- 19 Dong J, Tang Y J, Nzihou A, Chi Y, Weiss-Hortala E, Ni M J, Zhou Z Z. Comparison of waste-to-energy technologies of gasification and incineration using life cycle assessment: Case studies in Finland, France and China. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **203**: 287–300
- 20 Zheng L J, Song J C, Li C Y, Gao Y G, Geng P L, Qu B N, Lin L Y. Preferential policies promote municipal solid waste (MSW) to energy in China: Current status and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, **36**: 135–148
- 21 Chai Tian-You. Development directions of automation science and technology. *Acta Automatica Sinica*, 2018, **44**(11): 1923–1930 (柴天佑. 自动化科学与技术发展方向. 自动化学报, 2018, **44**(11): 1923–1930)
- 22 Chai Tian-You. Operational optimization and feedback control for complex industrial processes. *Acta Automatica Sinica*, 2013, **39**(11): 1744–1757 (柴天佑. 复杂工业过程运行优化与反馈控制. 自动化学报, 2013, **39**(11): 1744–1757)
- 23 Hoyos A, Cobo M, Aristizábal B, Córdoba F, de Correa C M. Total suspended particulate (TSP), polychlorinated dibenzodioxin (PCDD) and polychlorinated dibenzofuran (PCDF) emissions from medical waste incinerators in Antioquia, Colombia. *Chemosphere*, 2008, **73**(1): S137–S142
- 24 Luo Jian-Song. Study on the Reaction Performances and On-line Detecting of Dioxin Indicator [Master thesis], Zhejiang University, China, 2007. (罗建松. 二噁英指示物的反应特性及其在线检测研究 [硕士学位论文], 浙江大学, 中国, 2007.)
- 25 Xie Yan, Xue Ke-She. The research progress and outlook in analytical and test method of dioxin. *Environmental Science and Management*, 2011, **36**(3): 84–86 (解艳, 薛科社. 二噁英分析检测方法研究进展及展望. 环境科学与管理, 2011, **36**(3): 84–86)
- 26 Bai J, Sun X M, Zhang C X, Gong C, Hu J T, Zhang J H. Mechanism and kinetics study on the ozonolysis reaction of 2,3,7,8-TCDD in the atmosphere. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(1): 181–188
- 27 Luo A-Qun, Liu Shao-Guang, Lin Wen-Song, Gu Dong-Liang, Chen Cheng-Wu. Progress of formation mechanisms and emission reduction methods of PCDD/Fs. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, **35**(3): 910–916 (罗阿群, 刘少光, 林文松, 谷东亮, 陈成武. 二噁英生成机理及减排方法研究进展. 化工进展, 2016, **35**(3): 910–916)
- 28 Kanan S, Samara F. Dioxins and furans: A review from chemical and environmental perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2018, **17**: 1–13
- 29 Li X M, Zhang C M, Li Y Z, Zhi Q. The status of municipal solid waste incineration (MSWI) in China and its clean development. *Energy Procedia*, 2016, **104**: 498–503
- 30 Phillips K J O, Longhurst P J, Wagland S T. Assessing the perception and reality of arguments against thermal waste treatment plants in terms of property prices. *Waste Management*, 2014, **34**(1): 219–225
- 31 McKay G. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: Review. *Chemical Engineering Journal*, 2002, **86**(3): 343–368
- 32 Ni Y W, Zhang H J, Fan S, Zhang X P, Zhang Q, Chen J P. Emissions of PCDD/Fs from municipal solid waste incinerators in China. *Chemosphere*, 2009, **75**(9): 1153–1158
- 33 Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Standard for pollution control on the municipal solid waste incineration. [Online], available: http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/gthw/gtfwvrkzbz/200201/t20020101_63051.shtml (中华人民共和国生态环境部. 生活垃圾焚烧污染控制标准 [Online], available: http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/gthw/gtfwvrkzbz/200201/t20020101_63051.shtml)
- 34 Tang Na, Li Fu-Qi, Luo Wei-Keng, Shi Yun-Gang, Wang Mei-Huan, Zheng Jia, Ren Ming-Zhong. Concentrations and congener distributions of PCDD/Fs in the flue gas from combustion and metallurgical processing. *Journal of Safety and Environment*, 2018, **18**(4): 1496–1502 (唐娜, 李馥琪, 罗伟铿, 石运刚, 王美欢, 郑佳, 任明忠. 废物焚烧及工业金属冶炼烟气中二噁英的排放水平及同系物分布. 安全与环境学报, 2018, **18**(4): 1496–1502)
- 35 Yu Ming-Feng, Fu Jian-Ying, Zhan Ming-Xiu, Lin Xiao-Qing, Chen Tong. The research of PCDD/Fs emission characteristics in flue gas from municipal solid waste incinerations. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(5): 1983–1988 (俞明锋, 付建英, 詹明秀, 林晓青, 陈彤. 生活废弃物焚烧处置烟气中二噁英排放特性研究. 环境科学学报, 2018, **38**(5): 1983–1988)
- 36 Yan Jian-Hua, Chen Tong, Gu Yue-Ling, Li Xiao-Dong, Lu Sheng-Yong, Zhang Ji, Cen Ke-Fa. Experimental study on low temperature thermal treatment of PCDD/Fs in fly ASH. *Proceedings of the CSEE*, 2005, **25**(23): 95–99 (严建华, 陈彤, 谷月玲, 李晓东, 陆胜勇, 章骥, 岑可法. 垃圾焚烧炉飞灰中二噁英的低温热处理试验研究. 中国电机工程学报, 2005, **25**(23): 95–99)
- 37 Zhao Ying-Zi, Jiang You-Sheng, Zhang Jian-Qing, Liu De-Quan, Zhou Zhi-Hua, Zhou Jian, et al. Levels and characteristic analysis of dioxins in fly ash from waste incinerators of Shenzhen. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(9): 2739–2744 (赵英孜, 蒋友胜, 张建清, 刘德全, 周志华, 周健, 等. 深圳市废弃物焚烧炉飞灰中二噁英含量水平和特征分析. 环境科学学报, 2015, **35**(9): 2739–2744)
- 38 Qian Lian-Ying, Pan Shu-Ping, Xu Zhe-Ming, Xu Yin-Yin. Concentration of dioxins in flue gas of waste incinerator and control

