

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2012 年 11 月 1 日 (01.11.2012)



(10) 国际公布号
WO 2012/145930 A1

(51) 国际专利分类号:
B09B 3/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2011/073562

(22) 国际申请日: 2011 年 4 月 29 日 (29.04.2011)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **同济大学 (TONGJI UNIVERSITY)** [CN/CN]; 中国上海市四平路 1239 号, Shanghai 200092 (CN)。

(72) 发明人: 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): **陈德珍 (CHEN, Dezhen)** [CN/CN]; 中国上海市四平路 1239 号, Shanghai 200092 (CN)。 **胡雨燕 (HU, Yuyan)** [CN/CN]; 中国上海市四平路 1239 号, Shanghai 200092 (CN)。 **张鹏飞 (ZHANG, Pengfei)** [CN/CN]; 中国上海市四平路 1239 号, Shanghai 200092 (CN)。 **尹丽洁 (YIN, Lijie)** [CN/CN]; 中国上海市四平路 1239 号, Shanghai 200092 (CN)。

(74) 代理人: **上海旭诚知识产权代理有限公司 (SUN-RAY INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS);**

中国上海市浦东新区东方路 710 号汤臣金融大厦 1212 室郑立, Shanghai 200122 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: TREATMENT METHOD OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANT IN PARTICULATES

(54) 发明名称: 一种颗粒物中所含持久性有机污染物的处理方法

(57) Abstract: A treatment method of persistent organic pollutant in particulates is provided. Said method includes reacting persistent organic pollutant in particulates under hydrothermal conditions and in presence of Fe^{2+} and Fe^{3+} . Several beneficial effects can be achieved, including 1) no other additive is needed during the reaction process; 2) Fe^{2+} and Fe^{3+} are safe and cheap extensive sources; 3) because Fe^{2+} and Fe^{3+} are dissolved, they can fully disperse on particulates' surfaces and fully contacting can be achieved, thus obtaining a decomposition rate up to 70% of persistent organic pollutant under subcritical condition.

(57) 摘要:

一种颗粒物中所含持久性有机污染物的处理方法, 所述方法包括在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 存在的条件下, 使颗粒物中的持久性有机污染物在水热条件下进行反应。能达到的几种有益效果包括: 1) 反应过程中不需加入其他处理助剂; 2) Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 便宜、安全, 来源广泛; 3) 由于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 是溶解态的, 可在颗粒的表面充分分散, 达到最充分的接触, 从而可在亚临界条件下使持久性有机污染物的分解率达到 70% 以上。

WO 2012/145930 A1

说明书

发明名称：一种颗粒物中所含持久性有机污染物的处理方法

技术领域

- [1] 本发明属于危险固体废弃物无害化处理技术领域，具体涉及一种利用水热反应处理颗粒物中所含持久性有机污染物如二恶英类物质、有机氯农药和多氯联苯 PCBs 的方法。

背景技术

- [2] 持久性有机污染物简称 POPs，是可能对环境 and 人体健康造成严重危害的一类化合物。它们的特性主要有：毒性、难降解性、流动性、生物累积性和生物富集性。即使在很低的暴露程度时，POPs 对人体和动物都是有害的，POPs 污染已经成为全球性环境问题。
- [3] 焚烧是垃圾处置的重要处理手段，垃圾（包括生活垃圾、工业垃圾和医疗垃圾）焚烧的飞灰一般都含有较高浓度的重金属和一定浓度的二恶英，随着国内城市固体垃圾焚烧技术的广泛应用，焚烧炉产生的飞灰量日益增加。二恶英 (dioxin) 是一类无色无味、毒性严重的脂溶性物质，它们是结构和性质都很相似的包含众多同类物的两大类有机化合物，化学名称分别叫多氯二苯并 - 对 - 二恶英 (PCDDs) 和多氯二苯并呋喃 (PCDFs)，总称 PCDD/Fs，它们共有 210 个同族异构体，是持久性有机污染物 POPs 中的重要种类，在焚烧飞灰、被污染的土壤中存在，常温下难以分解。
- [4] 另外，在我国有机氯农药的污染日益严重，有机氯农药 (OCPs)，主要包括六六六 (HCH)、滴滴涕 (DDT) 和六氯苯 (HCB) 等，均由苯为原料氯代制成，它们均属于持久性有机污染物 POPs 的范畴，使用以后，土壤中残留的有机氯农药会转移到水体中，污染饮用水，甚至转移到再种植的作物中。与上述污染物类似的还有多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs)，又称氯化联苯，由两个苯环联结而成，苯环上的碳原子被 1~10 个氯原子取代，共有 209 种同族异构体，其中 12 种共平面 PCBs 具有毒性。世界卫生组织规定了这 12 种共平面 PCBs 的毒性当量因子，同二恶英类似，因此又称为类二恶英 PCBs。由于它化学性质稳定、

热传导性好、绝缘性好，曾大量用于电容器、变压器、等电力设备作为绝缘油，我国以及世界上很多国家都生产过，于 20 世纪 70 年代起被禁止，但是由于不易分解，据估计存在于全世界海洋、土壤、大气中的 PCB 总量达到 25 ~ 30 万吨以上，污染的范围很广。

