[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B01D 53/72
B01D 53/86 B01J 23/745

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00124132.X

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1170616C

[22] 申请日 2000.7.7 [21] 申请号 00124132.X

[30] 优先权

[32] 1999.7.9 [33] JP [31] 196686/1999

[71] 专利权人 户田工业株式会社

地址 日本宏岛市

[72] 发明人 今井知之 畠山敏 松井敏树
藤井泰彦 沖田朋子 井上弘
石原正规 浮田雅之

审查员 马彩霞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 王其灏

权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图 1 页

[54] 发明名称 含二噁英废气的处理方法和抑制二噁英产生的复合催化剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种含二噁英废气的处理方法，该方法可抑制在燃烧室后面的下游部分和除尘器之间废气冷却过程中产生的二噁英或由于间歇操作型焚烧炉在开动或关闭时，在烟道或除尘器中的低温燃烧的贮存作用产生的二噁英，不用大量的更新焚烧设备或装置和设备的投资费用，本发明还涉及抑制二噁英产生的复合催化剂组合物，该复合催化剂组合物包括铁化合物、酸气中和剂和供选择的活性炭。

ISSN1008-4274

1. 一种含二噁英废气的处理方法,该方法包括:

把包括铁氧化物颗粒或铁氧化物氢氧化物颗粒并具有能够分解不低于20重量%的一氯代苯的催化活性的铁化合物催化剂加入在废物焚烧炉的燃烧室后的下游部分和除尘器之间的冷却过程中的温度为150-500℃的废气中,使铁化合物催化剂与废气接触,该催化活性的测量是利用一脉冲催化反应器,使在空气中,在300℃温度下,加热处理所述铁化合物催化剂60分钟制得的50毫克铁氧化物颗粒,立即在惰性气氛下,在300℃温度下,与空速为150000h^{-1}的5.0×10^{-7}mol的一氯代苯接触,

以每小时焚烧的干废物的重量计,上述铁化合物催化剂的加入量为0.01-2.5重量%,上述铁氧化物颗粒或上述铁氧化物氢氧化物颗粒的平均粒径为0.01-2.0μm,以颗粒的重量计,磷含量不大于0.005重量%,硫含量不大于0.1重量%和钠含量不大于0.2重量%。

2. 按权利要求1所述的方法,进一步包括把酸气中和剂与铁化合物催化剂一起加入在废物焚烧炉的燃烧室后的下游部分和除尘器之间冷却过程中温度为150-500℃的废气中,

以每小时焚烧的干废物的重量计,上述铁化合物催化剂和上述酸气中和剂的加入总量为0.02-4.0重量%。

3. 按权利要求1所述的方法,进一步包括把酸气中和剂和活性炭与铁化合物催化剂一起加入在废物焚烧炉的燃烧室后的下游部分和除尘器之间冷却过程中温度为150-500℃的废气中,

以每小时焚烧的干废物的重量计,上述铁化合物催化剂、上述酸气中和剂和活性炭的加入总量为0.02-5.0重量%。

4. 按权利要求1所述的方法,其中上述铁化合物催化剂的BET比表面积为0.2-200m^2/克。

5. 按权利要求1所述的方法,其中上述铁化合物催化剂包括铁氧化物氢氧化物颗粒和铁氧化物颗粒。

6. 按权利要求2所述的方法,其中上述酸气中和剂包括碱土金属化合物、碱金属化合物或其混合物。

7. 权利要求 2 所述的方法，其中上述酸气中和剂的平均粒径不大于 20μm, BET 比表面积为不小于 0.5m^2/克。

8. 按权利要求 2 所述的方法,其中上述铁化合物催化剂与酸气中和剂的重量比为 10：1—1：10。

9. 按权利要求 3 所述的方法,其中上述活性炭的平均粒径不大于 50μm, BET 比表面积为不小于 600m^2/克。

10. 按权利要求 3 所述的方法,其中上述铁化合物催化剂与上述活性炭的重量比为 10：1—1：5。

11. 一种抑制二噁英产生的复合催化剂组合物，该复合催化剂组合物包括：

包括铁氧化物颗粒或铁氧化物氢氧化物颗粒，平均粒径为 0.01-2.0μm,以颗粒的重量计,磷含量不大于 0.005 重量%,硫含量不大于 0.1 重量%和钠含量不大于 0.2 重量%的铁化合物，和

酸气中和剂,

上述复合催化剂组合物具有，当利用一脉冲催化反应器, 在空气中在 300℃温度下, 加热处理铁化合物催化剂 60 分钟制得的铁氧化物颗粒的 50 毫克复合材料,立即在惰性气氛下,在 300℃温度下,与空速为 150000h^{-1} 的 5.0×10^{-7}mol 的一氯代苯接触时能够分解不低于 25 重量%的一氯代苯的催化活性。

12. 按权利要求 11 的复合催化剂组合物，进一步包括活性炭。

13. 按权利要求 11 的复合催化剂组合物，其中上述铁化合物催化剂的 BET 比表面积为 0.2-200m^2/克。

14. 按权利要求 11 的复合催化剂组合物，其中上述铁化合物催化剂包括铁氧化物氢氧化物颗粒和铁氧化物颗粒的混合物。

15. 按权利要求 11 所述的复合催化剂组合物,其中上述酸气中和剂包括碱土金属化合物、碱金属化合物或其混合物。

16. 按权利要求 11 所述的复合催化剂组合物,其中上述酸气中和剂的平均粒径为不大于 20μm, BET 比表面积为不小于 0.5m^2/克。

17. 按权利要求 11 所述的复合催化剂组合物,其中上述铁化合物催化剂与上述酸气中和剂的重量比为 10：1—1：10。

18. 按权利要求 12 所述的复合催化剂组合物，其中上述活性炭的平均粒径为不大于 50μm, BET 比表面积为不小于 600m^2/克。

19.按权利要求 12 所述的复合催化剂组合物，其中上述铁化合物催化剂与上述活性炭的重量比为 10：1—1：5。

含二噁英废气的处理方法和抑制二噁英产生的复合催化剂组合物

技术领域

本发明涉及含二噁英废气的处理方法和抑制二噁英产生的复合催化剂组合物，更具体地说，本发明涉及从间歇操作型的固体废物焚烧设备，例如机械间歇型焚烧炉或半连续型焚烧炉以及连续操作型固体废物焚烧设备排放的含二噁英废气的处理方法和抑制二噁英产生的复合催化剂组合物。最具体地说，本发明涉及可抑制在燃烧室后的下游部分和除尘器之间的废气冷却过程中，或由于在间歇操作型焚烧设备开动或关闭时在烟道或除尘器中低温燃烧的贮存作用产生二噁英的含二噁英废气的处理方法，该方法不用大规模的焚烧设备或装置更新和设备投资，和抑制二噁英产生的复合催化剂组合物。

背景技术

当进行废物处理时,各种各样的废物,例如城市固体废物或其它的废物可以分成为可用的废物和其它的废物。在可利用的废物作为有效资源回收后，剩余的可燃烧废物通常焚烧。废物处理所使用的焚烧炉按操作时间为一天可分为四种类型(即机械间歇型焚烧炉、固定间歇型焚烧炉、半连续型焚烧炉和全连续型焚烧炉)。在日本,这些焚烧炉的约 24%是大规模连续操作型。然而，废物焚烧仍使用间歇操作型焚烧设备，例如机械间歇型焚烧炉或半连续型焚烧炉进行。

目前，从废物焚烧设备排出的废气中含有的二噁英产生了严重的社会问题。人们认为，二噁英是由于在燃烧室内的不完全燃烧或在燃烧室后的下游部分和除尘器之间废气的冷却过程中产生的。二噁英有巨毒，被认为是致癌物质。而且，在自然环境中，二噁英不分解，因此，当通过水或食品进入人体时，二噁英会积累在人体内。因此之故，必须使产生的二噁英尽可能的少。