- measures. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2017, **29**(3): 57–60
(钱莲英, 潘淑萍, 徐哲明, 徐茵茵. 生活垃圾焚烧炉烟气中二噁英排放水平及控制措施. 环境监测管理与技术, 2017, **29**(3): 57–60)
- 39 Lin Bin-Bin, Li Xiao-Dong, Wang Tian-Jiao, Chen Tong, Lin Xiao-Qing, Lu Sheng-Yong. Emission characteristics and correlation between PCDD/Fs and chlorobenzenes in the municipal solid waste incinerators. *Environmental Chemistry*, 2018, **37**(3): 428–436
(林斌斌, 李晓东, 王天娇, 陈彤, 林晓青, 陆胜勇. 生活垃圾焚烧炉中二噁英、氯苯排放特性及关联. 环境化学, 2018, **37**(3): 428–436)
- 40 Zhang Yi. Review and prospect of living garbage incineration technologies in China. *Environmental Protection*, 2016, **44**(13): 20–26
(张益. 我国生活垃圾焚烧处理技术回顾与展望. 环境保护, 2016, **44**(13): 20–26)
- 41 Li Da-Zhong, Tang Ying. Modeling and optimization of pollutants emission of waste incineration. *Renewable Energy Resources*, 2015, **33**(1): 118–123
(李大中, 唐影. 垃圾焚烧发电污染物排放过程建模与优化. 可再生能源, 2015, **33**(1): 118–123)
- 42 Lin Hai-Peng, Yu Yun-Jiang, Li Qin, Wang Li-Li, Wang Xian-Liang, Che Fei. Research progress on the Dioxin's toxicity and its effect on human health. *Environmental Science & Technology*, 2009, **32**(9): 93–97
(林海鹏, 于云江, 李琴, 王丽丽, 王先良, 车飞. 二噁英的毒性及其对人体健康影响的研究进展. 环境科学与技术, 2009, **32**(9): 93–97)
- 43 Li Hai-Ying, Zhang Shu-Ting, Zhao Xin-Hua. Detection methods of dioxins emitted from municipal solid waste incinerator. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2005, **33**(3): 379–384
(李海英, 张书廷, 赵新华. 城市生活垃圾焚烧产物中二噁英检测方法. 燃料化学学报, 2005, **33**(3): 379–384)
- 44 Zhang Nuo, Sun Shao-Hua, Wang Ming-Quan, Xiao Fu-Rong, Xu Yan, Jia Rui-Bao. Research progress of dioxins' detection using chemical-luciferase gene expression (CALUX). *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2014, **9**(3): 391–397
(张诺, 孙韶华, 王明泉, 肖芙蓉, 许燕, 贾瑞宝. 荧光素酶表达基因法 (CALUX) 用于二噁英检测的研究进展. 生态毒理学报, 2014, **9**(3): 391–397)
- 45 Bunsan S, Chen W Y, Chen H W, Chuang Y H, Grisdanurak N. Modeling the dioxin emission of a municipal solid waste incinerator using neural networks. *Chemosphere*, 2013, **92**(3): 258–264
- 46 Urano K, Kato M, Nagayanagi Y, Saito Y, Aono A, Nagata J, Syudo H. Convenient dioxin measuring method using an efficient sampling train, an efficient HPLC system and a highly sensitive HRGC/LRMS with a PTV injector. *Chemosphere*, 2001, **43**(4–7): 425–431
- 47 Hung P C, Chang S H, Buekens A, Chang M B. Continuous sampling of MSWI dioxins. *Chemosphere*, 2016, **145**: 119–124
- 48 Lavric E D, Konnov A A, de Ruyck J. Surrogate compounds for dioxins in incineration: A review. *Waste Management*, 2005, **25**(7): 755–765
- 49 Lavric E D, Konnov A A, Ruyck J D. Implementation of a detailed reaction mechanism for the modeling of dioxins precursors formation. *Organohalogen Compounds*, 2002, **56**: 201–204
- 50 Yin Xue-Feng, Li Xiao-Dong, Lu Sheng-Yong, Luo Jian-Song, Gu Yue-Ling, Yan Jian-Hua, et al. On-line real-time monitoring of trace organic pollutant formation in the simulated flue gas. *Proceedings of the CSEE*, 2007, **27**(17): 29–33
(尹雪峰, 李晓东, 陆胜勇, 罗建松, 谷月玲, 严建华, 等. 模拟烟气中痕量有机污染物生成的在线实时监测. 中国电机工程学报, 2007, **27**(17): 29–33)
- 51 Gullett B K, Oudejans L, Tabor D, Touati A, Ryan S. Near-real-time combustion monitoring for PCDD/PCDF indicators by GC-REMPI-TOFMS. *Environmental Science and Technology*, 2012, **46**(2): 923–928
- 52 Guo Ying, Chen Tong, Yang Jie, Cao Xuan, Lu Sheng-Yong, Li Xiao-Dong. Study on on-line detection of dioxins based on correlation model. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, **8**(8): 3524–3529
(郭颖, 陈彤, 杨杰, 曹轩, 陆胜勇, 李晓东. 基于关联模型的二噁英在线检测研究. 环境工程学报, 2014, **8**(8): 3524–3529)
- 53 Li A-Dan, Hong Wei, Wang Jing. Online detection of dioxin and dioxin-related substances using laser desorption/laser ionization-mass spectrometry. *Journal of Yanshan University*, 2015, **39**(6): 511–515
(李阿丹, 洪伟, 王晶. 激光解吸/激光电离-质谱法二噁英及其关联物的在线检测. 燕山大学学报, 2015, **39**(6): 511–515)
- 54 Cao Xuan, Shang Fan-Jie, Pan Deng-Gao. Gas chromatography who is used for dioxin on-line measuring transmission line system between mass spectrum, China CN206378474U, August 4, 2017
(曹轩, 尚凡杰, 潘登皋. 用于二噁英在线检测的气相色谱-质谱间传输线系统, 中国 CN206378474U, 2017-08-04)
- 55 Yan M, Li X D, Chen T, Lu S Y, Yan J H, Cen K F. Effect of temperature and oxygen on the formation of chlorobenzene as the indicator of PCDD/Fs. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**(10): 1637–1642
- 56 Everaert K, Baeyens J. The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes. *Chemosphere*, 2002, **46**(3): 439–448
- 57 Nakui H, Koyama H, Takakura A, Watanabe N. Online measurements of low-volatile organic chlorine for dioxin monitoring at municipal waste incinerators. *Chemosphere*, 2011, **85**(2): 151–155
- 58 Tang Jian, Tian Fu-Qing, Jia Mei-Ying, Li Dong. *Soft Measurement of Rotating Machinery Equipment Load Based on Spectrum Data Drive*. Beijing: National Defense Industry Press, 2015.
(汤健, 田福庆, 贾美英, 李东. 基于频谱数据驱动的旋转机械设备负荷软测量. 北京: 国防工业出版社, 2015.)
- 59 Chang N B, Huang S H. Statistical modelling for the prediction and control of PCDDs and PCDFs emissions from municipal solid waste incinerators. *Waste Management and Research*, 1995, **13**(4): 379–400
- 60 Chang N B, Chen W C. Prediction of PCDDs/PCDFs emissions from municipal incinerators by genetic programming and neural network modeling. *Waste Management and Research*, 2000, **18**(4): 341–351
- 61 Hu Wen-Jin. Modeling of dioxin soft sensor for harmless waste incineration power generation. Final Report on the Subsidized Projects of the National Natural Science Foundation of China, China, 61174015, 2016
(胡文金. 面向无害化垃圾焚烧发电的二噁英软测量精简化建模研究. 国家自然科学基金资助项目结题报告, 批准号: 61174015, 2016)
- 62 Wang Hai-Rui, Zhang Yong, Wang Hua. A study of GA-BP based prediction model of dioxin emission from MSW incinerat-