- [5] 现有的持久性有机污染物的处置方法主要有高温法、超临界流体萃取 (SCFE)、超临界水氧化 (SCWO) 法、利用紫外光降解的方法、生物降解法、零价铁还原脱氯技术、中低温热处理法、以及催化还原法等，这些方法均存在一定的缺陷或局限性。例如高温法包括熔融固化法和烧结法，条件控制良好时可以销毁二恶英并防止其再合成，但是能耗很高，且需要对二次烟尘和烟气进行处理，处理成本较高难以推广实施。
- [6] 比较有效的处理持久性有机污染物的方法是超临界水氧化法，如中国发明专利 ZL200510075433.4 公开了一种超临界水氧化法，对于处理含毒性有机物的废物溶液非常有效。在超临界反应条件下 ($T_c \geq 373.95^\circ\text{C}$, $P_c \geq 220.64\text{bar}$), 有机物、氧和水形成了单一的均相，以使氧化反应迅速地进行，从而有效地销毁如 PCDD/Fs 之类的有机物；然而当该技术适合工程设计和操作的要求时，反应器的成本和维护费用昂贵。
- [7] 超临界水对有机物的溶解能力加强，但是对无机物的溶解能力不高，无机物颗粒如药剂在超临界液体中不能被很好地起作用，除非得到非常良好的分散，例如含在飞灰颗粒中的二恶英类污染物可在超临界条件下被氧化，但是飞灰中的盐却被可能析出而在壁面结垢，给反应器的维护造成困难。为了利用水在高温下具有溶解和破坏有机物的能力但是又避免特别高要求的反应或者设备条件，研究人员考虑利用亚临界 (subcritical) 甚至是高温水热环境分解二恶英类物质。水的温度越高，其离子活度积越大，对有机物的氧化或者破坏能力越强，因此高温水热环境或者亚临界环境对有毒的有机物如二恶英的分解氧化能力不如超临界，加强高温水热或者亚临界条件环境下，有机污染物的分解或者氧化效率是非常有必要的。中国专利申请 200710040771.3 公布了一种垃圾焚烧飞灰的水热处理方法，具体包括利用水热反应处理垃圾焚烧飞灰中的二恶英时，加入胍类物质促进二恶英的分解与壁面防腐蚀技术；该技术促进了在亚临界条件下

二恶英的分解，但是实施时不仅要防止肼的预分解，也对冷却速度有要求。

- [8] 此外，受到大家关注的还有零价铁还原脱氯技术，它既有在常温下进行的（陈少瑾，梁贺升，零价铁还原脱氯污染土壤中 PCBs 的实验研究生态环境学报 2009，18(1)：193-196），也有在水热条件下进行的（YAK H K，WENCLAWIAK B W，CHENG I F，et al. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls by zero valent iron in subcritical water，Environmental Science and Technology，1999，33: 1307-1310；Nikolay Kluyev, Andrei Cheleptchikov et al., Reductive dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins by zerovalent iron in subcritical water, Chemosphere 2002,46: 1293-1296），但是固态的零价铁 Fe^0 在水 / 颗粒物的混合物中与颗粒物以及溶出的 PCDD/Fs、PCB 等并不能良好的接触，因此效率的提高受到影响；而且由于 Fe^0 在亚临界水中易于生成氢，使反应容器有增压的危险、带来运行中的安全隐患。此外，零价铁还原脱氯技术对氯取代程度小的 PCBs 以及二恶英类物质很难实现脱氯，对氯取代程度较高的 PCBs 和二恶英类物质才有一定的还原脱氯作用，脱氯反应是在零价铁颗粒表面进行的，当颗粒物（如焚烧飞灰中的活性炭那样的多孔颗粒物）对 PCBs、二恶英有很强的吸附作用时，被吸附的二恶英、PCBs 则没有机会与零价铁反应。

- [9] 为了更经济、安全高效地处理固体颗粒物中的有机污染物，本领域的技术人员致力于开发一种处理固体颗粒物中所含的二恶英类有机污染物、有机氯农药、PCBs 的方法。

发明内容

- [10] 本发明的目的是提供一种便捷、高效地在水热条件下消除颗粒物中持久性有机污染物如二恶英、有机氯农药或者 PCBs 污染物的方法。

- [11] 本发明的目的是通过如下方法实现的。

- [12] 具体的，本发明的颗粒物中所含持久性有机污染物的处理方法，是在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 存在的条件下，使所述颗粒物中的持久性有机污染物在水热条件下进行反应。在本发明中所述的持久性有机污染物主要是指二恶英类、有机氯农药或者 PCBs 污染物。所述颗粒物中的持久性有机污染物在亚临界或亚临界以下的水热