在连续操作型固体废物焚烧设备中，在高温下，固体废物可以在其燃烧室中连续焚烧，所以易进行完全燃烧，其结果是在燃烧室内产生二噁英的量被限在一低值。但是,据报导，在燃烧室后的下游部分和除尘器之间的冷却过程中，由于所谓的“从头合成”产生二噁英（H. Huang 等 ., “Chemosphere”, 31,4099(1995)）。甚至连续操作型固体废物焚烧设备仍未能明显阻止在燃烧室

后的下游部分和除尘器之间的冷却过程中二噁英的产生。

在间歇操作型焚烧设备中，与连续操作型设备相似，在燃烧室后的下游部分和除尘器之间废气冷却过程中易于产生二噁英。

特别是，间歇操作型焚烧设备按预定的时间间隔运行。因此，从焚烧炉开动直到稳态运行需要花几小时。在每次开动操作时，都产生低温燃烧条件，在低温条件下易于产生二噁英。当焚烧炉停止时，一部分固体废物继续发烟燃烧，同时也产生不完全燃烧。在这种情况下，当焚烧炉再次开动时，由于在前一天焚烧炉关闭时和在第二天开动时不完全燃烧产生的未燃烧物质仍保留在焚烧炉的烟道内或除尘器内。因此，已经指出存在一个缺点，焚烧炉开动几小时后，即使象 200℃以下这样低的废气温度,也产生从头合成二噁英然后排入废气的这种所谓贮存现象并持续几个小时（参考 Kawakami, Mtsuzawa and Tanaka, "Proceeging of the 5th annual Conference of Japan Society of Waste Management Experts",P. 264 (1994)）。因此，据报导，间歇操作型焚烧炉设备与传统的连续操作型焚烧炉设备相比产生大量的二噁英。

从废物焚烧炉产生的二噁英的量在法律上有严格的限制。卫生和福利部制定了用下文称连续操作型焚烧设备代替间歇操作型焚烧设备的计划。而且，按照 1997 年 12 月 1 日实施的"空气污染控制法规"，已调整了从焚烧炉排出的二噁英量的上限。在今后 5 年内如果达不到这个上限（根据焚烧设备的规模,新焚烧炉：0.1-5 ngTEQ/Nm^3,现有的焚烧炉:1-10 ngTEQ/Nm^3,），不达标的焚烧炉必须报废。

然而，由于地方政府的财政问题等，难以报废现有的不合格的焚烧炉而用建造的新焚烧炉代替。为此之故，已经研究出了一种克服调整的方法同时继续利用现有的焚烧炉。

所以，人们强烈要求提供处理废气的一种方法，以便阻止二噁英的产生，不用大规模的更新焚烧设备或装置和设备投资。

至今，作为废物焚烧时产生的二噁英的吸收或分解的有关现有技术，已经报导了各种各样的方法。例如，在如铁氧化物的催化剂存在下，通过在 200-550℃加热分解至少有 5 个碳原子的多卤代芳烃化合物的方法（日本特许公报（KOKOKU）6-38863 号（1994））；通过在含铁氧化物的催化剂存在下,在 300-700℃温度加热处理从废气中除去卤代芳烃化合物或类似物或减少卤代芳烃化

合物量的方法(日本特许公开(KOAKI)2-280816(1990));在焚烧炉中,在碳酸钙颗粒和铁氧化物颗粒共存在下,进行废物焚烧的方法(日本特许公开(KOAKI) 8-82411(1996));把氢氧化钙粉末和活性炭粉末的混合物加入在焚烧炉中的排放的烟气中的方法(日本特许公开(KOAKI) 11-63467(1999));把由氢氧化钙和多孔的无机氧化物物料(选自由粘土矿物例如硅酸、硅铝酸盐、硅酸镁、合成硅酸、合成硅铝酸盐、合成硅酸镁、酸性粘土、活性粘土、高岭土、膨润土、水铝英石和硅藻土;和这些粘土物料通过用酸处理除去其中的铝和镁之类的杂质得到的物质组成的组中的至少一种物料)组成的发泡剂加入通过焚烧炉烟道的废气中的方法(日本特许公开(KOAKI)11-33343(1999));利用氢氧化钙基反应清洁剂的净化废气的方法(日本专利2602085号);等等。

此外,作为将废物与铁氧化物或类似物预先混合然后焚烧该废物的方法,有在酸气中和剂、铁氧化物颗粒等的共存在下,在不低于850℃的温度燃烧可燃烧的废物的已知方法(日本特许公开(KOAKI)8-270924(1996));和在氢氧化铁颗粒或铁氧化物颗粒和不超过预定量的硫和钠的共存在下,在焚烧炉中燃烧废物的方法(日本特许公开(KOAKI)9-89228(1997))。

然而,虽然已经要求提供抑制废物焚烧炉产生二噁英的废气处理方法,但是,上述的方法仍不能满足要求。

也就是说,在日本特许公报(KOKOKU)6-38863 (1994)所述的方法中,在焚烧炉中产生的在飘尘中的多卤代环烷基化合物和多卤代芳烃化合物在固定床被催化剂例如铁氧化物、碳酸钙或碳酸钠分解。但是,这种方法不能完全除去二噁英,且要求大量的装置和设备投资费用去建造在焚烧炉的后面步骤中把飘尘转换成无害物质的设备。所以,这种建造实际上几乎是不可能的。

在日本特许公开(KOAKI)2-280816 (1990)所述的方法中,在氨加入含卤代芳烃化合物后,在固定床中,在含铁氧化物催化剂存在下,卤代芳烃化合物被分解。然而,在废物焚烧炉的后面步骤中建造这样复杂的设施也要求大量的装置和设备投资费用。

在日本特许公开(KOAKI)2-82411 (1990)所述的方法中,在焚烧炉中,铁氧化物颗粒和碳酸钙颗粒与固体废物共存。在这个方法中,虽然在焚烧炉的燃烧室中产生的二噁英被抑制,但是不能够有效地阻止在燃烧室后的下游部分和除尘器之间废气冷却过程中产生二噁英和二噁英前体。

在日本特许公开（KOAKI）11-63467 (1999)和 11-33343(1999)以及日本专利 2602085 号中,描述了活性炭、多孔无机氧化物物料等吸收有害物质的技术。但是不能够显著地阻止二噁英的产生。而且，为将用过的吸收剂转换成无害的物质要求大量的处理费用。

在日本特许公开（KOAKI）8-270924 (1996)和 9-89228(1997) 号所述的方法中,要求将固体废物与铁氧化物进行预混合等。但是从所使用的焚烧炉的结构来看，难以抑制在燃烧室后的下游部分和除尘器之间废气的冷却过程中，或由于在间歇操作型焚烧设备开动或关闭时在烟道中或集尘器形成的低温燃烧的贮存作用产生的二噁英。

同时，利用含不超过预定量的硫或钠的铁氧化物氢氧化物颗粒(FeO(OH))或铁氧化物颗粒的方法中(日本特许公开(KOAKI)0-89228(1997)), 在焚烧炉稳态操作的高温下,显示出铁氧化物氢氧化物颗粒或铁氧化物颗粒的催化活性。但是,如下文对比例 5 中所述，由于在 250℃下一氯代苯的分解百分率非常低,在燃烧室后的下游部分和除尘器之间废气的冷却过程中，或由于在间歇操作型焚烧设备开动或关闭时在烟道中或除尘器中的贮存作用产生的二噁英不能够充分地被抑制。