- or. *Control and Automation*, 2008, **24**(21): 222–224, 233
(王海瑞, 张勇, 王华. 基于 GA 和 BP 神经网络的二噁英软测量模型研究. 微计算机信息, 2008, **24**(21): 222–224, 233)
- 63 Hu Wen-Jin, Su Ying-Ying, Tang Yi, Yi Jun. Soft sensing modeling of dioxins for waste incineration based on small data sets. In: Proceedings of the 32nd Chinese Process Control Conference. Xi'an, China: Control Theory Committee of China Automation Society, China Society of Systems Engineering, 2012.
(胡文金, 苏盈盈, 汤毅, 易军. 基于小样本数据的垃圾焚烧二噁英软测量建模. 第 32 届中国控制会议论文集. 西安, 中国: 中国自动化学会控制理论专业委员会, 中国系统工程学会, 2012.)
 - 64 Olie K, Vermeulen P L, Hutzinger O. Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands. *Chemosphere*, 1977, **6**(8): 455–459
 - 65 Palmer D, Pou J O, Gonzalez-Sabaté L, Díaz-Ferrero J. Multiple linear regression based congener profile correlation to estimate the toxicity (TEQ) and dioxin concentration in atmospheric emissions. *Science of the Total Environment*, 2018, **622–623**: 510–516
 - 66 Gouin T, Harner T, Daly G L, Wania F, Mackay D, Jones K C. Variability of concentrations of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in air: Implications for monitoring, modeling and control. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(1): 151–166
 - 67 Zheng Ming-Hui, Yu Li-Feng, Ding Qiong, Tian Ya-Jing. *Biodegradation Technologies for Dioxins*. Beijing: China Environmental Science Press, 2013.
(郑明辉, 余立风, 丁琼, 田亚静. 二噁英类生物检测技术. 北京: 中国环境出版社, 2013.)
 - 68 Jin Yan-Qin. The Initial Construction of Rapid Detection System for Dioxins [Master thesis], Tianjin University, China, 2010.
(金艳勤. 二噁英类化合物快速检测系统的初步构建 [硕士学位论文], 天津大学, 中国, 2010.)
 - 69 Shaub W M, Tsang W. Dioxin formation in incinerators. *Environmental Science and Technology*, 1983, **17**(12): 721–730
 - 70 Huang H, Buskens A. Comparison of dioxin formation levels in laboratory gas-phase flow reactors with those calculated using the Shaub-Tsang mechanism. *Chemosphere*, 1999, **38**(7): 1595–1602
 - 71 Zhou H, Meng A H, Long Y Q, Li Q H, Zhang Y G. A review of dioxin-related substances during municipal solid waste incineration. *Waste Management*, 2015, **36**: 106–118
 - 72 Jiang Xin. Present research status of dioxin in Japan. *Leather Chemicals*, 2006, **23**(4): 39–42
(姜欣. 日本对二噁英的研究现状. 皮革化工, 2006, **23**(4): 39–42)
 - 73 Qian Yuan-Ji, Wu Zhan-Song. Genesis of dioxin in garbage incinerators and a way of calculating its formation. *Journal of Power Engineering*, 2007, **27**(4): 616–619
(钱原吉, 吴占松. 生活垃圾焚烧炉中二噁英的生成和计算方法. 动力工程, 2007, **27**(4): 616–619)
 - 74 Zhang H J, Ni Y W, Chen J P, Zhang Q. Influence of variation in the operating conditions on PCDD/F distribution in a full-scale MSW incinerator. *Chemosphere*, 2008, **70**(4): 721–730
 - 75 Mukherjee A, Debnath B, Ghosh S K. A review on technologies of removal of dioxins and furans from incinerator flue gas. *Proceedia Environmental Sciences*, 2016, **35**: 528–540
 - 76 Lin X Q, Yan M, Dai A H, Zhan M X, Fu J Y, Li X D, Chen T, Lu S Y, Buekens A, Yan J H. Simultaneous suppression of PCDD/F and NO_x during municipal solid waste incineration. *Chemosphere*, 2015, **126**: 60–66
 - 77 Gerasimov G. Modeling study of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans behavior in flue gases under electron beam irradiation. *Chemosphere*, 2016, **158**: 100–106
 - 78 Havukainen J, Zhan M X, Dong J, Liikanen M, Deviatkin L, Li X D, Hörttanainen M. Environmental impact assessment of municipal solid waste management incorporating mechanical treatment of waste and incineration in Hangzhou, China. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **141**: 453–461
 - 79 Zhang R Z, Luo Y H, Yin R H. Experimental study on dioxin formation in an MSW gasification-combustion process: An attempt for the simultaneous control of dioxins and nitrogen oxides. *Waste Management*, 2018, **82**: 292–301
 - 80 Chen Z L, Lin X Q, Lu S Y, Li X D, Yan J H. Suppressing formation pathway of PCDD/Fs by S-N-containing compound in full-scale municipal solid waste incinerators. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **359**: 1391–1399
 - 81 Wen Z G, Di J H, Liu S T, Han J, Lee J C K. Evaluation of flue-gas treatment technologies for municipal waste incineration: A case study in Changzhou, China. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **18**: 912–920
 - 82 Watanabe N, Kawamoto K, Asada S, Fujiyoshi H, Miyata H, Watanabe G, Suzuk S. Surrogate study for dioxins from municipal waste incinerator in startup condition: Applicability as a dioxin control indicator and an organohalogen emission warning. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2010, **12**(3): 254–263
 - 83 Donghoo S, Won Y, Jinwhan C, Sangmin C, Yoon-Seok J. The effect of operating conditions on PCDD/F emission in MSWIs: Stack gas measurement and evaluation of operating conditions. *Organohalogen Compounds*, 1998, **36**: 143–146
 - 84 Gulyurtlu I, Crujeira A T, Abelha P, Cabrita I. Measurements of dioxin emissions during co-firing in a fluidised bed. *Fuel*, 2007, **86**(14): 2090–2100
 - 85 Yan J H, Chen T, Li X D, Zhang J, Lu S Y, Ni M J, Cen K F. Evaluation of PCDD/Fs emission from fluidized bed incinerators co-firing MSW with coal in China. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **135**(1–3): 47–51
 - 86 Zhang Xiao-Xiang. Experimental Study on On-line Monitoring of PCDD/Fs Indicator Using TOF-MS [Master thesis], Zhejiang University, China, 2010.
(张晓翔. 飞行时间质谱仪在线检测二噁英指示物的试验研究 [硕士学位论文], 浙江大学, 中国, 2010.)
 - 87 Zhao Yi, Zhang Bing-Jian, He Peng. Research status and prospect for detection methods of dioxins-like chemicals. *Electric Power Environmental Protection*, 2008, **24**(6): 44–47
(赵毅, 张秉建, 贺鹏. 二噁英类化合物检测方法的研究现状及展望. 电力环境保护, 2008, **24**(6): 44–47)
 - 88 Weickhardt C, Zimmermann R, Boesl U, Schlag E W. Laser mass spectrometry of dibenzodioxin, dibenzofuran and two isomers of dichlorodibenzodioxins: Selective ionization. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2010, **7**(3): 183–185
 - 89 Allen M G. Diode laser absorption sensors for gas-dynamic and combustion flows. *Measurement Science and Technology*, 1998, **9**(4): 545–562
 - 90 Li Zi-Yao, Wei Jie, Zhang Bing. Laser mass spectrometry: Principles and applications in environmental monitoring. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2001, **18**(1): 1–8