环境下反应，得以消除。

- [13] 在水热条件下，加入反应体系的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 反应生成了新鲜的、富有活性的铁氧化物 (Fe_xO_y) 和铁氧体 (Fe_3O_4 不溶态)，它们对二恶英类污染物、有机氯农药和 PCBs 的分解有强烈的催化作用；由于它们来自液态的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ，可以与含有二恶英、有机氯农药和 PCBs 的颗粒物充分接触，因而能达到很好的效果，使二恶英、有机氯农药和 PCBs 得以最大程度的消除。
- [14] 本发明的方法在亚临界或亚临界以下的条件下（温度低于 373.95°C 、压力低于 220.64bar ）进行，使持久性有机污染物得以最大程度的消除，可使它们的分解率达到 70% 以上。
- [15] 本发明的方法中，所述颗粒物与水、以及 Fe^{2+} 盐和 Fe^{3+} 盐形成浆状混合物，在亚临界或亚临界以下的条件下，优选在 $180\sim 300^\circ\text{C}$ 的温度下进行反应。亚临界或亚临界以下的条件是指饱和压力与温度低于临界数值的条件。实际上，在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 同时存在和水热条件下，不管温度如何选择，本发明的方法都可以起到消除这些有机污染物的效果。当温度选择过高时，工程实施困难较大；温度过低时，反应较慢，达到相同效果的反应时间会相对较长，经济性不好，因此，优选在 $180\sim 300^\circ\text{C}$ 的温度下进行反应。
- [16] 在本发明的方法中，优选所述 Fe^{2+} 和所述 Fe^{3+} 的摩尔比为 $1:4\sim 3:1$ ，更优选为 $1:3\sim 1.5:1$ 。当所述 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的摩尔比趋于 $3:1$ 时，所述颗粒物与水形成的浆状混合物，在浆状混合物氧化还原电位 (ORP) 越高（为正且正值越大），也就是氧化性越强；当所述 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的摩尔比趋于 $1:4$ 时，浆状混合物氧化还原电位 (ORP) 越低（为负且负值越大），也就是所述浆状混合物还原性越强。
- [17] 在本发明的方法中， Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的总用量越多，污染物分解的效果越好，但考虑到经济性、系统 pH 的调整的因素，优选所述 Fe^{2+} 和所述 Fe^{3+} 的总量为所述颗粒物的 $1\text{wt}\%\sim 8\text{wt}\%$ 。
- [18] 在本发明的方法的具体实施时，可先将所述颗粒物与 Fe^{2+} 盐和 Fe^{3+} 盐混合后再与水混合；或者先将所述颗粒物与水混合后，再加入 Fe^{2+} 盐和 Fe^{3+} 盐的混合物搅拌或者 Fe^{2+} 的溶液和 Fe^{3+} 的溶液搅拌，形成浆状混合物，然后加热升温在 $180\sim 300^\circ\text{C}$ 下反应，使二恶英、有机氯农药、PCBs 进行反应。这样，可使颗粒

物中的污染物能充分接触 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ，以利于进行分解反应。

- [19] 在本发明的方法中，水的加入是为了形成可进行水热反应的环境，对于水的加入量，本领域人员可以根据水热反应的需要进行合理的选择。优选所述颗粒物与所述水的重量比为 1:1~1:5，更优选 1:1.5~1:3.5。
- [20] 在本发明的方法中，对于亚铁离子 Fe^{2+} 和铁离子 Fe^{3+} 的供体也没有特别的限制，可以提供 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的化合物、盐或其水合物、及含有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的溶液都可以使用。优选所述 Fe^{2+} 盐选自硫酸亚铁、氯化亚铁、硝酸亚铁和它们的水合物中的一种或多种；所述 Fe^{3+} 盐选自硫酸铁、氯化铁、硝酸铁和它们的水合物中的一种或多种。 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的供体并不限于上述列出的铁盐，其他含有铁离子的溶液，如用酸清洗铁制品形成的含铁酸洗废液（主要含 Fe^{2+} ）也可用于处理二恶英。
- [21] 在本发明的方法中，为避免水分的快速大量蒸发，优选所述浆状混合物在密闭的反应条件下或者在控压条件下反应，在反应完毕时，反应器内应残留不少于 5wt% 的水。在具体实施时，主要是通过受控制的放气（汽），控制反应温度不超过对应压力下水的饱和温度的合适的温度差，来确定反应混合物中的水含量。
- [22] 在本发明的方法中，优选所述浆状混合物反应 20~200min，使所述颗粒物中所含的持久性有机污染物的分解率达到 70% 以上。如二恶英的等毒性当量降低达到 70% 以上，有机氯农药、有毒 PCBs 的分解率达到 70% 以上。
- [23] 本发明的方法可以在适合进行水热反应的反应器中进行，优选在高温密闭反应器中或者在可控压的反应器中进行。
- [24] 在本发明的方法的优选实施方案中，还包括以下步骤：
- [25] 将所述反应后的混合物冷却；然后可将所述反应后的混合物保留液体直接养护、使水份自然蒸发，或通过抽滤、压滤或者离心的方式将所述反应后的混合物进行液固分离，所得滤饼养护至含水率满足要求后进行建材化利用或进行直接填埋处理。
- [26] 当所述颗粒物中还含有重金属污染物时，本发明的方法也可以结合现有技术中的重金属稳定技术，采用常用的重金属稳定剂稳定其中的重金属污染物，进一

步调节重金属的浸出情况。如张清, 陈德珍等, 垃圾焚烧飞灰预处理后水泥固化实验研究, 有色冶金设计与研究, 2007, 28(2~3): 113~116+130; 周斌, 胡雨燕等, 新标准下垃圾焚烧飞灰化学稳定技术的比选和研究, 环境科学学报, 2009, 29 (11): 2372~2377; 张海军, 于颖等, 采用巯基捕收剂稳定化处理垃圾焚烧飞灰中的重金属, 环境科学, 2007, 28(8): 1899~1904; 中国发明专利申请 200910197214.1, '一种互补型药剂配合稳定垃圾焚烧飞灰的方法' 等公开的技术。

