



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104203437 B

(45)授权公告日 2017. 10. 31

(21)申请号 201280069649.8

(22)申请日 2012.12.20

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104203437 A

(43)申请公布日 2014.12.10

(30)优先权数据
61/577,894 2011.12.20 US
61/660,819 2012.06.18 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.08.13

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IL2012/000394 2012.12.20

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/093903 EN 2013.06.27

(73)专利权人 耶路撒冷希伯来大学伊萨姆研究
开发有限公司

地址 以色列耶路撒冷

(72)发明人 Y. 萨桑 U. 斯托恩 Z. 巴尼

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 宋莉

(51)Int.Cl.
B09C 1/08(2006.01)
B01D 53/62(2006.01)
C01B 15/043(2006.01)

审查员 怀慧明

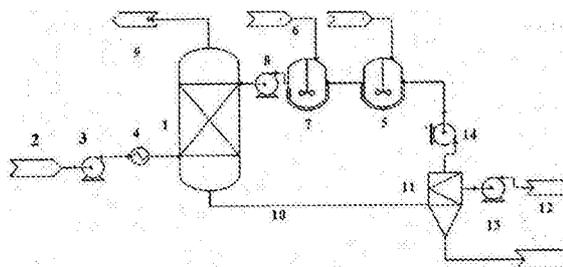
权利要求书1页 说明书12页 附图8页

(54)发明名称

用于吸收或破坏污染物的含水试剂的制备

(57)摘要

通过除去或破坏介质中存在的一种或多种不期望的物质而处理所述介质的方法,包括:将过氧化氢和碱金属氢氧化物在水溶液中组合以形成超氧化物,和使所得包含超氧化物的溶液与所述介质接触。该方法对于破坏卤代有机污染物以及对于从烟道气除去二氧化碳是有用的。该方法还可用于土壤补救。



1. 通过除去或破坏介质中存在的一种或多种不期望的物质而处理所述介质的方法,其中所述介质为被污染的土壤,所述方法包括:将过氧化氢和碱金属氢氧化物在水溶液中组合以形成超氧化物,其中所述过氧化氢和氢氧根离子之间的摩尔比率在1.2:1-2:1范围内,所述氢氧化物以不小于1.5M的浓度添加至所述水溶液,和使所得包含超氧化物的溶液与所述介质接触。

2. 根据权利要求1的方法,其中过氧化氢和氢氧根离子之间的摩尔比率在1.4:1-1.6:1范围内。

3. 根据权利要求2的方法,其中所述氢氧化物以2.25-20.0M的浓度添加至所述水溶液。

4. 根据权利要求3的方法,其中所述氢氧化物以3.0-9.0M的浓度添加至所述水溶液。

5. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中待处理的被污染的土壤为被卤代有机污染物污染的土壤。

6. 根据权利要求5的方法,其中污染土壤的卤代污染物为氯代甲烷。

7. 根据权利要求6的方法,其为现场补救方法,包括将过氧化氢溶液的第一物流和含水碱金属氢氧化物的第二物流、或者两者的组合物流注入到被卤代有机污染物污染的土壤中,使得过氧化氢和氢氧根离子之间的摩尔比率在1.2:1-2:1范围内。

用于吸收或破坏污染物的含水试剂的制备

[0001] 本发明涉及制备基于原位产生超氧化物自由基阴离子($O_2^{\cdot-}$)的含水试剂,超氧化物自由基阴离子($O_2^{\cdot-}$)已被发现可用于各种环境活动,例如破坏卤代有机污染物(pollutant)以及用于从烟道气除去二氧化碳。

[0002] 化学工业通常产生和使用的低分子量卤代烃,例如,四氯化碳和二氯甲烷被认为在最难从地下水和土壤除去的致污物(contaminant)之列。

[0003] 二氧化碳是温室气体,其主要是通过化石燃料的燃烧(例如在发电厂中)形成的。化石燃料的燃烧造成将巨大的二氧化碳量释放到大气中,这极大贡献于全球变暖现象。正在进行全球性努力以在将烟道气释放至大气之前从烟道气除去 CO_2 。