- (李子尧, 魏杰, 张冰. 激光质谱法: 原理及其在环境监测中的应用. 量子电子学报, 2001, **18**(1): 1-8)
- 91 Wu W Z, Schwirzer S M G, Schramm K W, Wiebel F J, Xu Y, Zhang Y Y, et al. Rapid bioassay as indicator of potentially harmful effects for dioxin-like compounds in sample of Ya-Er Lake, China: Requirements for clean-up and comparison to chemical analysis. *Fresenius Environmental Bulletin*, 1996, **5**(7-8): 374-379
- 92 Harrison R O, Carlson R E. An immunoassay for TEQ screening of dioxin/furan samples: Current status of assay and applications development. *Chemosphere*, 1997, **34**(5-7): 915-928
- 93 Harrison R O, Eduljee G H. Immunochemical analysis for dioxins-progress and prospects. *Science of the Total Environment*, 1999, **239**(1-3): 1-18
- 94 Wang Cheng-Zhi, Hu Xiao-Min, Shi Rong, Qi Guo-Shu, Li Rui. Bioassay of dioxin-like chemicals. *China Safety Science Journal*, 2006, **16**(5): 135-140
(王承智, 胡筱敏, 石荣, 祁国恕, 李锐. 二噁英类物质的生物检测方法. 中国安全科学学报, 2006, **16**(5): 135-140)
- 95 Li Wen, Xu Ying, Wu Wen-Zhong, Schramm K W, Kettrup A. Combined toxicities of dioxins indicated by erod in rat hepatoma cells in vitro. *Acta Zoologica Sinica*, 2001, **47**(1): 64-70
(黎雯, 徐盈, 吴文忠, Schramm K W, Kettrup A. 利用离体大白鼠肝癌细胞的 EROD 诱导指示二恶英的复合毒性效应. 动物学报, 2001, **47**(1): 64-70)
- 96 Rappe C, Bergqvist P A, Buser H R, Garà A, Marklund S, Nygren M. Analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environmental Specimen Banking and Monitoring as Related to Banking*. Dordrecht: Springer, 1984. 323-330
- 97 Zhang Zhi-Ren, Xu Shun-Qing, Zhou Yi-Kai, Ren Shu, Liu Zhi-Wei. Detection of dioxin-type chemicals by luciferase reporter gene. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2001, **29**(7): 825-827
(张志仁, 徐顺清, 周宜开, 任恕, 刘志伟. 虫荧光素酶报告基因用于二噁英类化学物质的检测. 分析化学, 2001, **29**(7): 825-827)
- 98 van Overmeire I, Clark G C, Brown D J, Chu M D, Cooke W M, Denison M S, et al. Trace contamination with dioxin-like chemicals: Evaluation of bioassay-based TEQ determination for hazard assessment and regulatory responses. *Environmental Science and Policy*, 2001, **4**(6): 345-357
- 99 Zhou Zhi-Guang, Ren Yue, Xu Peng-Jun, Li Nan, Zhang Ting, Liu Ai-Min, Huang Ye-Ru. Determination of dioxins in flue gas by chemical-activated luciferase gene expression. *Research of Environmental Sciences*, 2011, **24**(12): 1416-1421
(周志广, 任玥, 许鹏军, 李楠, 张婷, 刘爱民, 黄业茹. 荧光素酶报告基因法测定废气中二噁英类物质. 环境科学研究, 2011, **24**(12): 1416-1421)
- 100 EPA. Tetra-Through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, EPA Method 1613, 1994.
- 101 EPA. Determination of Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Municipal Waste Combustors, EPA Method 23, 1995.
- 102 EPA. The Analysis of Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans by High Resolution Gas Chromatography/Low Resolution Mass Spectrometry (HRGC/LRMS), EPA 8280, 1996.
- 103 EPA. Method 1668, revision A: Chlorinated biphenyl congeners in water, soil, sediment, and tissue by HRGC/HRMS, EPA Method 1668A, 1999.
- 104 Method for Determination of Tetra-Through Octachlorodibenzo-P-Dioxins, Tetra-Through Octachlorodibenzofurans and Dioxin-Like Polychlorinatedbiphenyls in Stationary Source Emissions, Standard JIS K0311: 2005, Japan, 2005.
- 105 DIN. Stationary Source Emissions - Determination of the Mass Concentration of PCDDs/PCDFs and Dioxin-Like PCBs—Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs English Version of DIN EN, DIN EN 1948-1-2006, 2006.
- 106 Determination of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzo-p-Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, HJ/T 77-2001, 2001.
(多氯代二苯并二噁英和多氯代二苯并呋喃的测定同位素稀释高分辨毛细管气相色谱/高分辨质谱法, HJ/T 77-2001, 2001.)
- 107 Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Solid Waste Determination of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) ISOTOPE Dilution HRGC-HRMS, HJ 77.3-2008, 2009.
(中华人民共和国环境保护部. 固体废物二噁英类的测定同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法, HJ 77.3-2008, 2009.)
- 108 Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Technical Guideline of Monitoring on Dioxins Emission from Hazardous Waste (Including Medical Waste) Incinerators, HJ/T 365-2007, 2008.
(中华人民共和国环境保护部. 危险废物(含医疗废物)焚烧处置设施二噁英排放监测技术规范, HJ/T 365-2007, 2008.)
- 109 State Environmental Protection Administration, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Standard for Pollution Control on the Municipal Solid Waste Incineration, GB 18485-2001, 2002.
(国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 生活垃圾焚烧污染控制标准, GB 18485-2001, 2002.)
- 110 Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Standard for Pollution Control on the Municipal Solid Waste Incineration, GB 18485-2014, 2014.
(中华人民共和国环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 生活垃圾焚烧污染控制标准, GB 18485-2014, 2014.)
- 111 Jiang Lei. Development and Application of TOFMS for Online Monitoring of Dioxin Precursors [Master thesis], Jilin University, China, 2014.
(蒋蕾. 二噁英前体在线检测飞行时间质谱仪的研究与应用. 吉林大学, 2014.)
- 112 Organtini K L, Myers A L, Jobst K J, Reiner E J, Ross B, Ladak A, Mullin L, Stevens D, Dorman F L. Quantitative analysis of mixed halogen dioxins and furans in fire debris utilizing atmospheric pressure ionization gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 2015, **87**(20): 151001152931009
- 113 Shang Fan-Jie. Study on Dioxin Correlation Model and On-Line Monitoring [Master thesis], Zhejiang University, China, 2015.
(尚凡杰. 二噁英关联模型及其在线监测初步研究 [硕士学位论文], 浙江大学, 中国, 2015.)
- 114 Öberg T, Bergström J G T. Hexachlorobenzene as an indicator of dioxin production from combustion. *Chemosphere*, 1985, **14**(8): 1081-1086
- 115 Pandelova M, Lenoir D, Schramm K W. Correlation between PCDD/F, PCB and PCBz in coal/waste combustion. Influence of various inhibitors. *Chemosphere*, 2006, **62**(7): 1196-1205