[27] 优选地, 将所述反应后的颗粒物-水混合物冷却后, 与重金属稳定剂混合, 以稳定重金属; 或者作为生料的原料烧制水泥(如张新辉, 施惠生, 开发垃圾焚烧飞灰的新型工艺技术, 水泥技术, 2007,(3):31-35) 或烧结后做为建材(T. Mangialardi, Sintering of MSW fly ash for reuse as a concrete aggregate, Journal of Hazardous materials. 2001, B87:225-239)。

[28] 本发明的一个具体实施方案, 包含以下步骤:

[29] (1) 将含有二恶英 PCDD/Fs、有机氯农药和 PCBs 的颗粒物(如焚烧飞灰、被污染土壤、沉积物、底泥等)与二价亚铁盐及三价铁盐混合后再加水混合, 或者所述颗粒物与水混合后再分别加入含有二价铁离子 Fe^{2+} 的溶液和含有三价铁离子 Fe^{3+} 的溶液, 或者将所述颗粒物直接与二价铁离子(Fe^{2+})的水溶液和三价铁离子(Fe^{3+})的水溶液混合, 最终使颗粒物与水的重量比例在 1:1~1:5; 同时控制 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的摩尔比在 1:4~3:1 之间, (Fe^{2+} 和 Fe^{3+}) 的总用量占所述颗粒物的 1.0wt%~8wt%。

[30] (2) 将上述混合物送入高温反应器内, 将所述反应器内的混合物加热到 180~300°C, 让其处于密闭的反应条件下或者控压的反应条件下反应 20~200min;

[31] (3) 反应结束后, 将反应物冷却后排出;

[32] (4) 根据需要可以进一步调节其中含有的其他重金属的浸出情况。

[33] 在本发明的方法中, 各用语的含义如下:

[34] 所述持久性有机污染物为二恶英 PCDD/Fs、有机氯农药或多氯联苯 PCBs, 以及结构和性质与 PCDD/Fs 相似的物质, 例如其中的 Cl 被氟(F)所代替; 有机氯

农药包括六六六 (HCH)、滴滴涕 (DDT) 和六氯苯 (HCB) 等。

- [35] 所述颗粒物可以来自垃圾 (生活、医疗、工业) 焚烧炉的焚烧飞灰, 也可以是含有 PCDD/Fs、有机氯农药、PCBs 污染的土壤、沉积物、底泥, 不再使用的垃圾填埋场需要修复的土壤, 或被污染的河道底泥和海湾沉积物等。
- [36] 所述水热条件是指所述颗粒物与水混合成浆状、反应系统的温度和水的饱和压力直接相关联的条件。
- [37] 所述 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 是指化合价态为二价和三价的铁离子。
- [38] 所述浆状混合物是指颗粒物、二价、三价铁离子与水形成的液固混合物。
- [39] 所述持久性有机污染物的处理或消除是指二恶英、有机氯农药和 PCBs 脱氯转变成无毒、易分解的物质, 例如 17 种有毒性二恶英化合物脱氯变成无毒、易分解的物质, 以及其它的二恶英类物质转变为结构相对不稳定的物质; 以及有机氯农药和 12 种有毒 PCBs 脱去其苯环上的氯原子。
- [40] 所述的水可以是工业用软水, 自然界河水、其它淡水、未经氯气消毒的自来水。
- [41] 本发明的方法的有益效果如下:
- [42] 1) 本发明的方法中, 使用的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的化合物便宜、安全, 来源广泛, 甚至可以使用来自废液中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ;
- [43] 2) 本发明的方法中, 在反应过程中不需加入其它处理助剂, 便于反应器的安全运行和维护;
- [44] 3) 本发明的方法中, 反应前液态二价铁离子和三价铁离子是溶解态的, 在颗粒的表面充分分散, 达到最充分的接触; 使反应在颗粒物的整个表面进行, 不受吸附等因素的影响, 这是零价铁不能实现的。
- [45] 4) 本发明的方法与任何自原料中或者反应过程中从外部加入催化剂相比, 操作更简单, 效果更优化, 且反应产物附着在被污染的颗粒物上, 对其它可能的污染如重金属的浸出有良好的防治作用, 不需要分离。
- [46] 5) 本发明提供了一种简便、经济的颗粒物中二恶英类毒性有机物、有机氯农药和 PCBs 的分解方法, 并有很好的实施效果。