[0004] 已知,通过氧气在非质子溶剂中原位电化学还原得到 $O_2^{\cdot-}$,可形成超氧化物。Roberts等[J. Am. Chem. Soc. 103, 712-714 (1981)]报道了这样的反应,所述反应在二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砷(Me_2SO)中发生,其中所得超氧化物与氯代甲烷化合物即 CCl_4 、 $CHCl_3$ 、 CH_2Cl_2 和 CH_3Cl 反应。

[0005] 超氧化物也可以如下形式获得:它的固体碱金属盐,例如超氧化钾(KO_2)和超氧化钠(NaO_2),其在保持于干燥环境中时在固体形式下是相当稳定的。WO 2008/113061提供了从燃烧废气除去二氧化碳的方法,包括使用固体 KO_2 (即,以粒料形式)或熔融 KO_2 捕获二氧化碳。

[0006] WO 02/40138描述了从烟道气除去氮氧化物,之后引导该气体通过过氧化物储器以将一些二氧化碳转化为碳酸盐的方法。可向该储器中添加碱以将液体的pH值设置在约5以容许所述碳酸盐的溶解。

[0007] L. Dubois等[Chemical Engineering & Technology, 第33卷第10期,第1601-1609页,2010年10月]描述了将 H_2S 和 CO_2 吸收到包括低浓度(即,最高达1.0M)的 $NaOH$ 和 H_2O_2 的溶液中。

[0008] Scott Elliott[Environ. Sci. Technol. 1990, 第24期,第264-267页]描述了在碱性水溶液中在过氧化氢存在下二硫化碳的水解。

[0009] US 2007/0269358公开了从包含氯气和二氧化碳的气体混合物吸收氯气的方法,包括:在第一阶段中,使该气态混合物与包括碱和还原剂的第一水溶液接触;和在第二阶段中,使所获得的中间气态混合物与包括碱和还原剂的第二水溶液接触。所述碱与二氧化碳反应形成碳酸盐,之后氯气被所述还原剂所还原,同时释放出 CO_2 。

[0010] 现已发现,可将包括过氧化氢和碱(例如,碱金属氢氧化物)的水溶液用于从烟道气吸收二氧化碳。在某些条件下,氢氧化钠(或钾)和过氧化氢反应以原位产生高度反应性的超氧根阴离子,其又迅速地与二氧化碳反应以得到碳酸盐。

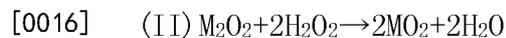
[0011] 还已发现,当使包括过氧化氢和碱(例如,碱金属氢氧化物)的上述水溶液与卤代有机化合物在相转移催化剂的存在下接触时,则污染物进行迅速的矿化。

[0012] 因此,本发明主要涉及通过除去或破坏介质中存在的一种或多种不期望的物质而处理所述介质的方法,包括将过氧化氢和氢氧根来源(氢氧化物来源)在水溶液中组合以形成超氧化物,和使所得包含超氧化物的溶液与所述介质接触。应注意,在一些情况下,所述

介质仅由待破坏的不期望的物质构成。换言之,在这些情况下,所述不期望的物质构成所述介质本身。

[0013] 过氧化氢在所述方法中以优选不小于10M、例如10M-30M的浓度的水溶液的形式应用。合适的待使用的氢氧根来源为碱金属氢氧化物,例如,氢氧化钠和氢氧化钾,氢氧化钠是最优选的。将过氧化氢和氢氧根来源在处理场所(现场,site)原位组合,使得所得包含超氧化物的水溶液可在该溶液形成之后几乎立即(例如,优选地在不超过1分钟的时间内,且甚至更优选地在少于5秒内,例如在1秒内)投入使用。为此,可将氢氧根来源作为固体添加至处于搅拌下的 H_2O_2 水溶液。然而,通常优选将氢氧根来源溶解成单独的溶液,然后将所述 H_2O_2 和氢氧化物溶液混合在一起,之后使所组合的物流与被污染物污染的介质接触。也可将由含水 H_2O_2 和氢氧化物溶液构成的两单独物流注入到被污染物污染的介质中。