- 116 Kaune A, Lenoir D, Nikolai U, Kettrup A. Estimating concentrations of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the stack gas of a hazardous waste incinerator from concentrations of chlorinated benzenes and biphenyls. *Chemosphere*, 1994, **29**(9–11): 2083–2096
- 117 Yoneda K, Ikeguchi T, Yagi Y, Tamade Y, Omori K. A research on dioxin generation from the industrial waste incineration. *Chemosphere*, 2002, **46**(9–10): 1309–1319
- 118 Manninen H, Perkiö A, Vartiainen T, Ruuskanen J. Formation of PCDD/PCDF: Effect of fuel and fly ash composition on the formation of PCDD/PCDF in the co-combustion of refuse-derived and packaging-derived fuels Multivariate analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 1996, **3**(3): 129–134
- 119 Kuzuhara S, Sato H, Tsubouchi N, Ohtsuka Y, Kasai E. Effect of nitrogen-containing compounds on polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin/dibenzofuran formation through de novo synthesis. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(3): 795–799
- 120 Yang F, Jiang L, Wang S M, Cao Z T, Liu L, Wang M M, Lu Y F. Emission enhancement of femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy by combining nanoparticle and dual-pulse on crystal SiO₂. *Optics and Laser Technology*, 2017, **93**1: 194–200
- 121 Zimmermann R, Heger H J, Blumenstock M, Dorfner R, Schramm K W, Boesl U, Kettrup A. On-line measurement of chlorobenzene in waste incineration flue gas as a surrogate for the emission of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans (I-TEQ) using mobile resonance laser ionization time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1999, **13**(5): 307–314
- 122 Blumenstock M, Zimmermann R, Schramm K W, Kettrup A. Identification of surrogate compounds for the emission of PCDD/F (I-TEQ value) and evaluation of their on-line real-time detectability in flue gases of waste incineration plants by REMPI-TOFMS mass spectrometry. *Chemosphere*, 2001, **42**(5–7): 507–518
- 123 Yan Mi, Li Xiao-Dong, Chen Tong, Lu Sheng-Yong, Yan Jian-Hua. Investigation of PCDD/Fs indicators in flue gas from waste incinerators. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2010, **16**(3): 257–261
(严密, 李晓东, 陈彤, 陆胜勇, 严建华. 垃圾焚烧炉烟气中二噁英指示物研究. *燃烧科学与技术*, 2010, **16**(3): 257–261)
- 124 Liu W, Jiang J C, Hou K Y, Wang W G, Qi Y C, Wang Y, Xie Y Y, Hua L, Li H Y. Online monitoring of trace chlorinated benzenes in flue gas of municipal solid waste incinerator by windowless VUV lamp single photon ionization TOFMS coupled with automatic enrichment system. *Talanta*, 2016, **161**: 693–699
- 125 Dyke P H, Foan C, Fiedler H. PCB and PAH releases from power stations and waste incineration processes in the UK. *Chemosphere*, 2003, **50**(4): 469–480
- 126 Li Xiao-Dong, Yin Xue-Feng, Lu Sheng-Yong, Gu Yue-Ling, Yan Jian-Hua, Ni Ming-Jiang, Cen Ke-Fa. The correlation between PAHs and dioxins formation during coal and municipal solid waste co-incineration process. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2006, **27**(4): 691–694
(李晓东, 尹雪峰, 陆胜勇, 谷月玲, 严建华, 倪明江, 岑可法. 原生垃圾和煤混烧时多环芳烃和二噁英的生成关联. *工程热物理学报*, 2006, **27**(4): 691–694)
- 127 Tian Fu-Lin. Source Apportionment of Persistent Toxic Substances in Typical Environmental Media by Receptor Modeling: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Dioxins and Polychlorinated Biphenyls [Ph.D. dissertation], Dalian University of Technology, China, 2009.
- (田福林. 受体模型应用于典型环境介质中多环芳烃、二噁英和多氯联苯的来源解析研究 [博士学位论文], 大连理工大学, 中国, 2009.)
- 128 Heger H J, Zimmermann R, Dorfner R, Beckmann M, Griebel H, Kettrup A, Boesl O. On-line emission analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons down to pptv concentration levels in the flue gas of an incineration pilot plant with a mobile resonance-enhanced multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, 1999, **71**(1): 46–57
- 129 Tuppurainen K, Aatamila M, Ruokojärvi P, Halonen I, Ruuskanen J. Effect of liquid inhibitors on PCDD/F formation. Prediction of particle-phase PCDD/F concentrations using PLS modelling with gas-phase chlorophenol concentrations as independent variables. *Chemosphere*, 1999, **38**(10): 2205–2217
- 130 Yamada M, Hashimoto Y, Suga M, Waki I, Sakairi M, Hori Y, Sakamoto M. Real-time monitoring of chlorobenzenes in flue gas. *Organohalogen Compd*, 2001, **54**: 380–383
- 131 Yamada M, Hashimoto Y, Suga M, Takada Y, Hirabayashi A, Sakairi M, et al. An online system for monitoring dioxin precursor in flue gas. *Organohalogen Compounds*, 2000, **45**: 149–152
- 132 Öberg T, Bergström J G T. Emission and chlorination pattern of PCDD/PCDF predicted from indicator parameters. *Chemosphere*, 1987, **16**(6): 1221–1230
- 133 Peng Y Q, Chen J H, Lu S Y, Huang J X, Zhang M M, Buekens A, et al. Chlorophenols in municipal solid waste incineration: A review. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **292**: 398–414
- 134 Watanabe N, Kawamoto K, Asada S, Fujiyoshi H, Miyata H, Watanabe G, Suzuki S. Surrogate study for dioxins from municipal waste incinerator in startup condition: Applicability as a dioxin control indicator and an organohalogen emission warning. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2010, **12**(3): 254–263
- 135 Haddad A, Moqbel S. Modeling of dioxin levels in pine needles exposed to solid waste open combustion emissions. *Waste Management*, 2018, **79**: 510–515
- 136 Watanabe N, Kawamoto K, Asada S, Fujiyoshi H, Miyata H, Watanabe G, Suzuki S. Surrogate study for dioxins from municipal waste incinerator in startup condition: Applicability as a dioxin control indicator and an organohalogen emission warning. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2010, **12**(2): 254–263
- 137 Hasberg W, May H, Dorn I. Description of the residence-time behaviour and burnout of PCDD, PCDF and other higher chlorinated aromatic hydrocarbons in industrial waste incineration plants. *Chemosphere*, 1989, **19**(1–6): 565–571
- 138 Weber R, Sakurai T, Ueno S, Nishino J. Correlation of PCDD/PCDF and CO values in a MSW incinerator — indication of memory effects in the high temperature/cooling section. *Chemosphere*, 2002, **49**(2): 127–134
- 139 Tillman D A, Rossi A J, Vick K M. *Incineration of Municipal and Hazardous Solid Wastes*. Amsterdam: Elsevier, 1989.
- 140 Chen Q X, Wang S J. Variable selection for multiply-imputed data with application to dioxin exposure study. *Statistics in Medicine*, 2013, **32**(21): 3646–3659
- 141 Tang J, Qiao J F, Li W T. Simplified stochastic configuration network-based optimised soft measuring model by using evolutionary computing framework with its application to dioxin