作为本发明人对上述问题认真研究的结果，发现通过使温度为 150-500℃和存在于废物焚烧炉燃烧室后的下游部分和除尘器之间的废气与包括平均粒径为 0.01-2.0μm 的铁氧化物颗粒或铁氧化物氢氧化物颗粒、磷含量不大于 0.02 重量%,硫含量不大于 0.6 重量%,钠含量不大于 0.5 重量%的铁化合物催化剂或含该铁化合物催化剂的复合催化剂组合物接触, 能够有效地抑制二噁英产生，其中当在空气中，在 300℃温度下，通过加热处理上述铁化合物催化剂 60 分钟制得的 50 毫克铁氧化物颗粒,立即在 300℃下，在惰性气氛中，利用脉动催化反应器,与空速为 150000h^{-1}，5.0×10^{-7}mol 的一氯代苯接触时,该催化剂的催化活性能够分解不低于 20 重量%的一氯代苯。在上述发现的基础上完成了本发明。

发明内容

本发明的目的是提供从间歇操作型焚烧设备,如机械间歇型焚烧炉和半连续操作型焚烧炉以及连续操作型焚烧炉排出的含二噁英废气的处理方法，该方法可以抑制二噁英在燃烧室后的下游部分和除尘器之间废气冷却过程中或由于在间歇操作型焚烧设备开动或关闭时在烟道或除尘器中产生的低温燃烧的贮存

作用下产生。

本发明的另一目的是提供抑制间歇操作型焚烧设备,如机械间歇型焚烧炉和半连续操作型焚烧炉以及连续操作型焚烧炉中二噁英产生的复合催化剂组合物，该复合催化剂组合物可以抑制二噁英在燃烧室后的下游和除尘器之间废气冷却过程中或由于在间歇操作型焚烧设备开动或关闭时在烟道或除尘器中产生的低温燃烧的贮存作用下产生。

为实现上述目的，在本发明的第一个方案中，提供了一种处理含二噁英废气的方法,该方法包括:

把包括铁氧化物颗粒或铁氧化物氢氧化物颗粒的铁化合物催化剂加入在废物焚烧炉的燃烧室后的下游部分和除尘器之间处于冷却过程中的温度为 150—500℃的废气中,使铁化合物催化剂与废气接触，这种催化剂,当在空气中在 300℃下通过加热处理上述铁化合物催化剂 60 分钟制得的 3.1×10^{-4}mol(50 毫克)铁氧化物颗粒，利用脉动催化反应器,立即在 300℃温度下,在惰性气氛中,与空速为 150000h^{-1} 的 5×10^{-7} mol 一氯代苯接触时,该催化剂具有能够分解不低于 20 重量%的一氯代苯的催化活性，

以每小时焚烧的干废物重量计,上述铁化合物催化剂的加入量为 0.01-2.5 重量%,且上述铁氧化物颗粒或铁氧化物氢氧化物颗粒的平均粒径为 0.01-2.0μm,按颗粒的重量计,磷含量不大于 0.02 重量%,硫含量不大于 0.6 重量%和钠含量不大于 0.5 重量%。

在本发明的第二个方案中，提供了一种处理含二噁英废气的方法,该方法包括:

把包括铁氧化物颗粒或铁氧化物氢氧化物颗粒的铁化合物催化剂与酸气中和剂一起加入在废物焚烧炉的燃烧室后的下游部分和除尘器之间处于冷却过程中的温度为 150—500℃的废气中,使铁化合物催化剂和酸气中和剂与废气接触，这种催化剂,当在空气中在 300℃下通过加热处理上述铁化合物催化剂 60 分钟制得的 3.1×10^{-4}mol 铁氧化物颗粒，利用脉动催化反应器,立即在 300℃温度下,在惰性气氛中,与空速为 150000h^{-1} 的 5×10^{-7} mol 一氯代苯接触时,该催化剂具有能够分解不低于 20 重量%的一氯代苯的催化活性，

以每小时焚烧干废物的重量计，加入铁化合物催化剂和酸气中和剂的总量为 0.02-4.0 重量%,且上述铁氧化物颗粒或铁氧化物氢氧化物颗粒的平均粒径为

0.01-2.0μm,按颗粒的重量计,磷含量不大于 0.02 重量%,硫含量不大于 0.6 重量%和钠含量不大于 0.5 重量%。

在本发明的第三方案中，提供了一种处理含二噁英废气的方法,该方法包括:

把包括铁氧化物颗粒或铁氧化物氢氧化物颗粒的铁化合物催化剂与酸气中和剂和活性炭一起加入在废物焚烧炉的燃烧室后的下游部分和除尘器之间处于冷却过程中的温度为 150－500℃的废气中,使铁化合物催化剂、酸气中和剂和活性炭与废气接触，这种催化剂，当在空气中在 300℃下通过加热处理上述铁化合物催化剂 60 分钟制得的 3.1×10^{-4}mol 铁氧化物颗粒，利用脉动催化反应器，立即在 300℃温度下,在惰性气氛中,与空速为 150000h^{-1} 的 5×10^{-7} mol 一氯代苯接触时,该催化剂具有能够分解不低于 20 重量%的一氯代苯的催化活性，

以每小时焚烧干废物的重量计，加入铁化合物催化剂、酸气中和剂和活性炭的总量为 0.02-5.0 重量%,且上述铁氧化物颗粒或铁氧化物氢氧化物颗粒的平均粒径为 0.01-2.0μm,按颗粒的重量计,磷含量不大于 0.02 重量%,硫含量不大于 0.6 重量%和钠含量不大于 0.5 重量%。

在本发明的第四方案中，提供了一种抑制二噁英产生的复合催化剂组合物,该复合催化剂组合物包括:

包括铁氧化物颗粒或铁氧化物氢氧化物颗粒的铁化合物，所述的铁氧化物颗粒或铁氧化物氢氧化物颗粒的平均粒径为 0.01-2.0μm,按颗粒的重量计，磷含量不大于 0.02 重量%,硫含量不大于 0.6 重量%和钠含量不大于 0.5 重量%；和

酸气中和剂，

上述的复合催化剂组合物,当在空气中在 300℃下通过加热处理上述铁化合物催化剂 60 分钟制得的 50 毫克铁氧化物颗粒的复合材料和上述的酸气中和剂,利用脉动催化反应器，在 300℃温度下,在惰性气氛中,与空速为 150000h^{-1} 的 5×10^{-7} mol 一氯代苯立即接触时,该催化剂具有能够分解不低于 25 重量%的一氯代苯的催化活性。

在本发明的第五方案中，提供了一种抑制二噁英产生的复合催化剂组合物，该复合催化剂组合物包括:

包括铁氧化物颗粒或铁氧化物氢氧化物颗粒的铁化合物，所述铁氧化物颗粒或铁氧化物氢氧化物颗粒的平均粒径为 0.01-2.0μm,按颗粒的重量计，磷含量

不大于0.02重量%,硫含量不大于0.6重量%和钠含量不大于0.5重量%;

酸气中和剂;和

活性炭,

上述的复合催化剂,当在空气中在300℃下通过加热处理上述铁化合物催化剂60分钟制得的50毫克铁氧化物颗粒的复合材料、上述的酸气中和剂和上述活性炭与以空速为150000h^{-1}的5×10^{-7} mol一氯代苯在300℃下在惰性气氛中利用脉动催化反应器立即接触时,该催化剂具有能够分解和吸附不低于30重量%的一氯代苯的催化活性。

附图简介

图1是在本发明中可利用的间歇操作型固体废物焚烧设备的一个实例的示意图。

下面,更详细地描述本发明。

首先,描述在本发明中使用的抑制二噁英产生的铁化合物催化剂。

在本发明中使用的抑制二噁英产生的铁化合物催化剂包括,选自由铁氧化物氢氧化物颗粒如针铁矿、正方针铁矿和纤铁矿和铁氧化物颗粒如赤铁矿、磁赤铁矿和磁铁矿组成的组中的至少一种材料。