具体实施方式

- [47] 下面通过具体实施例来详细说明本发明的实施方案和效果。
- [48] 在本发明的具体实施例中，有毒二恶英浓度是指 17 种有毒的二恶英异构体的总浓度，总 PCDD/Fs 浓度是指 210 种二恶英异构体浓度，等毒性当量（TEQ）浓度是指有毒二恶英的浓度乘以对应的毒性当量因子后相加转换而成的等毒性当量。
- [49] 一般标准检测法（如美国环保局的 EPA 1613 的方法和日本工业用的 JIS K0311 方法）采用高分辨率的色谱 - 质谱联检法，即 HRGC/HRMS 法，通常检测报告只给出 17 种有毒二恶英异构体浓度和转化后的等毒性当量浓度，但该检测方法也可检测出 210 种异构体的总浓度。本发明的方法中，210 种异构体的总浓度也是使用该检测方法测出的。
- [50] 对于有机氯农药和对于 PCBs 来说主要指其质量浓度，检测采用美国 EPA METHOD 508.1，即配电子捕获检测器 ECD 的气相色谱方法。
- [51] 在本发明的具体实施例中，处理后颗粒物重金属的浸出按照中华人民共和国环境保护行业标准 HJ/T 300-2007' 固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法 ' 进行浸出检验。
- [52] 在本发明的具体实施例中，除特别说明使用含铁酸洗废液外，所用的铁盐均为市售产品。
- [53] 实施例 1
- [54] 对含有有毒二恶英浓度为 11463.3ng/kg、总 PCDD/Fs 的浓度为 47540ng/kg、等毒性当量浓度为 628.8ng-TEQ/kg 的焚烧飞灰中所含的二恶英类有机污染物进行处理，使之销毁。
- [55] 将焚烧飞灰和水按重量比 1:2 混合，再加入 FeSO_4 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，按照 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的摩尔比为 1:2，并使 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的总重量为焚烧飞灰重量的 5wt%，在混合器中混合搅拌形成浆状混合物后，送入水热反应器，设置高温反应器内的反应温度为 290℃、压力为 74.42bar，反应 1h 后，冷却。
- [56] 将反应后的浆状混合物样品在 80℃ 下烘干，进行二恶英检测，结果如下：有毒二恶英浓度是 436.5ng/kg，等毒性当量浓度为 53.9ng-TEQ/kg，总 PCDD/Fs 的浓度为 3056ng/kg，二恶英的总降解率均在 90% 以上。

[57] 对比例 1

[58] 分别仅加入饱和 FeSO_4 溶液和饱和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液处理与实施例 1 相同的焚烧飞灰，且使 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的重量分别为焚烧飞灰的 5wt%。

[59] 仅加入 FeSO_4 时，处理后焚烧飞灰的等毒性当量浓度为 143ng-TEQ/kg，比实施例 1 高出 167%；有毒二恶英总浓度是 1434ng/kg，比实施例 1 高出 229%。

[60] 仅加入饱和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 时，处理后焚烧飞灰的等毒性当量浓度为 300ng-TEQ/kg，比实施例 1 高出 457%；有毒二恶英浓度是 2316ng/kg，比实施例 1 高出 431%。

[61] 实施例 2

[62] 与实施例 1 相同的焚烧飞灰，经过常温下重金属的稳定化处理（药剂处理和废水分离）后，所含有毒二恶英浓度为 11594.5ng/kg，等毒性当量浓度降为 558ng-TEQ/kg，总 PCDD/Fs 浓度为 48019ng/kg，使用本发明的方法来销毁二恶英。

[63] 将该焚烧飞灰和水按重量比 1:1.5 混合，再加入饱和 FeSO_4 溶液和饱和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，按照 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的摩尔比为 1:1 加入，最后 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的总重量为飞灰重量的 3wt%，搅拌使之充分接触，形成浆状混合物后，送入高温反应器，设置高温反应器内的反应温度为 290°C，反应 60min 后，冷却。

[64] 将反应后的浆状混合物样品在 80°C 下烘干，进行二恶英检测，结果如下：有毒二恶英浓度是 820ng/kg，等毒性当量浓度为 85ng-TEQ/kg，总 PCDD/Fs 的浓度为 18999ng/kg，二恶英的等毒性当量降解率为 84.8%。

[65] 实施例 3

[66] 与实施例 2 相同的焚烧飞灰；利用本发明的方法来销毁其中的二恶英时，将焚烧飞灰和水按重量比 1:1.5 混合，再加入 FeSO_4 水溶液和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液，按照 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的摩尔比为 1:1 加入，最后 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的总重量为飞灰重量的 1wt%。设置亚临界水热反应器内的反应温度为 300°C，反应 20min 后，冷却。

[67] 将反应后的浆状混合物样品在 80°C 下烘干，进行二恶英检测，结果如下：有毒二恶英浓度是 713ng/kg，等毒性当量浓度为 80.1ng-TEQ/kg，总 PCDD/Fs 的浓度为 9891ng/kg，二恶英的等毒性当量降解率为 85.6%。