- emission concentration estimation. *International Journal of System Control and Information Processing*, 2018, **2**(4): 332–365
- 142 Götz R, Lauer R. Analysis of sources of dioxin contamination in sediments and soils using multivariate statistical methods and neural networks. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(24): 5559–5565
- 143 Xiao Xiao-Dong, Lu Jia-Wei, Hai Jing, Liao Li. Prediction of dioxin emissions in flue gas from waste incineration based on support vector regression. *Renewable Energy Resources*, 2017, **35**(8): 1107–1114
(肖晓东, 卢加伟, 海景, 廖利. 垃圾焚烧烟气中二噁英类浓度的支持向量回归预测. 可再生能源, 2017, **35**(8): 1107–1114)
- 144 Tang Jian, Qiao Jun-Fei. Dioxin emission concentration soft measuring approach of municipal solid waste incineration based on selective ensemble kernel learning algorithm. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2019, **70**(2): 696–706
(汤健, 乔俊飞. 基于选择性集成核学习算法的固废焚烧过程二噁英排放浓度软测量. 化工学报, 2019, **70**(2): 696–706)
- 145 Stanmore B R. Modeling the formation of PCDD/F in solid waste incinerators. *Chemosphere*, 2002, **47**(6): 565–573
- 146 de Jong A P J M, Liem A K D. Gas chromatography-mass spectrometry in ultra trace analysis of polychlorinated dioxins and related compounds. *TrAc Trends in Analytical Chemistry*, 1993, **12**(3): 115–124
- 147 Barnabas I J, Dean J R, Owen S P. Supercritical fluid extraction of analytes from environmental samples. A review. *Analyst*, 1994, **119**(11): 2381–2394
- 148 Piispanen W H, Czuczwa J M, Sobeih I M. Work area air monitoring for chlorinated dioxins and furans at a municipal waste power boiler facility. *Environmental Science and Technology*, 1992, **26**(9): 1841–1843
- 149 Edgerton S A, Czuczwa J M, Rench J D, Hodanbosi R F, Kovac R J. Ambient air concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Ohio: Sources and health risk assessment. *Chemosphere*, 1989, **18**(9–10): 1713–1730
- 150 Kjeller L O, Jones K C, Johnston A E, Rappe C. Evidence for a decline in atmospheric emissions of PCDD/Fs in the U.K. *Environmental Science and Technology*, 1996, **30**(4): 1398–1403
- 151 Feltz K P, Tillitt D E, Gale R W, Peterman P H. Automated HPLC fractionation of PCDDs and PCDFs and planar and non-planar PCBs on C18-dispersed PX-21 carbon. *Environmental Science and Technology*, 1995, **29**(3): 709–718
- 152 Brzuzy L P, Hites R A. Global mass balance for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environmental Science and Technology*, 1996, **30**(6): 1797–1804
- 153 Hilarides R J, Gray K A, Guzzetta J, Cortellucci N, Sommer C. Radiolytic degradation of 2,3,7,8-TCDD in artificially contaminated soils. *Environmental Science and Technology*, 1994, **28**(13): 2249–2258
- 154 Ralf Z, Dieter L, Antonius K, Holger N, Ulrich B. On-line emission control of combustion processes by laser-induced resonance-enhanced multi-photon ionization/mass spectrometry. *Symposium (International) on Combustion*, 1996, **26**(2): 2859–2868
- 155 Smith P K, Krohn R I, Hermanson G T, Mallia A K, Gartner F H, Provenzano M D, et al. Measurement of protein using bicinchoninic acid. *Analytical Biochemistry*, 1985, **150**(1): 76–85
- 156 Deml E, Wiebel F J, Oesterle D. Biological activity of 2, 4, 8-trichlorodibenzofuran: Promotion of rat liver foci and induction of cytochrome P-450-dependent monooxygenases. *Toxicology*, 1989, **59**(3): 229–238
- 157 Stanker L H, Watkins B, Rogers N, Vanderlaan M. Monoclonal antibodies for dioxin: Antibody characterization and assay development. *Toxicology*, 1987, **45**(3): 229–243
- 158 Wu W Z, Schramm K W, Henkelmann B, Xu Y, Yediler A, Kettrup A. PCDD/F_s, PCB_s, HCH_s, and HCB in sediments and soils of Ya-Er Lake area in China: Results on residual levels and correlation to the organic carbon and the particle size. *Chemosphere*, 1997, **34**(1): 191–202
- 159 Rennard S I, Berg R, Martin G R, Foidart J M, Robey P G. Enzyme-linked immunoassay (ELISA) for connective tissue components. *Analytical Biochemistry*, 1980, **104**(1): 205–214
- 160 Manning A R, Robert F S. [1,4] Benzodioxin and [1,4] Benzoxazine Derivatives, EP EP0204148, April 1986.
- 161 Tan P F, Hurtado I, Neuschütz D, Eriksson, G. Thermodynamic modeling of PCDD/Fs formation in thermal processes. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(9): 1867–1874
- 162 Soria J, Gauthier D, Flamant G, Rodriguez R, Mazza G. Coupling scales for modelling heavy metal vaporization from municipal solid waste incineration in a fluid bed by CFD. *Waste Management*, 2015, **43**: 176–187
- 163 Wang J F, Xue Y Q, Zhang X X, Shu X R. Numerical study of radiation effect on the municipal solid waste combustion characteristics inside an incinerator. *Waste Management*, 2015, **44**: 116–124
- 164 Wissing F, Wirtz S, Scherer V. Simulating municipal solid waste incineration with a DEM/CFD method—influences of waste properties, grate and furnace design. *Fuel*, 2017, **206**: 638–656
- 165 Alobaid F, Al-Maliki W A K, Lanz T, Haaf M, Brachthäuser A, Epple B, Zorbach I. Dynamic simulation of a municipal solid waste incinerator. *Energy*, 2018, **149**: 230–249
- 166 Costa M, Curcio C, Piazzullo D, Rocco V, Tuccillo R. RDF incineration modelling through thermo-chemical conversion and gaseous combustion coupling. *Energy*, 2018, **161**: 974–987
- 167 Ding G C, He B S, Cao Y, Wang C J, Su L B, Duan Z P, et al. Process simulation and optimization of municipal solid waste fired power plant with oxygen/carbon dioxide combustion for near zero carbon dioxide emission. *Energy Conversion and Management*, 2018, **157**: 157–168
- 168 Bensch M, Schröder M, Bogdan M, Rosenstiel W. Feature selection for high-dimensional industrial data. In: Proceedings of the 2005 European Symposium on Artificial Neural Networks. Bruges, Belgium: D-Side Published, 2005. 375–380
- 169 Xie Chong. Data-Driven Based Research on Dynamic Modeling and Optimal Control of Boiler Combustion System [Master thesis], Southeast University, China, 2015.
(谢翀. 基于数据驱动的锅炉燃烧系统动态建模与优化控制方法研究 [硕士学位论文], 东南大学, 中国, 2015.)
- 170 Lieber D, Stolpe M, Konrad B, Deuse J, Morik K. Quality prediction in interlinked manufacturing processes based on supervised and unsupervised machine learning. *Procedia CIRP*, 2013, **7**: 193–198
- 171 You W J, Yang Z J, Ji G L. PLS-based recursive feature elimination for high-dimensional small sample. *Knowledge-Based Systems*, 2014, **55**: 15–28
- 172 Zhang M J, Zhang S Z, Iqbal J B. Key wavelengths selection from near infrared spectra using Monte Carlo sampling-recurs-