在本发明中所使用的铁化合物催化剂可为粒状、球状、纺锤状物或针状。

本发明中所使用的铁化合物催化剂,当在空气中在300℃下通过加热处理上述铁化合物催化剂60分钟制得的3.1×10^{-4}mol(50毫克)铁氧化物颗粒,利用脉动催化反应器,立即在300℃温度下,在惰性气氛中,与空速为150000h^{-1}的5×10^{-7} mol一氯代苯接触时,该催化剂具有能够分解20重量%以上的一氯代苯的催化活性。铁化合物催化剂的催化活性优选为能分解不低于25重量%的一氯代苯。一般来说,一氯代苯是二噁英的前体,一氯代苯的分解催化活性被看成是抑制产生二噁英和二噁英前体的系数。同时,通过下式表示一氯代苯的分解百分率(转化率)

转化率(%)=[1-(检测出的一氯代苯的量/初始加入的一氯代苯的量)]×100

在本发明中使用的铁化合物催化剂的平均粒径为0.01-2.0μm,优选为0.02-1.0μm。当铁化合物催化剂的平均粒径小于0.01μm时,如此太细的颗粒对袋式过滤器或电除尘器的除尘性能有不利的影响。当铁化合物催化剂的平均粒径大于2.0μm时,由于这样大的颗粒不能从燃烧室的一部分输送到除尘器,就难以

抑制二噁英的产生。

在本发明中所使用的抑制二噁英产生的铁化合物催化剂的磷含量通常不大于0.02重量%,优选不大于0.01重量%,更优选不大于0.005重量%。当磷含量大于0.02重量%时,由于磷使催化剂中毒的可能性变大,因此损坏了催化剂分解一氯代苯的催化活性,其结果是不能够充分地抑制二噁英的产生。

在本发明中所使用的催化剂的硫含量通常为不大于0.6重量%,优选不大于0.3重量%,更优选不大于0,1重量%。当硫含量大于0.6重量%时,由于硫使催化剂中毒的可能性变大,所以可能破坏一氯代苯分解的催化活性,其结果是不能够充分地抑制二噁英的产生。

在本发明中所使用的铁化合物催化剂的钠含量通常不大于0.5重量%,优选不大于0.3重量%,更优选不大于0.2重量%。当钠含量大于0.5重量%时,由于催化剂被钠中毒的可能性增大,因此催化剂分解一氯代苯的催化活性可能被破坏,其结果是不能够有效地抑制二噁英的产生。

本发明所使用的铁化合物催化剂的BET比表面积通常为0.2-200m^2/g,优选为0.5-200m^2/g,更优选为0.5-100m^2/g。

下面,描述本发明方法中所使用的用于抑制二噁英产生的铁化合物催化剂的生产方法。

在本发明所使用的铁化合物催化剂中,可以制备针铁矿颗粒,方法例如通过把含氧的气体如空气通过含亚铁的沉淀物如通过亚铁盐与选自碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐和氨组成组中的至少一种化合物反应得到的铁的氢氧化物或铁的碳酸盐的悬浮液。

在本发明所使用的铁化合物催化剂中,可以制备赤铁矿颗粒,方法例如通过在空气中在200-800℃温度下通过加热脱水或加热处理上述得到的针铁矿颗粒;可以制备磁铁矿颗粒,例如在还原气氛中,在300-600℃温度下,通过加热还原上述得到的赤铁矿颗粒;并可以制备磁赤铁矿颗粒,例如,在空气中,在200-600℃温度下,通过加热氧化上述得到的磁铁矿颗粒来生产磁赤铁矿颗粒。

在本发明所使用的铁化合物催化剂的生产中,必须限制使催化剂中毒的磷、硫和钠的含量不大于预定的含量。更具体地说,要求通过避免使用通常作为阻止加热煅烧步骤烧结添加的六偏磷酸钠等之类的磷化合物和利用净化处理

如用水等洗涤除去来自亚铁原料的硫离子或来自碱性氢氧化物或碱性碳酸盐的钠离子来降低磷、硫和钠的含量。

下面，描述本发明所使用的用于抑制二噁英产生的复合催化剂组合物。

本发明的复合催化剂组合物包括铁化合物和酸气中和剂作为主要组分。关于铁化合物，使用上述的铁化合物催化剂。酸气中和剂可以是在干燥条件下，通常用于除去酸气的任何颗粒。酸气中和剂的具体实例可包括碱土金属化合物如氢氧化钙、氧化钙、碳酸钙、氧化镁、碳酸镁和白云石；和碱金属化合物如碳酸锂、碳酸钠、碳酸氢钠和碳酸氢钾。在这些化合物中，优选钙化合物，更优选氢氧化钙。这些酸气中和剂可以单一使用，也可以任何两种或两种以上的混合物形式使用。

在本发明中所使用的酸气吸收剂的平均粒径（D_{50}）（用干型粒径分布计测量时，颗粒总体积 50%的粒径），优选不大于 20μm，更优选不大于 15μm；且 BET 比表面积优选不小于 0.5m^2/克,更优选不小于 1m^2/克。平均粒径（D_{50}）的下限，优选为 1μm 和 BET 比表面积的上限优选为 100 m^2/克。

当酸气中和剂的平均粒径（D_{50}）和 BET 比表面积超出上述范围时，由于这样的颗粒不利于从燃烧室后的部分输送到除尘器，因此难以抑制二噁英的产生，或易于降低袋式过滤器或电除尘器的性能。

铁化合物和酸气中和剂的混合优选在一干式混合器如砂磨机、Henschel 混合器和 Nauter 混合器中进行。混合能够使铁化合物和酸气中和剂均匀地混合在一起且彼此相互接触。

铁化合物与酸气中和剂的混合重量比优选为 10：1-1：10（1/（0.1-10））,更优选为 5:1-1:5(1/0.2-5)),且更优选为 1:1-1:5(1/(1-5))。当重量比超出 10：1-1：10 的上述范围时，一氯代苯的分解不能充分地进行。

由铁化合物和酸气中和剂组成的本发明的复合催化剂组合物显示出能够分解不低于 25 重量%，优选不低于 30 重量%的一氯代苯的催化活性。

本发明的复合催化剂组合物除铁化合物和酸气中和剂以外，优选进一步包含活性炭。

在本发明中所用的活性炭可以是通常用于除去二噁英的活性炭颗粒，其平均粒径（D_{50}）（用干颗粒分布计测量时其总体积的 50%的粒径）优选为不大于 50μm，更优选不大于 30μm；和 BET 比表面积优选不小于 600 m^2/克，更优

选不小于 800 m^2/克。当活性炭的平均粒径和 BET 比表面积超出上述范围时，由于这样的颗粒不易于从燃烧室后的部分输送到除尘器，因此难以抑制二噁英的产生。

关于铁化合物、酸气中和剂和活性炭之间的混合重量比，铁化合物与酸气中和剂的混合重量比优选为 10：1-1：10（1/（0.1-10））,而铁化合物与活性炭的重量比优选为 10:1-1:5(1/0.1-5))；铁化合物与酸气中和剂的重量比为 5:1-1:5(1/(0.2-5))和铁化合物与活性炭的重量比 10：1-1：3（1/（0.1-3））。酸气中和剂与活性炭的重量比优选为 10：1-1：1（1/（0.1-1.0）），更优选 10:1-4:1（1/（0.1-0.25））。当铁化合物与酸气中和剂的重量比超出 10：1-1：10 的上述范围和铁化合物与活性炭的重量比超出 10：1-1：5 的上述范围时，抑制二噁英产生的效果不明显。

铁化合物、酸气中和剂和活性炭的混合优选使用上述的干式混合器进行。

由铁化合物、酸气中和剂和活性炭组成的本发明的复合催化剂组合物显示出能够分解和吸收优选不低于 30 重量%，更优选不低于 40 重量%一氯代苯的催化活性。同时，由下式表示一氯代苯的分解和吸收百分率（转化率）