[68] 实施例 4

- [69] 某焚烧厂的焚烧飞灰，其中二恶英含量为 3900ng I-TEQ/kg, 有毒二恶英浓度为 13555ng/kg。
- [70] 利用本发明的方法来销毁其中的二恶英时，将焚烧飞灰和水按重量比 1:1.8 混合，再加入 FeSO_4 溶液和饱和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液，按照 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的摩尔比为 2.5:1 加入，最后 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的总重量为飞灰重量的 8wt%。
- [71] 将形成的浆状混合物送入水热反应器，设置水热反应器内的反应温度为 290°C，反应 75min 后，冷却。将反应后的浆状混合物样品在 80°C 下烘干，进行二恶英检测，结果如下：有毒二恶英浓度是 656ng/kg, 等毒性当量浓度为 71ng-TEQ/kg, 总 PCDD/Fs 的浓度为 2189ng/kg，二恶英的等毒性当量降解率为 98%。
- [72] 实施例 5
- [73] 某焚烧厂的焚烧飞灰，其二恶英含量为 422ng I-TEQ/kg, 所含 17 种有毒的二恶英异构体的总浓度为 4963ng/kg。
- [74] 利用本发明的方法来销毁二恶英时，将焚烧飞灰和水按重量比 1:1.8 混合，再加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3$ 溶液，按照 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的摩尔比为 1:2 加入， Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的总重量为飞灰重量的 7wt%。
- [75] 将形成的浆状混合物送入反应器，反应器内的反应温度为 240°C，反应 72min 后，将反应后的浆状混合物冷却，取少许样品干燥后按照标准 HJ/T 300 方法浸滤，重金属 Pb 的浸出达到 1.15mg/L，因此在浆状混合物冷却后再加入 1wt% 的磷酸氢二钠，稳定重金属。
- [76] 将处理后的样品在 80°C 下烘干，进行二恶英检测，同时按照标准 HJ/T 300 的方法进行浸出检验。结果如下：有毒二恶英浓度是 1600ng/kg, 等毒性当量浓度为 100ng-TEQ/kg, 二恶英的等毒性当量浓度降解率为 76.3%。Pb 的浸出 241ug/L。
- [77] 实施例 6
- [78] 某地土壤被 PCBs 污染，经检测 PCBs 浓度达 11mg/kg。利用本发明的方法来处理有机污染物时，土壤和水按重量比 1:3.5 混合，再加入饱和 FeSO_4 溶液和饱和 $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3$ 溶液，按照 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的摩尔比为 1:2.5 加入，最后 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的总重

量为飞灰重量的 6wt%，加入少量的石灰使 pH 调节到 8~9.6。

[79] 将形成的浆状混合物送入水热反应器，设置水热反应器内的反应温度为 300°C，反应 200min 后，将反应后的土壤 --- 水的浆状混合物冷却。

[80] 将反应后混合物样品在 40°C 下烘干，检测 PCBs 及总 PCDD/Fs，结果如下：PCBs 的浓度是 72ug/kg, 总 PCDD/Fs 的浓度没有检出，PCBs 的分解率为 99.3%。

[81] 实施例 7

[82] 某地土壤长期使用农药后被污染，总 DDT 含量 57.6ug/kg; 总 HCH 的含量 50.6 ug/kg, 总 HCB 的含量为 12.2ug/kg。利用本发明的方法来处理污染土壤时，土壤和水按重量比 1: 5 混合，再加入饱和 FeCl₂ 溶液和饱和 Fe₂(SO₄)₃ 溶液，按照 Fe²⁺/Fe³⁺ 的摩尔比为 1: 3.5 加入，最后 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的总重量为焚烧飞灰重量的 8wt%，加入少许石灰使系统的 pH 在 6~7.5 之间。

[83] 将形成的浆状混合物送入高温反应器，设置高温反应器内的反应温度为 180°C，反应压力 10bar, 200min 后，将反应后的土壤 --- 水的浆状混合物冷却。

[84] 将反应后混合物样品在 40°C 下烘干，检测总 DDT，总 HCH 和总 HCB, 结果如下：总 DDT 含量是 16.2ug/kg；总 HCH 的含量 14.6ug/kg, 总 HCB 的浓度 3.6ug/kg，有机氯农药的总分解率为 71.4%。

[85] 实施例 8

[86] 某工业垃圾焚烧厂，其烟气净化系统采用半干法 + 滤袋收尘，日产飞灰 1 吨。经检测其飞灰中二恶英含量高达 6500 ng I-TEQ/kg, 所含有毒二恶英浓度为 24630ng/kg。

[87] 利用本发明的方法来处理二恶英时，该焚烧厂附近的钢缆厂用稀硫酸清洗钢缆的酸洗废液含 Fe²⁺ 13g/L, 用来与焚烧飞灰混合，使飞灰：水的重量比为 1:2，再加入 Fe₂(SO₄)₃ 固体，按照 Fe²⁺/Fe³⁺ 的摩尔比为 1:2 加入，Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的总重量为飞灰重量的 7.8wt%。

[88] 将形成的浆状混合物送入水热反应器，水热反应器内的反应温度为 300°C，反应 65min 后，将反应后的浆状混合物冷却，取少许样品干燥后按照标准 HJ/T 300 方法浸滤，重金属 Pb 的浸出达到 2.1mg/L，因此在浆状混合物冷却后再加

入 1.5wt% 的市售重金属稳定剂 TMT-18，稳定重金属。

- [89] 将处理后的样品在 80℃ 下烘干，进行二恶英检测，同时按照标准 HJ/T 300 的方法进行浸出检验。结果如下：有毒二恶英浓度是 246.4ng/kg，等毒性当量浓度为 99ng-TEQ/kg，17 种有毒二恶英的总分解率为 99%；二恶英的等毒性当量降解率为 98.5%。Pb 的浸出 191ug/L。处理后的焚烧飞灰符合卫生填埋的要求。