[0014] 在任何情况下,合适地调节所述两种反应物的浓度和相对量,使得反应导致通过以下反应序列而原位形成超氧化物自由基阴离子 $O_2^{\cdot -}$:

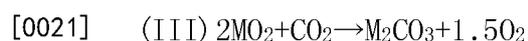


[0017] 其中M表示碱金属,例如,钠或钾。为此,将氢氧根来源和过氧化氢在水溶液中组合,其中添加至该溶液的氢氧根(氢氧化物)浓度不小于1.5M,优选不小于1.9M,例如,在2.25-20.0M范围内,且更优选在3.0-9.0M范围内。溶液中组合的过氧化氢和氢氧根离子之间的摩尔比率为1:1以上、优选为1.1:1以上,更优选1.2:1以上,例如,在1.2:1-2:1的范围内,其中尤其优选至少1.4:1,例如,1.4:1-1.6:1且特别是约1.5:1的比率。在这些条件下,所形成的水溶液的pH优选地高于10.0,更优选高于11.0且最优选高于12.0,例如,为10.5-12.5,且在该溶液中形成了可起作用量的活性超氧化物物质,使得该溶液可用于被污染物污染的介质的纯化。

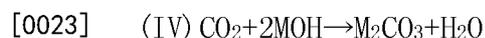
[0018] 该溶液中超氧化物的形成可通过红外光谱法证实。 $O_2^{\cdot -}$ 物质的特征IR伸缩频率在约 1108cm^{-1} 波长处[参见L.Andrews,"Infrared Spectrum, Structure, Vibrational Potential Function, and Bonding in the Lithium Superoxide Molecule LiO_2 ", Journal of Chemical Physics, 1969, 第50卷, 第10期; Lester Andrews, "Infrared Spectra and Bonding in the Sodium Superoxide and Sodium Peroxide Molecules", The Journal of Physical Chemistry, 1969, 第78卷, 第11期]。用于超氧化物鉴定的替代方法基于拉曼光谱法和电子顺磁性共振光谱法(EPR)。

[0019] 如上所述那样制备的包含超氧化物的水溶液可用于不同类型的被污染物污染的介质的纯化。可通过本发明的方法除去或破坏的污染物可通常被认为是亲电试剂。在以下段落中将单独描述示例性应用。

[0020] 第一种应用涉及从气态物流吸收 CO_2 ,例如,被污染物污染的介质为需要通过除去二氧化碳而纯化的气态混合物。超氧根阴离子迅速地与二氧化碳反应以得到碳酸盐:



[0022] 应注意,超氧根阴离子与 CO_2 的反应速率比后者与氢氧根阴离子的反应快3个量级:



[0024] 根据本发明的方法,使包括二氧化碳的气态混合物,例如,通过发电厂中化石燃料

的燃烧形成的烟道气,接触过氧化氢和氢氧化物盐的水溶液。该接触发生在气-液接触器,例如,本领域中已知的合适的竖立(立式)结构中,即塔或柱中,其中容许待纯化气体的向上流和下降液体的逆流混合,如以下在下文中更详细地描述的。

[0025] 通过超氧根阴离子吸收二氧化碳可在宽的温度范围下例如在5-80℃例如20-60℃的范围内且适宜地在室温(20-25℃)下,在不小于10例如在10.5-12.5范围内的pH值下进行。

[0026] 如上所述,二氧化碳被转化为碱金属碳酸盐(Na_2CO_3 或 K_2CO_3),其可随后用氢氧化钙 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 处理以再生相应的碱金属氢氧化物,同时形成不溶于水的、能容易地分离的碳酸钙(CaCO_3)。可对后者进行处理以获得氢氧化钙。