转化率（%）=[1-（检测出的一氯代苯的量/初始加入的一氯代苯的量）]×100

下面，描述利用本发明的用于抑制二噁英产生的铁化合物催化剂或复合催化剂组合物处理含二噁英废气的方法。

本发明可以使用的焚烧炉包括间歇操作型焚烧炉，如机械间歇焚烧炉或半连续焚烧炉和连续操作型焚烧炉。

可用于本发明的间歇操作型焚烧炉在图 1 中示意性地说明，其中各个标号的意义如下：1 表示废物（城市固体废物）料斗；2 表示焚烧炉；3 表示燃烧室；4 表示附加的燃烧燃烧器口；5 表示气体冷却室；6 表示空气预热器；7 表示加入铁化合物催化剂或复合催化剂组合物的鼓风机；8 表示铁化合物催化剂或复合催化剂组合物的加料罐；9 表示除尘器；10 表示排烟机；11 表示烟囱；12 表示压力送风机；13 和 18 表示烟道；14-17 和 25 表示铁化合物催化剂或复合催化剂组合物的加料口，19 表示水喷雾器；20 表示焚烧炉的干燥段；21 表示焚烧炉的燃烧段；22 表示焚烧炉的后部燃烧段；23 表示来自除尘器的飘尘和 24 表示燃烧空气。

在操作中，燃烧空气从燃烧室的底部引入燃烧室 3，其加入量为废物（城市固体废物）完全燃烧所需燃烧空气理论量的 1.5-3.5 倍。作为燃烧空气，利用压力送风机 12 吸入并通过预热器 6 加热的空气 。燃烧室设置附加的燃烧燃烧器口 4。抑制二噁英产生的铁化合物催化剂或复合催化剂组合物通过各自的加料口 14-17，优选通过 15-17（即输送进入烟道 13、预热器 6 和烟道 18）利用气体输送的方法加入。

本发明的抑制二噁英产生的铁化合物催化剂或复合催化剂组合物的添加可以通过气体输送的方法,把铁化合物催化剂或复合催化剂组合物喷射加入到温度为 150-500℃的废气中和在燃烧室后的下游部分和除尘器之间冷却过程的废气中(例如从气体冷却室到除尘器前的部分),以便铁化合物催化剂或复合催化剂组合物与废气接触。在这种铁化合物催化剂或复合催化剂组合物直接加入燃烧室的情况下，，虽然抑制了燃烧室中二噁英的产生，但是不可能完全抑制在燃烧室后的下游部分和除尘器之间废气的冷却过程中二噁英的产生。

作为气体输送方法，可以使用空气输送方法，氮气输送方法等。

通过气体输送方法输送铁化合物催化剂或复合催化剂组合物可以是以颗粒状或浆料状进行，优选以颗粒状进行。

铁化合物催化剂的加入量，以每小时焚烧的干废物的重量计，通常为 0.01-2.5 重量%,优选为 0.02-2.0 重量%,更优选为 0.02-1.5 重量%。

含在复合催化剂组合物中的铁化合物的量，以每小时焚烧的干废物的重量计，通常为 0.01-2.5 重量%,优选为 0.02-2.0 重量%,更优选为 0.02-1.5 重量%。

当加入的铁化合物催化剂或复合催化剂组合物所含铁化合物的量小于 0.01 重量%时,抑制二噁英产生的效果不能令人满意。当加入的铁化合物催化剂或复合催化剂组合物中含的铁化合物的量超过 2.5 重量%时,这样大量的铁化合物催化剂或铁化合物会使设置在后面步骤的除尘器超载,或可能不利地增加通过除尘器出口排出的粉末量。

同时，焚烧炉在室温至焚烧炉的稳态操作的焚烧温度的温度范围内开动或关闭操作时，在这种温度范围内，在燃烧室内的城市固体废物易于进行不完全燃烧。因此产生的二噁英或二噁英前体不进行任何化学变化而保留在烟道或除尘器内。所以，在从焚烧炉开动直到关闭的操作期间，本发明的铁化合物催化剂或复合催化剂组合物优选连续地供应。

本发明的抑制二噁英产生的铁化合物催化剂或复合催化剂组合物是加入到在燃烧室后的下游部分和除尘器之间处于冷却过程和存在的这样的废气中，且粘附到烟道上并与燃烧气或飘尘一起保留在除尘器内，由此，阻止燃烧室后的下游部分和除尘器之间废气冷却过程中二噁英的产生，且进一步阻止由于间歇操作型焚烧炉在开动或关闭时低温燃烧的贮存作用而产生二噁英。

酸气中和剂可以与加入的抑制二噁英产生的铁化合物催化剂同时加入。酸气中和剂具有固定构成二噁英或二噁英前体的氯的作用。

作为酸气中和剂，可以使用与上述的酸气中和剂具有相同性质的那些。这些酸气中和剂可以单一使用，也可以任何两种或两种以上组合物组合使用。

铁化合物催化剂与酸气中和剂的重量比优选为 10：1—1：10，更优选为 5：1—1：5，当重量比超过 10：1—1：10 时，二噁英的分解进行得不充分。

抑制二噁英产生的铁化合物催化剂和酸气中和剂加入的总量,以每小时焚烧的干废物的重量计,优选为 0.02-4.0 重量%,更优选为 0.04-2.5 重量%。

当加入的铁化合物催化剂和酸气中和剂的总量小于 0.02 重量%时,抑制二噁英产生的效果不明显。当加入的铁化合物催化剂和酸气中和剂的总量大于 4.0 重量%时,会产生设置在后面步骤的除尘器的超载或显著地增加通过除尘器出口排出的粉末量之类的问题。

铁化合物催化剂和酸气中和剂可以分开添加。但是，添加通过铁化合物催化剂和酸气中和剂预混合在一起制备的本发明的抑制二噁英产生的复合催化剂组合物，可以进一步提高抑制二噁英产生的效果。

基于干废物添加的抑制二噁英产生的复合催化剂组合物的量与分开加入铁化合物催化剂和酸气中和剂的情况相同。

在本发明的方法中，当抑制二噁英产生的铁化合物催化剂添加时，活性炭可以与铁化合物催化剂和酸气中和剂一起添加，其结果是进一步提高了抑制二噁英产生的效果。活性炭具有吸附二噁英和二噁英前体的作用。

关于铁化合物催化剂、酸气中和剂和活性炭之间的重量比，铁化合物催化剂与酸气中和剂的重量比，优选为 10：1—1：10，而铁化合物催化剂与活性炭的重量比，优选为 10：1—1：5；铁化合物催化剂与酸气中和剂的重量比，更优选为 5：1—1：5，而铁化合物催化剂与活性炭的重量比，更优选为 10：1—1：3。当铁化合物催化剂与酸气中和剂的重量比超过 10：1—1：10 的上述范

围和铁化合物催化剂与活性炭的重量比超出 10：1—1：5 的上述范围时，所显示的抑制二噁英产生的效果不明显。

加入铁化合物催化剂、酸气中和剂和活性炭的总量，以每小时焚烧的干废物的重量计，优选为 0.02-5.0 重量%,更优选为 0.05-3.0 重量%。

当加入铁化合物催化剂、酸气中和剂和活性炭的总量小于 0.02 重量%时,所显示出的抑制二噁英产生的效果不明显。当加入铁化合物催化剂、酸气中和剂和活性炭的总量大于 5.0 重量%时,会产生设置在后面步骤的除尘器的超载或显著地增加通过除尘器出口排出的粉末量之类的问题。

铁化合物催化剂、酸气中和剂和活性炭可以分开添加。但是，添加通过铁化合物催化剂、酸气中和剂和活性炭预混合在一起制备的本发明的抑制二噁英产生的复合催化剂组合物，可以进一步提高抑制二噁英产生的效果。

当使用由铁化合物催化剂、酸气中和剂和活性炭组成的复合催化剂组合物时，根据干废物加入的复合催化剂组合物的量与分开加入铁化合物催化剂、酸气中和剂和活性炭时的情况相同。