- ive partial least squares. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2013, **128**: 17–24
- 173 Tang Jian, Chai Tian-You, Zhao Li-Jie, Yue Heng, Zheng Xiu-Ping. Ensemble modeling for parameters of ball-mill load in grinding process based on frequency spectrum of shell vibration. *Control Theory and Applications*, 2012, **29**(2): 183–191
(汤健, 柴天佑, 赵立杰, 岳恒, 郑秀萍. 基于振动频谱的磨矿过程球磨机负荷参数集成建模方法. 控制理论与应用, 2012, **29**(2): 183–191)
- 174 Yue H H, Qin S J, Markle R J, Nauert C, Gatto M. Fault detection of plasma etchers using optical emission spectra. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 2000, **13**(3): 374–385
- 175 Tang J, Zhao L J, Li Y M, Chai T Y, Qin S J. Feature selection of frequency spectrum for modeling difficulty to measure process parameters. In: Proceedings of the 9th International Symposium on Neural Networks. Shenyang, China: Springer, 2012. 82–91
- 176 Tang J, Qiao J F, Liu Z, Zhou X J, Yu G, Zhao J J. Optimized ensemble modeling based on feature selection using simple sphere criterion for multi-scale mechanical frequency spectrum. *Soft Computing*, 2019, **23**(16): 7263–7278
- 177 Poggio T, Vetter T. Recognition and Structure from One 2D Model View: Observations on Prototypes, Object Classes and Symmetries. Technical Report, A. I. Memo No. 1347, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA, 1992.
- 178 Li L J, Peng Y L, Qiu G Y, Sun Z G, Liu S G. A survey of virtual sample generation technology for face recognition. *Artificial Intelligence Review*, 2018, **50**(1): 1–20
- 179 Du Y, Wang Y. Generating virtual training samples for sparse representation of face images and face recognition. *Journal of Modern Optics*, 2016, **63**(6): 536–544
- 180 Wang F-Y. A big-data perspective on AI: Newton, Merton, and analytics intelligence. *IEEE Intelligent Systems*, 2012, **27**(5): 2–4
- 181 Li D C, Lin Y S. Using virtual sample generation to build up management knowledge in the early manufacturing stages. *European Journal of Operational Research*, 2006, **175**(1): 413–434
- 182 Chang C J, Li D C, Chen C C, Chen C S. A forecasting model for small non-equigap data sets considering data weights and occurrence possibilities. *Computers and Industrial Engineering*, 2014, **67**: 139–145
- 183 Li D C, Wen I H. A genetic algorithm-based virtual sample generation technique to improve small data set learning. *Neurocomputing*, 2014, **143**: 222–230
- 184 Chen Z S, Zhu B, He Y L, Yu L A. A PSO based virtual sample generation method for small sample sets: Applications to regression datasets. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 2017, **59**: 236–243
- 185 Gong H F, Chen Z S, Zhu Q X, He Y L. A Monte Carlo and PSO based virtual sample generation method for enhancing the energy prediction and energy optimization on small data problem: An empirical study of petrochemical industries. *Applied Energy*, 2017, **197**: 405–415
- 186 Coqueret G. Approximate NORTA simulations for virtual sample generation. *Expert Systems with Applications*, 2017, **73**: 69–81
- 187 Zhu Bao. Research on Virtual Sample Generation Technologies and Their Modeling Application [Ph.D. dissertation], Beijing University of Chemical Technology, China, 2017.
(朱宝. 虚拟样本生成技术及建模应用研究 [博士学位论文], 北京化工大学, 中国, 2017.)
- 188 Tang J, Jia M Y, Liu Z, Chai T Y, Yu W. Modeling high dimensional frequency spectral data based on virtual sample generation technique. In: Proceedings of the 2015 IEEE International Conference on Information and Automation. Lijiang, China: IEEE, 2015. 1090–1095
- 189 Tang Jian, Qiao Jun-Fei, Chai Tian-You, Liu Zhuo, Wu Zhi-Wei. Modeling multiple components mechanical signals by means of virtual sample generation technique. *Acta Automatica Sinica*, 2018, **44**(9): 1569–1589
(汤健, 乔俊飞, 柴天佑, 刘卓, 吴志伟. 基于虚拟样本生成技术的多组分机械信号建模. 自动化学报, 2018, **44**(9): 1569–1589)
- 190 Guo Z H, Tang J, Qiao J F. Mathematic simulation model of dioxin emission concentration of municipal solid waste incineration based on aspen-plus software. In: Proceedings of the 37th Chinese Control Conference. USA: IEEE, 2018. 25–27
- 191 Tang J, Qiao J F, Gu K, Yan A J. Dioxin soft measuring method in municipal solid waste incineration based on virtual sample generation. In: Proceedings of the 2017 Chinese Automation Congress. Jinan, China: IEEE, 2017.
- 192 LeCun Y, Boser B, Denker J S, Henderson D. Backpropagation applied to handwritten zip code recognition. *Neural Computation*, 1989, **1**(4): 541–551
- 193 Hinton G E, Osindero S, Teh Y W. A fast learning algorithm for deep belief nets. *Neural Computation*, 2006, **18**(7): 1527–1554
- 194 Yin Bao-Cai, Wang Wen-Tong, Wang Li-Chun. Review of deep learning. *Journal of Beijing University of Technology*, 2015, **41**(1): 48–59
(尹宝才, 王文通, 王立春. 深度学习研究综述. 北京工业大学学报, 2015, **41**(1): 48–59)
- 195 Yao L, Ge Z Q. Deep learning of semisupervised process data with hierarchical extreme learning machine and soft sensor application. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2018, **65**(2): 1490–1498
- 196 Duan Yan-Jie, Lv Yi-Sheng, Zhang Jie, Zhao Xue-Liang, Wang Fei-Yue. Deep learning for control: The state of the art and prospects. *Acta Automatica Sinica*, 2016, **42**(5): 643–654
(段艳杰, 吕宜生, 张杰, 赵学亮, 王飞跃. 深度学习在控制领域的研究现状与展望. 自动化学报, 2016, **42**(5): 643–654)
- 197 Lei Y G, Jia F, Lin J, Xing S B, Ding S X. An intelligent fault diagnosis method using unsupervised feature learning towards mechanical big data. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2016, **63**(5): 3137–3147
- 198 Ge Z Q, Song Z H. Multimode process monitoring based on Bayesian method. *Journal of Chemometrics*, 2009, **23**(12): 636–650
- 199 Tsang C H, Kwong S. Multi-agent intrusion detection system in industrial network using ant colony clustering approach and unsupervised feature extraction. In: Proceedings of the 2005 IEEE International Conference on Industrial Technology. Hong Kong, China: IEEE, 2005. 51–56
- 200 Susto G A, Schirru A, Pampuri S, McLoone S. Supervised aggregative feature extraction for big data time series regression. *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, 2016, **12**(3): 1243–1252