- [90] 实施例 9

- [91] 实施例 8 中的工业垃圾焚烧厂的飞灰，利用 300℃ 的亚临界水热反应并加入零价铁粉重量为飞灰重量的 7.2wt%，在实施该过程中发现温度在 300℃ 下压力有持续升高现象，需要不断排除气体，反应 1.5h 后，分为 1) 闪蒸急冷，后面需要布袋收尘防止逸尘；和 2) 在反应器的水冷夹套中通水缓慢冷却两种冷却方式进行冷却，冷却至 40℃ 算完毕，干燥，测试发现：1) 处理以后急冷的飞灰，17 种有毒二恶英浓度是 3364ng/kg，等毒性当量浓度为 909ng-TEQ/kg，17 种有毒二恶英的总分解率为 86.3%；二恶英的等毒性当量降解率为 86%。2) 处理以后缓慢冷却的飞灰，17 种有毒二恶英浓度是 3104ng/kg，等毒性当量浓度为 1107ng-TEQ/kg，17 种有毒二恶英的总分解率为 87.4%；二恶英的等毒性当量降解率为 83%。采用本发明的方法来处理二恶英时，将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 固体与焚烧飞灰混合，再加入水，使：1) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的摩尔比为 1:2，2) 灰：水的比例为 1:3，3) Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的总重量为飞灰重量的 7.2wt%。

- [92] 将形成的浆状混合物送入亚临界水热反应器，反应器内的温度为 300℃，反应过程中压力基本平稳，反应 65min 后，将反应后的浆状混合物也采用两种方式冷却，1) 闪蒸快速冷却，后面需要布袋收尘防止逸尘；2) 在反应器的水冷夹套中通水冷却；冷却完毕，干燥，测试发现：1) 处理以后急冷的飞灰，17 种有毒二恶英浓度是 249.8ng/kg，等毒性当量浓度为 130ng-TEQ/kg，17 种有毒二恶英的总分解率为 98.98%；二恶英的等毒性当量降解率为 98%。2) 处理以后缓慢冷却的飞灰，17 种有毒二恶英浓度是 249ng/kg，等毒性当量浓度为 107ng-TEQ/kg，17 种有毒二恶英的总分解率为 99%；二恶英的等毒性当量降解率为 98.35%。

- [93] 上述实施例表明：使用本发明的方法可以对焚烧飞灰中的二恶英进行销毁并将

其等毒性当量浓度降低到 100ng-TEQ/kg 或以下；同时对土壤中 PCBs 的污染有非常良好的分解效果。

- [94] 以上详细描述了本发明的较佳具体实施例。应当理解，本领域的普通技术无需创造性劳动就可以根据本发明的构思作出诸多修改和变化。因此，凡本技术领域中技术人员依本发明的构思在现有技术的基础上通过逻辑分析、推理或者有限的实验可以得到的技术方案，皆应在由权利要求书所确定的保护范围内。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种颗粒物中所含持久性有机污染物的处理方法，其特征在于：
在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 存在的条件下，使所述颗粒物中的所述持久性有机污染物在水热条件下进行反应。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的颗粒物中所含持久性有机污染物的处理方法，其特征在于：所述 Fe^{2+} 和所述 Fe^{3+} 的摩尔比为1:4 ~ 3:1，优选为1:3 ~ 1.5:1；所述 Fe^{2+} 和所述 Fe^{3+} 的总量为所述颗粒物的1wt% ~ 8wt%。
- [权利要求 3] 如权利要求2所述的颗粒物中所含持久性有机污染物的处理方法，其特征在于：所述颗粒物与水、 Fe^{2+} 盐和 Fe^{3+} 盐形成浆状混合物，在180~300°C的温度下进行反应。
- [权利要求 4] 如权利要求3所述的颗粒物中所含持久性有机污染物的处理方法，其特征在于：将所述颗粒物与水混合后，再加入所述 Fe^{2+} 盐和所述 Fe^{3+} 盐的混合物，或者所述 Fe^{2+} 的溶液和所述 Fe^{3+} 的溶液，形成所述浆状混合物，使所述持久性有机污染物进行分解反应。
- [权利要求 5] 如权利要求3所述的颗粒物中所含持久性有机污染物的处理方法，其特征在于：所述颗粒物与所述水的重量比为1 : 1~1 : 5，优选为1:1.5~1: 3.5。
- [权利要求 6] 如权利要求3所述的颗粒物中所含持久性有机污染物的处理方法，其特征在于：将所述颗粒物与所述 Fe^{2+} 盐和所述 Fe^{3+} 盐混合，再加入水形成所述浆状混合物，使所述颗粒物与所述水的重量比为1 : 1~1 : 5。
- [权利要求 7] 如权利要求3-6之一所述的颗粒物中所含持久性有机污染物的处理方法，其特征在于：所述 Fe^{2+} 盐选自硫酸亚铁、氯化亚铁、硝酸亚铁和它们的水合物中的一种或多种；所述 Fe^{3+} 盐选自硫酸铁、氯化铁、硝酸铁和它们的水合物中的一种或多种。
- [权利要求 8] 如权利要求1-6之一所述的颗粒物中所含持久性有机污染物的处理方法，其特征在于：所述浆状混合物在密闭或者控压的反应条件下反应，反应完毕时，残留不少于5wt%的水。