按照本发明的废气处理方法，当只加入抑制二噁英产生的铁化合物催化剂时,通过废物焚烧设备的电除尘器的出口排出的废气中二噁英的浓度通常可以降低到小于 3.0ngTEQ/Nm^3,优选小于 2.5 ngTEQ/Nm^3; 当抑制二噁英产生的铁化合物催化剂和酸气中和剂一起加入时,通过废物焚烧设备的电除尘器的出口排出的废气中二噁英的浓度通常可以降低到小于 2.8ngTEQ/Nm^3,优选小于 2.3ngTEQ/Nm^3; 当抑制二噁英产生的铁化合物催化剂、酸气中和剂和活性炭一起加入时,通过废物焚烧设备的电除尘器的出口排出的废气中二噁英的浓度通常可以降低到小于 2.5ngTEQ/Nm^3,优选小于 2.0ngTEQ/Nm^3。

而且，按照本发明的废气处理方法，当只加入抑制二噁英产生的铁化合物催化剂时,在设置电除尘器的废物焚烧设备中产生的飘尘中的二噁英的浓度（以不包括铁化合物催化剂等添加物的灰尘重量计）通常可降低到小于 10 ngTEQ/g，优选小于 9ngTEQ/g；当抑制二噁英产生的铁化合物催化剂和酸气中和剂一起加入时，在设置电除尘器的废物焚烧设备中产生的飘尘中的二噁英的浓度通常可降低到小于 9 ngTEQ/g，优选小于 8ngTEQ/g；当抑制二噁英产生的铁化合物催化剂、酸气中和剂和活性炭一起加入时，在设置电除尘器的废物焚烧设备中产生的飘尘中的二噁英的浓度通常可降低到小于 8 ngTEQ/g，优选小

于7ngTEQ/g。

按照本发明，通过把有特殊催化性质的抑制二噁英产生的铁化合物催化剂与酸气中和剂或者与酸气中和剂和活性炭一起加入温度为150－500℃的废气和在废物焚烧设备的燃烧室后的下游部分和电除尘器之间冷却的废气中，能够有效地抑制二噁英的产生。

通过本发明抑制二噁英产生的理由是：即由于具有特殊催化性质的抑制二噁英产生的铁化合物催化剂加入燃烧室后的下游部分和除尘器之间存在的废气中，在废气中所含二噁英的前体被铁化合物催化剂分解，其结果是由于所谓的“重新合成”二噁英的产生可以被有效地阻止。

而且，在间歇操作型固体废物焚烧情况下，由于抑制二噁英产生的铁化合物催化剂与飘尘一起包含在烟道和除尘器内，甚至当焚烧设备在开动和关闭的低温燃烧时，在烟道和除尘器内的残留的未燃烧物质的二噁英或二噁英前体都被铁化合物催化剂分解，其结果是由于所谓的储存现象而产生的二噁英可以被有效地阻止。

通过铁化合物催化剂与酸气中和剂一起加入能够增强抑制二噁英产生的理由是：由于酸气中和剂具有固定构成二噁英或二噁英前体成分氯的功能，所以，可以有效地阻止二噁英的产生。当活性炭与酸气中和剂一起加入铁化合物催化剂时，由于吸附进入活性炭的二噁英或二噁英前体被铁化合物催化剂分解，所以，可以更有效地阻止二噁英的产生。

通过加入由预混合铁化合物催化剂和酸气中和剂和供选择的活性炭制备的复合催化剂组合物可以更显著地抑制二噁英产生的理由是：当进行预混合时，铁化合物催化剂和酸气中和剂或酸气中和剂和活性炭粘附到烟道上并保留在除尘器内，同时相互保持均匀接触，其结果是上述的分解反应可以更有效地进行。

按照本发明，通过把抑制二噁英产生的具有特殊催化活性的铁化合物催化剂或复合催化剂组合物加入温度为150－500℃的废气和在废物焚烧设备的燃烧室后的下游部分和电除尘器之间冷却的废气中，能够抑制由于冷却作用，即所谓的“重新合成”二噁英的产生。而且，在间歇操作型焚烧设备的情况下，由于在焚烧设备的开动和关闭的低温燃烧时的贮存现象产生的二噁英也可以被阻止。此外，由于抑制二噁英产生的铁化合物催化剂和酸气中和剂以及活性炭相结合使用，所以，抑制二噁英产生的效果进一步提高。

实施例

通过实施例和对比例更详细地描述本发明，但是这些实施例仅是说明的目的，不是企图限制本发明的范围。

通过下述方法测量各种性质。

（1）铁化合物催化剂的平均粒径，用由电子显微镜测量的值表示。

（2）铁化合物催化剂中的磷和钠含量，用感应偶合等离子体原子发射光谱仪（SPS-400 型,Seiko Denshi Kogyo Co.,Ltd.制造）的测量值表示。

（3）铁化合物催化剂中的硫含量，用碳-硫分析仪(EMTA-2200 型,Horiba Seisakusho Co., Ltd.制造)的测量值表示。

（4）铁化合物催化剂的催化性质，用下述方法测量。

利用一脉冲催化反应器，使在空气中在 300℃温度下加热处理铁化合物催化剂 60 分钟制得的 3.1×10^{-4}mol(50 毫克)铁氧化物颗粒（α-Fe_2O_3），在惰性气氛下,在 300℃温度下,与以空速为 150000h^{-1} 的 5.0×10^{-7}mol 的一氯代苯立即接触。在上述方法中，用一氯代苯的分解浓度表示铁化合物催化剂的催化性质。本文中“SV”表示空速，用反应气体的流速除以催化剂的体积得到的数值表示。SV 用时间的倒数表示（h^{-1}）。

（5）复合催化剂组合物的催化性质用如下方法测量。

利用一脉冲催化反应器,使在空气中在 300℃温度下加热处理铁化合物 60 分钟制得的铁氧化物颗粒（α-Fe_2O_3）、酸气中和剂和活性炭的复合催化剂组合物 50 毫克，在惰性气氛下,在 300℃温度下,与以空速为 150000h^{-1} 的 5.0×10^{-7}mol 的一氯代苯立即接触。该复合催化剂组合物的催化性质用在上述方法中分解和吸收的一氯代苯的浓度表示。

所使用的脉冲催化反应器包括一反应部分和由气相色谱仪-质谱仪 GC-MS(Shimadzu Seisakusho Co.,Ltd.制造)组成的一色谱仪部分。本文中使用的评价方法通过文献中所述的方法进行（例如 R.J.Kobes 等人，“J.Am.Chem.Soc.”, 77,5860(1995)或“Experimental Chemistry II-Reaction and Velocity” edited by Chemical Society of Japan and published by Maruxen,Tokyo(1993)）。

（6）铁化合物催化剂的比表面积，用 BET 方法测量的值表示。

（7）在燃烧废气中二噁英的浓度，用 Waste Matter Research Foundation（15, Kaguraxaka 1-chome,Shinjuku-ku,Tokyo）建立的方法测量的值表示。

实施例 1

<抑制二噁英产生的铁化合物催化剂的制备>

作为抑制二噁英产生的铁化合物催化剂，使用平均粒径为 0.25μm,比表面积为 85m²/克,磷含量为 0.002 重量%,硫含量为 0.05 重量%,钠含量为 0.08 重量%,当按照上述方法在 300℃温度下测量时,一氯代苯的分解百分率为 33%的针铁矿颗粒。

<废气处理试验>

干的城市固体废物加入设置有电除尘器的加煤机型机械间歇焚烧炉（当一天运行 16 小时时，城市固体废物的焚烧能力为每天 30 吨)。然后，利用气体输送方法,把上述的针铁矿颗粒通过加料口 16 喷射加入气温为 262℃的废气中，以 16 小时即焚烧炉从开动经稳态运行到关闭的期间内的干城市固体废物的重量计，其加入量为 0.25 重量%。而且，用空气输送法，把氢氧化钙粉末（JIS 特级,Ube 材料有限公司制造,平均粒径（D_{50}）为 5.7μm,BET 比表面积为 13.7m²/克）通过加料口 17 喷射加入废气中,以 16 小时即焚烧炉从开动经稳态运行到关闭的期间内的干城市固体废物的重量计，其加入量为 0.50 重量%。