[0027] 以下描述参照图1,图1说明适合于根据本发明的方法从烟道气除去二氧化碳的烟道气涤气设备。该设备包括气液接触器(1),其典型地为竖立安放的吸收塔的形式,气态物流以向上的方向流动通过其且与下降液体的逆流接触。例如,提供 CO_2 和包含超氧化物的溶液之间的接触的气液接触器为填充式涤气塔或喷淋塔。烟道气(2)(典型地包括约1%-50%二氧化碳例如约12%二氧化碳)通过连接至该塔周边的入口管进入该塔。使用可以约0.1-5,000,000 m^3/h 的通过量操作的泵(3)使烟道气以向上的方向流动通过该塔。在引入到该塔中之前,使烟道气通过热交换器(4),在热交换器(4)中其温度被降低至低于150℃,例如,约70-150℃。

[0028] 常规地在该塔内安装提高气态物流和液态物流之间的接触面积的填充材料。例如,该塔可在其中安置有充填组件(填料组件,fill assembly),该组件为由多个栅板组成的三维基体的形式,所述栅板彼此间隔开并且设置在垂直的平面中以在其间形成基本上立方的空间,其中在所述空间中引入纤维状材料。在操作中,使待纯化的气态物流和液态吸收剂在由所述纤维状材料产生的表面内进行密切接触,所述表面通过该塔内的所述充填组件支撑。喷淋塔装备有多个安装在该塔的内部空间中的喷淋头(未示出)。

[0029] 如此后所描述,所述包含超氧化物的溶液是通过使浓的氢氧化物溶液和浓的过氧化氢溶液在混合室(7)中反应而产生的。浓的氢氧化物溶液是通过如下而原位制备的:将固体氢氧化物盐例如氢氧化钠或钾连续地或定期地添加至第一混合室(5),水被允许流入该第一混合室(5)中,从而溶解该盐。将浓的氢氧化物溶液和浓的过氧化氢水溶液分别从混合室(5)和储器(6)单独地泵入到第二混合室(7)中,在第二混合室(7)中通过上述的反应(I)和(II)形成超氧根阴离子。调节这两种分开的氢氧化物物流和过氧化氢物流的浓度和相对流速,使得在形成超氧化物之前,该混合室中所得到的氢氧化物浓度为1.5M以上、优选1.6-20M且更优选6-9M,过氧化氢和碱金属氢氧化物之间的摩尔比率优选为约3:2。该混合室中所得到的超氧化物浓度,例如,在1.5-6M范围内。然后使用泵(8)将所述包含超氧化物的溶液从混合室输送至塔的上部部分并且通过喷淋头(未示出)在该塔的内部部分中分散。该含水混合物由于重力而向下流动,与烟道气接触并且吸收二氧化碳。

[0030] 在已经在吸收塔中进行了涤气操作的情况下,向上流动的、基本上不含 CO_2 的、富含氧气的烟道气通过位于吸收塔的上部部分中的气体出口开口(9)被释放至大气。可在该塔的上部部分中安装滴液分离器(drop separator)(未示出),使得被允许从该塔逸出的气体不含雾。替代地,可将经涤气的烟道气(典型地包含约12%氧气)输送回至所述燃烧电厂(设施,plant)(未示出),以促进燃烧过程。

[0031] 在该塔的底部处收集水溶液并且将其经由管(10)输送通过离心机(11),在离心机(11)中固体碳酸盐与水溶液分离。随后,通过使用泵(13)将在氢氧化物和过氧化氢反应期间形成的以及与过氧化氢的添加一起被添加至该设备中的过量水经由出口开口(12)排出,以在该设备内保持恒定体积的吸收用水溶液。然后,通过使用泵(14)将吸收用水溶液(水)再循环,经过混合室(5)和(7)返回至涤气塔的上部部分。

[0032] 优选地调节该设备内的再循环水溶液的连续流速、以及浓的过氧化氢溶液和氢氧根来源向设备的添加速率,使得二氧化碳吸收达到超过50%、优选超过90%且最优选超过95%,同时保持所排出的水(12)中超氧根离子的最小量,即,小于1M且优选小于0.1M。