- [权利要求 9] 如权利要求8所述的颗粒物中所含持久性有机污染物的处理方法，其特征在于：所述浆状混合物反应20~200min，使所述持久性有机污染物的分解率达到70%以上。
- [权利要求 10] 如权利要求1-6之一所述的颗粒物中所含持久性有机污染物的处理方法，其特征在于，还包括以下步骤：
将所述反应后的混合物冷却；然后可将所述反应后的混合物保留液体直接养护、水分自然蒸发，或通过抽滤、压滤或者离心的方式将所述反应后的混合物进行液固分离，所得滤饼养护至含水率满足要求后进行建材化利用或进行直接填埋处理。
- [权利要求 11] 如权利要求10所述的颗粒物中所含持久性有机污染物的处理方法，其特征在于，当所述颗粒物中含有重金属污染物时，将所述反应后的混合物冷却后，与重金属稳定剂混合，以稳定重金属。
- [权利要求 12] 如权利要求1-6之一所述的颗粒物中所含持久性有机污染物的处理方法，其特征在于，所述持久性有机污染物为二恶英PCDD/Fs、有机氯农药或多氯联苯PCBs，所述颗粒物为焚烧炉产生的焚烧飞灰、被有机氯农药污染的土壤和沉积物、被PCBs污染的土壤、不再使用的垃圾填埋场需要修复的土壤、或被所述持久性有机污染物污染的河道底泥和海湾沉积物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/073562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B09B 3/00 (2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B09B 3/-, G21F 9/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CNKI; CA; CNPAT: persistent, organic pollutant, particulates, hydrothermal condition, Fe²⁺, Fe³⁺, iron, disperse, decomposition, subcritical condition**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	XIE, Jinlong et al. Hydrothermal treatment of MSWI fly ash for simultaneous dioxins decomposition and heavy metal stabilization, Front. Environ. Sci. Engin. China, vol. 4, no. 1, 31 Dec. 2010 (31.12.2010), pages 108-115, see abstract	1-12
A	CN1683091A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA), 19 Oct. 2005 (19.10.2005), see page 2, paragraph 6 - page 44, paragraph 2	1-12
A	YAMAGUCHI, H. et al. HYDROTHERMAL DECOMPOSITION OF PCDDs/PCDFs IN MSWI FLY ASH, Chemosphere, vol. 32, no. 1, 1996, pages 203-208, see page 204-208 "Experimental" and "Results and Discussion"	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 Jan. 2012(11.01.2012)	Date of mailing of the international search report 16 Feb. 2012 (16.02.2012)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer NIE, Daobo Telephone No. (86-10)82245733

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/073562

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1683091A	19.10.2005	EP0898985A1	03.03.1999
		JP11064590A	05.03.1999
		CN1208938A	24.02.1999
		JP11319750A	24.11.1999
		JP2000061423A	29.02.2000
		US6090291A	18.07.2000
		EP0898985B1	21.05.2003
		DE69814764E	26.06.2003
		CN1213097C	03.08.2005
		JP3846820B2	15.11.2006
		JP4018253B2	05.12.2007
		JP2008030040A	14.02.2008
		CN100344386C	24.10.2007
		JP4673874B2	20.04.2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2011/073562

A. 主题的分类

B09B 3/00 (2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B09B 3/-, G21F 9/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI; EPODOC; CNKI; CA; CNPAT: 颗粒物, 铁, 有机, 污染物, 持久性, 水热, 硝酸铁, 氯化铁, 硫酸铁, 亚临界条件, 分解, 重金属, persistent, organic pollutant, particulates, hydrothermal condition, Fe2+, Fe3+, iron, disperse, decomposition, subcritical condition

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	XIE, Jinlong 等 Hydrothermal treatment of MSWI fly ash for simultaneous dioxins decomposition and heavy metal stabilization, Front. Environ. Sci. Engin. China, vol. 4, no. 1, 2010, 第 108-115 页, 参见摘要	1-12
A	CN1683091A (株式会社东芝), 19.10 月 2005 (19.10.2005), 参见第 2 页第 6 段- 第 44 页第 2 段	1-12
A	YAMAGUCHI, H. 等 HYDROTHERMAL DECOMPOSITION OF PCDDs/PCDFs IN MSWI FLY ASH, Chemosphere, vol. 32, no. 1, 1996, 第 203-208 页, 参见 第 204-208 页 “Experimental” 和 “Results and Discussion”	1-12

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

11. 1 月 2012(11.01.2012)

国际检索报告邮寄日期

16.2 月 2012 (16.02.2012)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员

聂稻波

电话号码: (86-10) **82245733**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/073562

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1683091A	19.10.2005	EP0898985A1	03.03.1999
		JP11064590A	05.03.1999
		CN1208938A	24.02.1999
		JP11319750A	24.11.1999
		JP2000061423A	29.02.2000
		US6090291A	18.07.2000
		EP0898985B1	21.05.2003
		DE69814764E	26.06.2003
		CN1213097C	03.08.2005
		JP3846820B2	15.11.2006
		JP4018253B2	05.12.2007
		JP2008030040A	14.02.2008
		CN100344386C	24.10.2007
		JP4673874B2	20.04.2011