在电除尘器 9 的入口和出口以及在电除尘器下面收集的飘尘中取样分析废气中的二噁英的浓度。在电除尘器的入口和出口的废气测量在从焚烧炉开动经过 2 小时后进行 4 小时。

在电除尘器的入口和出口处取样废气中的二噁英浓度分别为 4.5 ngTEQ/Nm³，和 2.0ngTEQ/Nm³。在电除尘器下面收集的飘尘中的二噁英的浓度为 6.3 ngTEQ/g。

作为空白试验,焚烧炉只喷射加入氢氧化钙而不加入铁化合物催化剂,其操作与之相似,对废气进行分析测量。

在空白试验中，在电除尘器的入口和出口处取样分析废气中二噁英的浓度分别为 4.5 ngTEQ/Nm³ 和 16ngTEQ/Nm³。在电除尘器下面收集飘尘中二噁英的浓度为 20ngTEQ/g。

<铁化合物 1-5>

制备铁化合物 1-5,用作抑制二噁英产生的铁化合物催化剂。铁化合物的各种性质示于表 1。

实施例 2-7

<复合催化剂组合物 1-6>

制备复合催化剂组合物 1-6,用作抑制二噁英产生的复合催化剂组合物。复合催化剂组合物的各种性质示于表 2。作为酸气中和剂，可以使用氢氧化钙粉末（JIS 特级，Ube 材料有限公司生产；平均粒径（D_{50}）为 5.7μm,BET 比表面积为 13.7m^2/克）;磨碎的碳酸钙(超纯试剂,由 Eatayama Kagaku Kogyo 有限公司生产;平均粒径（D_{50}）为 6.0μm,BET 比表面积为 10.0m^2/克）;和磨碎的碳酸氢钾(超纯试剂,由 Eatayama Kagaku Kogyo 有限公司生产;平均粒径（D_{50}）为 10μm,BET 比表面积为 3.3m^2/克)。同样，作为活性炭，使用“PXS”(商标名,由 Mitsubishi Kagaku 有限公司生产; 平均粒径（D_{50}）为 15μm,BET 比表面积为 1050m^2/克)。

实施例 8-18 和对比例 1-6

< 废气处理试验>

与实施例 1 所述的废气处理试验相同的步骤进行,不同的是,改变铁化合物催化剂或复合催化剂组合物的种类和各自的用量以及酸气中和剂和活性炭加入方法和加入位置。在这些实施例和对比例中，作为活性炭，使用“PXS” (商标名,由 Mitsubishi Kagaku 有限公司生产; 平均粒径（D_{50}）为 15μm,BET 比表面积为 1050m^2/克)。

废气处理试验的各种条件示于表 3，而废气处理试验的结果示于表 4。而且，在表 4 中，在电除尘器下面收集的飘尘中二噁英的浓度以排除添加剂如铁化合物催化剂等的粉末的量的计算值表示。

因此，可认为，通过使用本发明的抑制二噁英产生的铁化合物催化剂或复合催化剂组合物进行废气处理，二噁英和二噁英前体成功地被分解和吸收，由此有效地阻止了二噁英的产生。

表 1

铁化合物催化剂	抑制二噁英产生的铁化合物催化剂的性质		
	种类	平均粒径(μm)	BET 比表面积 (m^2/克)
铁化合物 1	针铁矿	0.25	85
铁化合物 2	针铁矿	0.25	83
铁化合物 3	赤铁矿	0.30	52
铁化合物 4	针铁矿	0.30	71
铁化合物 5	赤铁矿	0.30	54

表 1(续)

铁化合物催化剂	抑制二噁英产生的铁化合物催化剂的性质			
	磷含量 (重量%)	硫含量 (重量%)	钠含量 (重量%)	催化剂的性质(在 300℃时一氯代苯的转化率)(%)
铁化合物 1	0.002	0.05	0.08	33
铁化合物 2	0	0.01	0.05	37
铁化合物 3	0.002	0.01	0.07	35
铁化合物 4	0.49	0.06	0.18	1.0
铁化合物 5	0.01	0.01	0.60	18

表 2

实施例	复合催化剂组合物	抑制二噁英产生的复合催化剂组合物的性质		
		铁化合物的种类	酸气中和剂	
			种类	铁化合物与酸气中和剂的重量比
实施例2	复合材料1	铁化合物1	氢氧化钙	1:2
实施例3	复合材料2	铁化合物1	氢氧化钙	5:9
实施例4	复合材料3	铁化合物3	碳酸钙	1:2
实施例5	复合材料4	铁化合物3	碳酸钙	5:9
实施例6	复合材料5	铁化合物3	碳酸氢钾	1:2
实施例7	复合材料6	铁化合物3	碳酸氢钾	5:9

表 2(续)

实施例	抑制二噁英产生的复合催化剂组合物的性质	
	铁化合物与活性炭的重量比	催化剂的性质(在 300℃时一氯代苯的转化率)(%)
实施例2	1:0	43
实施例3	5:1	60
实施例4	1:0	46
实施例5	5:1	65
实施例6	1:0	47
实施例7	5:1	67

5

表 3

实施例和对比例	抑制二噁英产生的铁化合物催化剂或复合催化剂组合物	
	种 类	加入量(以干废物重量计)(%)
实施例 8	铁化合物 1	0.25
实施例 9	铁化合物 2	0.5
实施例 10	铁化合物 2	0.50
实施例 11	铁化合物 3	0.25
实施例 12	复合材料 1	0.75
实施例 13	铁化合物 1	0.25
实施例 14	复合材料 2	0.75
实施例 15	复合材料 3	0.75
实施例 16	复合材料 4	0.75
实施例 17	复合材料 5	0.75
实施例 18	复合材料 6	0.75
对比例 1	无	0
对比例 2	铁化合物 1	0.25
对比例 3	铁化合物 2	0.50
对比例 4	铁化合物 3	0.25
对比例 5	铁化合物 4	0.50
对比例 6	铁化合物 5	0.50

表 3(续)

实施例和对比例	抑制二噁英产生的铁化合物催化剂或 复合催化剂组合物		
	加入位置		加入位置的气体温度(℃)
实施例 8	电除尘器前	在图 1 中 16 处	260
实施例 9	空气预热器前	在图 1 中 15 处	351
实施例 10	空气预热器前	在图 1 中 15 处	352
实施例 11	电除尘器前	在图 1 中 16 处	260
实施例 12	电除尘器前	在图 1 中 17 处	261
实施例 13	电除尘器前	在图 1 中 16 处	261
实施例 14	电除尘器前	在图 1 中 17 处	263
实施例 15	电除尘器前	在图 1 中 17 处	265
实施例 16	电除尘器前	在图 1 中 17 处	264
实施例 17	电除尘器前	在图 1 中 17 处	263
实施例 18	电除尘器前	在图 1 中 17 处	262
对比例 1	-	-	-
对比例 2	燃烧室	在图 1 中 25 处	900
对比例 3	燃烧室	在图 1 中 25 处	890
对比例 4	燃烧室	在图 1 中 25 处	895
对比例 5	电除尘器前	在图 1 中 16 处	263
对比例 6	空气预热器前	在图 1 中 15 处	350

表 3(续)