[0033] 本发明的方法可以连续操作模式进行,其中将碱金属氢氧化物溶液和过氧化氢溶液单独物流连续地进料至图1的设备的混合室(7)。在本发明的另一实施方式中,所述二氧化碳吸收方法是半连续的。根据另一实施方式,在将含水吸收剂连续地再循环通过该设备的同时,定期地向该设备添加过氧化氢和氢氧根来源,从而容许超氧根阴离子的形成。调节 H_2O_2 和 OH^- 的添加频率以容许所形成的超氧根阴离子与二氧化碳反应。

[0034] 作为向设备连续或半连续地添加氢氧化物盐的替代方案,可通过以下方法回收在整个所述方法中使用的氢氧化物盐。将遵照二氧化碳和超氧化钠/钾之间的反应(参见以上方程式III)形成的碳酸盐从含水吸收介质分离,然后与氢氧化钙优选地以化学计量的量混合。氢氧化钙与所述碳酸盐反应以通过以下反应而再生氢氧化钠/钾:



[0036] 其中M表示钠或钾。碳酸钙沉淀,同时所再生的氢氧化物盐被再循环回吸收介质。

[0037] 鉴于碳酸钠/钾的一些可以水合形式例如以水碱 $[\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 或天然碱 $[\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的形式存在的事实,可回收的氢氧化钠/钾的产率可逐渐降低。为了补偿该产率损失,可以连续或半连续方式经由混合室(5)向该设备添加合适量的氢氧化钠/钾。

[0038] 可将与氢氧化钠/钾的回收同时地形成的固体碳酸钙分离(例如,通过过滤)和排出。替代地,可将其在大气压下加热至在约800-1000°C范围内且优选900°C的温度,以得到氧化钙和释放的二氧化碳。



[0040] 氧化钙迅速与水反应以再生氢氧化钙:



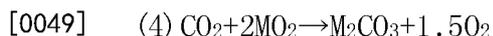
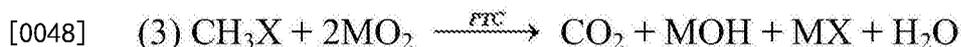
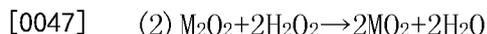
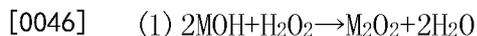
[0042] 可将由此形成的再生氢氧化钙再用于如上所述的氢氧化钠/钾的再生。包括氢氧化钠/钾再生的本发明的二氧化碳吸收方法的化学示意性地示于图3中。

[0043] 本发明的包含超氧化物的水溶液的第二种应用涉及破坏卤代有机污染物。术语“卤代有机污染物”包括卤素取代的脂族烃,例如,卤代C1-C3烷烃和烯烃,(尤其是卤代甲烷、乙烷和乙烯化合物,即 CH_iX_j ,其中X独立地为Cl、Br或I, $j \geq 1$ 且 $i+j=4$,和 $\text{C}_2\text{H}_k\text{X}_m$,其中X独立地为Cl、Br或I, $m \geq 1$ 且 $k+m=4$ 或6,包括混合的卤素取代化合物)以及卤素取代的环状烃,包括芳烃,例如,被一个或多个卤素原子取代的苯环。所述方法尤其可用于破坏氯代烃,从而至少容许所述污染物向更为环境温和的(良好的,benign)状态的转变,且更优选地,所述污染物的矿化(对于单卤代和多卤代甲烷,矿化是特别可实现的)。

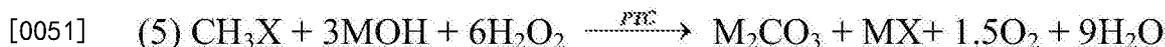
[0044] 所述方法可用于破坏处于本体的卤代有机污染物,即,用本发明的包含超氧化物的溶液处理基本上由卤代污染物构成的和水不混溶的浓稠的有机液体。在这些情况下,介