- 201 Shang C, Yang F, Huang D X, Lyu W X. Data-driven soft sensor development based on deep learning technique. *Journal of Process Control*, 2014, **24**(3): 223–233
- 202 Wang Yu-Hong, Di Ke-Song, Zhang Shan, Shang Chao, Huang De-Xian. Melt index prediction of polypropylene based on DBN-ELM. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2016, **67**(12): 5163–5168
(王宇红, 狄克松, 张姗, 尚超, 黄德先. 基于 DBN-ELM 的聚丙烯熔融指数的软测量. 化工学报, 2016, **67**(12): 5163–5168)
- 203 Ren Rong-Rong, Zhou Ming-Quan, Geng Guo-Hua, Liu Xiao-Ning, Wang Heng. The multi-scale features extraction method based on deep neural network. *Journal of Northwest University (Natural Science Edition)*, 2017, **47**(2): 215–221
(任荣荣, 周明全, 耿国华, 刘晓宁, 王恒. 基于深度神经网络的多尺度特征提取方法. 西北大学学报(自然科学版), 2017, **47**(2): 215–221)
- 204 Chen C L P, Zhang C Y, Chen L, Gan M. Fuzzy restricted Boltzmann machine for the enhancement of deep learning. *IEEE Transactions on Fuzzy Systems*, 2015, **23**(6): 2163–2173
- 205 Zhang Ting, Li Yu-Jian, Hu Hai-He, Zhang Ya-Hong. A gender classification model based on cross-connected convolutional neural networks. *Acta Automatica Sinica*, 2016, **42**(6): 858–865
(张婷, 李玉鑑, 胡海鹤, 张亚红. 基于跨连卷积神经网络的性别分类模型. 自动化学报, 2016, **42**(6): 858–865)
- 206 Huang G, Liu Z, van der Maaten L, Weinberger K Q. Densely connected convolutional networks. In: Proceedings of the 2017 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Honolulu, USA: IEEE, 2017. 2261–2269
- 207 Geng Zhi-Qiang, Zhang Yi-Kang. An improved deep belief network inspired by glia chains. *Acta Automatica Sinica*, 2016, **42**(6): 943–952
(耿志强, 张怡康. 一种基于胶质细胞链的改进深度信念网络模型. 自动化学报, 2016, **42**(6): 943–952)
- 208 Bengio Y, Lamblin P, Popovici D, Larochelle H. Greedy layer-wise training of deep networks. In Proceedings of the 19th International Conference on Neural Information Processing System. Canada, 2006: 153–160
- 209 Yang Y, Sun J, Li H B, Xu Z B. ADMM-CSNet: A deep learning approach for image compressive sensing. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 2020, **42**(3): 521–538
- 210 Bai Y, Chen Z Q, Xie J J, Li C. Daily reservoir inflow forecasting using multiscale deep feature learning with hybrid models. *Journal of Hydrology*, 2016, **532**: 193–206
- 211 Zhang C, Lim P, Qin A K, Tan K C. Multiobjective deep belief networks ensemble for remaining useful life estimation in prognostics. *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems*, 2017, **28**(10): 2306–2318
- 212 Tang Jian, Qiao Jun-Fei, Han Hong-Gui, Li Xiao-Li. An adaptive modeling method for adaptive selection of depth features based on random weight neural network. China, CN108445752A, August 24, 2018
(汤健, 乔俊飞, 韩红桂, 李晓理. 一种自适应选择深度特征的随机神经网络集成建模方法, 中国, CN108445752A, 2018-08-24)

- 213 Setyan A, Patrick M, Wang J. Very low emissions of airborne particulate pollutants measured from two municipal solid waste incineration plants in Switzerland. *Atmospheric Environment*, 2017, **166**: 99–109
- 214 Asefi H, Lim S. A novel multi-dimensional modeling approach to integrated municipal solid waste management. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **166**: 1131–1143



乔俊飞 北京工业大学信息学部教授. 主要研究方向为污水处理过程智能控制, 神经网络结构设计与优化.

E-mail: junfeq@bjut.edu.cn

(**QIAO Jun-Fei** Professor at the Faculty of Information Technology, Beijing University of Technology. His research interest covers intelligent control of wastewater treatment process, and structure design and optimization of neural networks.)



郭子豪 北京工业大学信息学部硕士研究生. 主要研究方向为高维小样本数据的特征建模, 固废处理过程难测参数软测量.

E-mail: miller94@163.com

(**GUO Zi-Hao** Master student at the Faculty of Information Technology, Beijing University of Technology. His research interest covers feature modeling of high-dimensional small sample data and soft measurement of difficulty-to-measure parameters in solid waste treatment process.)



汤健 北京工业大学信息学部教授. 主要研究方向为小样本数据建模, 城市固废处理过程智能控制. 本文通信作者.

E-mail: freeflytang@bjut.edu.cn

(**TANG Jian** Professor at Beijing University of Technology. His research interest covers small sample data modeling and intelligent control of municipal solid waste treatment process. Corresponding author of this paper.)