实施例和对比例	酸气中和剂		
	种 类	加入量(以干废物重量计)(%)	铁化合物与酸气中和剂的重量比
实施例 8	无	0	-
实施例 9	无	0	-
实施例 10	碳酸氢钾	0.50	1:1
实施例 11	氢氧化钙	0.50	1:2
实施例 12	作为复合催化剂组合物 1 加入		
实施例 13	氢氧化钙	0.45	5:9
实施例 14	作为复合催化剂组合物 2 加入		
实施例 15	作为复合催化剂组合物 3 加入		
实施例 16	作为复合催化剂组合物 4 加入		
实施例 17	作为复合催化剂组合物 5 加入		
实施例 18	作为复合催化剂组合物 6 加入		
对比例 1	氢氧化钙	0.45	-
对比例 2	氢氧化钙	0.50	1:2
对比例 3	氢氧化钙	0.50	1:1
对比例 4	氢氧化钙	0.50	1:2
对比例 5	氢氧化钙	0.50	1:1
对比例 6	氢氧化钙	0.50	1:2

表 3(续)

实施例和对比例	酸气中和剂	
	加入方法	加入位置
实施例 8	-	-
实施例 9	-	-
实施例 10	单独	在图 1 中 17 处
实施例 11	单独	在图 1 中 17 处
实施例 12	作为复合催化剂组合物 1 加入	
实施例 13	与活性炭混合	在图 1 中 17 处
实施例 14	作为复合催化剂组合物 2 加入	
实施例 15	作为复合催化剂组合物 3 加入	
实施例 16	作为复合催化剂组合物 4 加入	
实施例 17	作为复合催化剂组合物 5 加入	
实施例 18	作为复合催化剂组合物 6 加入	
对比例 1	与活性炭混合	在图 1 中 17 处
对比例 2	单独	在图 1 中 17 处
对比例 3	单独	在图 1 中 17 处
对比例 4	单独	在图 1 中 17 处
对比例 5	单独	在图 1 中 17 处
对比例 6	单独	在图 1 中 17 处

表 3(续)

实施例和对比例	活性炭	
	加入量(以干废物重量计)(%)	铁化合物与活性炭重量比
实施例 8	0	-
实施例 9	0	-
实施例 10	0	-
实施例 11	0	-
实施例 12	0	-
实施例 13	0.05	5:1
实施例 14	作为复合催化剂组合物 2 加入	
实施例 15	0	-
实施例 16	作为复合催化剂组合物 4 加入	
实施例 17	0	-
实施例 18	作为复合催化剂组合物 6 加入	
对比例 1	0.05	-
对比例 2	0	-
对比例 3	0	-
对比例 4	0	-
对比例 5	0	-
对比例 6	0	-

表 3(续)

实施例和对比例	活性炭	
	加入方法	加入位置
实施例 8	-	-
实施例 9	-	-
实施例 10	-	-
实施例 11	-	-
实施例 12	-	-
实施例 13	与氢氧化钙混合	在图 1 中 17 处
实施例 14	作为复合催化剂组合物 2 加入	
实施例 15	-	-
实施例 16	作为复合催化剂组合物 4 加入	
实施例 17	-	-
实施例 18	作为复合催化剂组合物 6 加入	
对比例 1	与氢氧化钙混合	在图 1 中 17 处
对比例 2	-	-
对比例 3	-	-
对比例 4	-	-
对比例 5	-	-
对比例 6	-	-

表 4

实施例和对比例	废气中二噁英浓度 (ngTEQ/Nm³)		在电除尘器下面收集的飘尘中二噁英浓度 (ngTEQ/g)
	电除尘器入口	电除尘器出口	
实施例 8	4.6	2.3	8.0
实施例 9	3.6	2.0	7.8
实施例 10	3.7	1.7	5.5
实施例 11	4.4	1.9	6.0
实施例 12	4.5	1.5	6.0
实施例 13	4.3	1.1	6.3
实施例 14	4.4	0.84	5.9
实施例 15	4.5	1.5	5.8
实施例 16	4.6	0.79	5.5
实施例 17	4.6	1.4	5.8
实施例 18	4.5	0.78	5.4
对比例 1	4.6	9	34
对比例 2	2.7	3.4	13
对比例 3	2.6	3.1	11
对比例 4	2.6	3.2	12
对比例 5	4.5	15	18
对比例 6	4.2	8.2	15

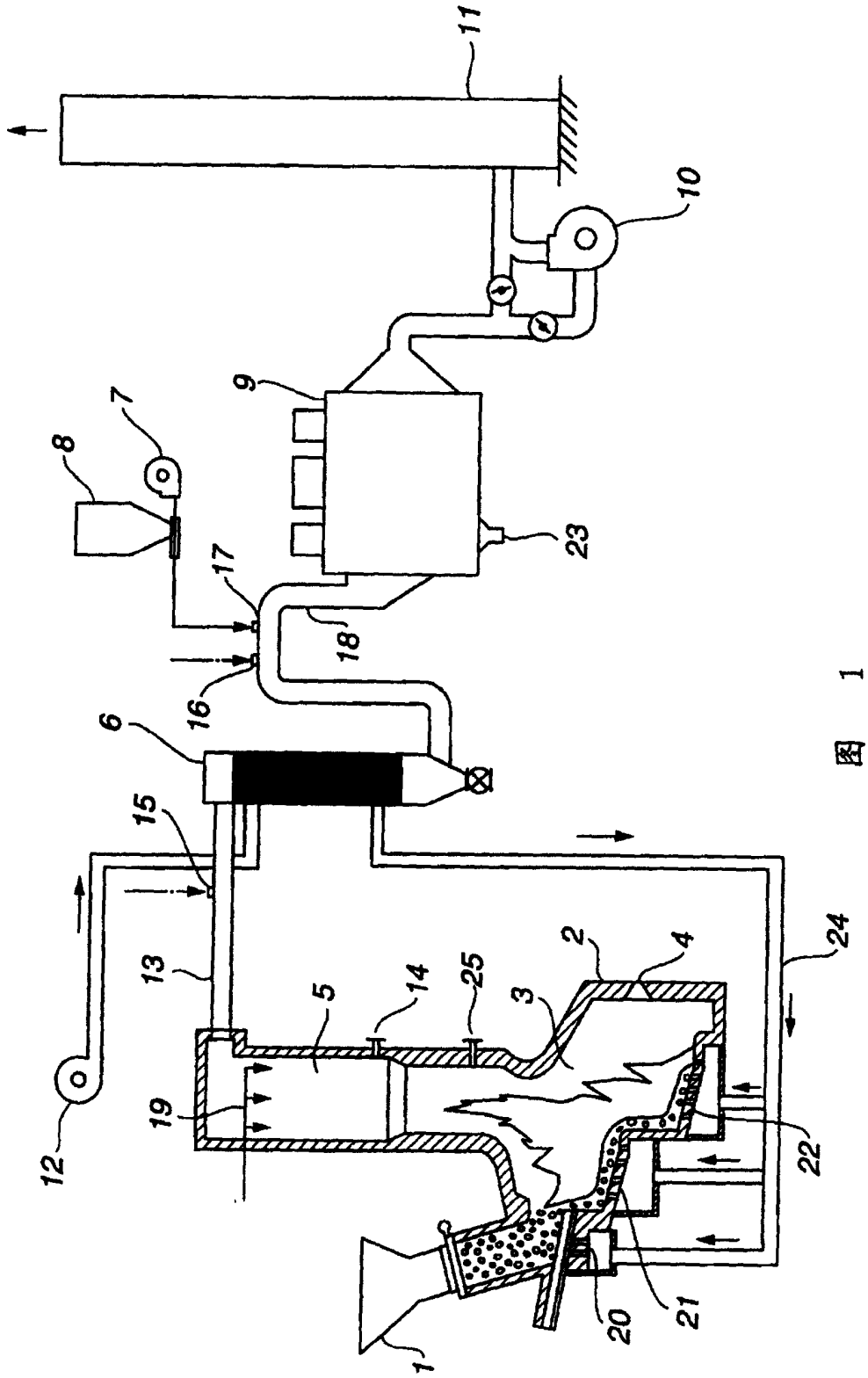


图 1