质仅由待破坏的不期望的物质构成。然而,所述方法也可应用于在卤代有机污染物作为污染第二有机液体的少量组分(次要组分)存在时破坏卤代有机污染物,以纯化和再循环所述第二液体。

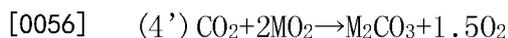
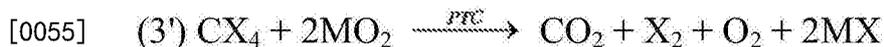
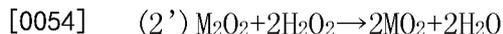
[0045] 在这两种情况下,使该包含原位产生的超氧化物的水溶液与卤代有机污染物在环境条件下在相转移催化剂(PTC)存在下接触。以下两组化学方程式给出了展示两种污染物通过本发明的水溶液完全矿化的示例性反应:



[0050] 因此卤代甲烷的矿化通过以下给出:



[0052] 对于四卤代甲烷例如四氯甲烷,适用以下方程式:



[0057] 因此,(四)卤代甲烷的整个矿化通过如下给出:

[0058]



[0059] 适合用于上述反应中的相转移催化剂由如下组成:含氮阳离子,例如季铵阳离子即 $\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地为 C_1 - C_{18} 烷基(优选 C_1 - C_{12} 烷基,其可为线型或支化的,最优选线型的);和抗衡阴离子,其能被超氧根例如卤根阴离子(本文中表示为 Hal^-)置换。

[0060] 尤其优选的是式 $\text{N}^+\text{CH}_3[(\text{CH}_2)_k\text{CH}_3]_3\text{Hal}^-$ 的季铵盐,其中 k 为至少5,例如5-9,并且 Hal 为氯根或溴根。作为这种季铵盐的优选子类的实例,可提及甲基三辛基卤化铵($k=7$),其可以其氯化物盐形式作为Aliquat 336商购获得。

[0061] 其它实例包括下式的盐:

[0062] $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2[(\text{CH}_2)_k\text{CH}_3]_2\text{Hal}^-$,例如二(十二烷基)二甲基溴化铵(DDAB); $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3[(\text{CH}_2)_k\text{CH}_3]\text{Hal}^-$,例如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB);和 $\text{N}^+[(\text{CH}_2)_k\text{CH}_3]_4\text{Hal}^-$,例如四辛基溴化铵(TOAB)。

[0063] 将过氧化氢水溶液、碱金属氢氧化物、相转移催化剂和污染物(或被污染物污染的有机液体)在如例如在图12中所示的合适的罐中剧烈地一起混合,图12说明用于进行用于破坏处于本体的卤代有机污染物的本发明方法的设备。在图12中所示的具体实施方式中,展示了四氯化碳(缩写为“CTC”)的破坏。然而,也可将类似设备用于净化其中卤代污染物作为少量组分存在的有机液体。

[0064] 如图12中所示,CTC(31)通过泵(32)进料到反应室(33)中。通过如下而原位制备浓

的氢氧化物溶液：将固体氢氧化物盐例如氢氧化钠或钾(38)连续地或定期地添加到第一反应器(37)中，通过泵(39)使水连续地流动通过第一反应器(37)，从而溶解所述盐。浓的氢氧化物溶液和浓的过氧化氢水溶液(35)流入第二反应器(36)中，在第二反应器(36)中通过上述反应(I)和(II)形成超氧根阴离子。调节这两种分开的氢氧化物物流和过氧化氢物流的浓度和相对流速，使得在形成超氧化物之前，该混合室中的所得氢氧化物浓度为1.5M以上，优选1.6-20M且更优选6-9M，并且过氧化氢和碱金属氢氧化物之间的摩尔比率优选为约3:2。反应器(36)中的所得超氧化物浓度，例如，在1.5-6M范围内。包含超氧化物的溶液然后通过泵(34)从反应器(36)流入到反应室(33)中。进料管线(311)用于将合适量的相转移催化剂(PTC)溶液注入到反应室(33)中，在反应室(33)中将所述水溶液和CTC在PTC的存在下剧烈混合。不希望受理论制约，据信季铵盐相转移催化剂的卤根离子被超氧根阴离子置换，由此超氧化物被萃取至与水混溶的有机介质，其中其呈现出极其有力的亲核特性且在环境条件下与低分子量卤代化合物迅速地(例如在数分钟内)反应。相对于待破坏的卤代化合物，相转移催化剂的量为至少1摩尔%，例如1-10摩尔%，优选4-6摩尔%，例如，约5摩尔%。

[0065] 图12中所示的设备设置有两个排放管线，反应产物通过所述排放管线从反应室(33)取出。包括通过反应产生的氧气和氯气的气态混合物被释放至大气(317)。在浓稠的卤代有机污染物(即，CTC)消失期间，在反应室(33)的底部逐渐收集包含反应中形成的盐(即， Na_2CO_3 和 NaCl)的含水混合物。该含水混合物还包含以位于水面之上的分离层形式的PTC。将该含水混合物排出(310)反应室并且输送至分离器(313)。在该分离器中，将PTC层通过本领域中已知的技术从水相除去并且通过进料管线(311)再循环，即，输送回反应室(33)。现在可对该水相进行处理以回收水溶性的氯化钠和部分地不溶的碳酸钠盐(315)。在盐的分离之后，将在氢氧化物和过氧化氢的反应期间形成的以及与过氧化氢的添加一起添加至设备的水通过使用泵(314)取出并且在合适的罐(316)处收集。通过使用泵(39)将水经由反应器(37)和(36)再循环。

[0066] 本发明的包含超氧化物的水溶液的第三种应用涉及例如用于处理被污染的土壤的环境补救方法。将过氧化氢和碱金属氢氧化物的组合引入到被污染的土壤中用于有毒和持久的有机废弃物的原位化学氧化可通过合适的注射(喷射)系统、调节注射压力和注射深度以提高净化效率而实现。本发明的另一方面涉及现场补救方法，包括将过氧化氢溶液的第一物流和含水碱金属氢氧化物的第二物流、或者两者的组合物流注入到被卤代有机污染物污染的场所(例如，土壤)中，使得过氧化氢和氢氧根离子之间的摩尔比率优选为1.1:1以上，更优选1.2:1以上，例如，在1.2:1-2:1范围内，其中至少1.4:1例如1.4:1-1.6:1且尤其是1.5:1的比率是最优选的。该组合的含水物流中过氧化氢和碱金属氢氧化物的浓度如以上所阐述的。在整个待处理的区域中递送和分布过氧化氢和氢氧根离子。应注意，在该处理之后，土壤的pH是碱性的。土壤的pH可通过添加一种或多种酸例如硝酸和磷酸而容易地恢复至对于农业利用而言可接受的范围。该添加不仅导致土壤的pH的中和，而且导致土壤富含有用的肥料。根据本发明的土壤补救容许多卤代(氯化)甲烷化合物的矿化，不留下有害产物，或者至少使致污物向更为温和的物质转变。

[0067] 在附图中：

[0068] 图1说明适合于进行从气态混合物吸收 CO_2 的涤气设备。

[0069] 图2说明关于 CO_2 吸收的实验工作中采用的实验设置。

- [0070] 图3为包括氢氧化钠再生的CO₂吸收方法的示意图。
- [0071] 图4显示包括氢氧化钠和过氧化氢的吸收用水溶液的IR光谱。
- [0072] 图5为显示相对于时间绘制的通过在存在和不存在H₂O₂的情况下氢氧化物水溶液的CO₂吸收的图。
- [0073] 图6为描绘与NaOH和MEA相比,通过NaO₂的CO₂吸收效率的图。
- [0074] 图7为对通过超氧根阴离子的CO₂吸收的温度依赖性进行说明的图。
- [0075] 图8为对通过过氧化氢和不同氢氧化物盐的水溶液的CO₂吸收进行说明的图。
- [0076] 图9为描绘在不同的氢氧化物浓度下的CO₂吸收的图。
- [0077] 图10为显示在各种过氧化物:氢氧化物摩尔比率下的CO₂吸收的图。
- [0078] 图11说明用于使在CO₂吸收方法中使用的氢氧化物再循环的方法。
- [0079] 图12说明用于通过本发明的方法实施CCl₄的破坏的设备。
- [0080] 图13显示作为矿化剂的函数的CCl₄破坏程度。
- [0081] 图14显示作为矿化剂的函数的CH₃I破坏程度。
- [0082] 图15为对在卤代污染物的破坏中相转移催化剂的存在的影响进行说明的柱状图。
- [0083] 图16展示了氯苯的破坏。

实施例

[0084] 材料

[0085] 30% (w/w) 在氮气中的二氧化碳气瓶购自以色列的Maxima气体供应商。

[0086] 100%二氧化碳气瓶购自以色列的Mushilion气体供应商。

[0087] 30%过氧化氢水溶液购自以色列的Bio Lab ltd。

[0088] 氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铷、单乙醇胺 (MEA)、卤代烷烃和烯烃 (例如,碘甲烷、四氯化碳、三氯溴甲烷)、Aliquat 336、CTAB、DDAB和TOAB购自以色列的Sigma Aldrich ltd。

[0089] 测量

[0090] 气相色谱 (GC) 研究使用由Resteck ltd, U.S. 制造的具有30m、0.32mm ID、0.25 μ m的FID检测器Famewax™的GC进行。

[0091] FTIR研究使用由Metler制造的Peact IR 4000进行。

[0092] XRD研究使用如下进行:Bruker AXS的D8advance X-射线衍射仪,范围:1100°<2 θ > 168°。

[0093] CO₂浓度使用由以色列的Emproco ltd制造的气体分析仪测定。

[0094] CO₂吸收测量设置

[0095] 以下实施例中使用的实验设置示意性地示于图2中。使CO₂以1L/分钟的流速流动通过流量计 (22) 进入到通过磁力搅拌器 (23) 连续搅拌的、载有吸收用水溶液的气阱 (24) 中。CO₂来源为商业的100% CO₂或商业的30% (w/w) 在氮气中的CO₂气瓶 (21)。在气阱中CO₂和吸收用溶液之间的接触时间为约0.01秒。离开气阱的气体被输送通过连接至计算机 (26) 的O₂/CO₂分析仪 (25)。

[0096] 初始CO₂浓度通过使用旁路 (27) 测量,通过旁路 (27) CO₂直接流入到该分析仪中,从而测定在时刻0时的CO₂浓度。随后,连接该吸收剂阱,并且测量该阱的出口中的CO₂气体浓

度。吸收产率通过下式计算：

$$[0097] \quad \% \text{吸收} = [\text{CO}_2^{\text{初始}} - \text{CO}_2^{\text{测量}}] / \text{CO}_2^{\text{初始}}$$

[0098] 实施例1

[0099] 通过过氧化氢和氢氧化钠的水溶液的CO₂吸收

[0100] 制备包括水 (30mL)、氢氧化钠 (10克, 0.25mol) 和0.375mol过氧化氢 (11.3mL的30% H₂O₂水溶液) 的吸收用水溶液。通过傅立叶变换红外光谱法 (FTIR) 确认该溶液中的超氧化物形成。图4中描绘的吸收介质的光谱包括归因于O₂⁻分子的在1108cm⁻¹处的峰。

[0101] 使用上述实验设置测量通过该吸收溶液的CO₂吸收。气阱载有该吸收溶液。使该实验持续5分钟, 在此期间定期测量CO₂吸收。

[0102] 为了对比目的, 使用由溶解在30ml水中的0.25mol (10克) 氢氧化钠构成的碱溶液作为吸收溶液, 在相同条件下在不存在过氧化氢的情况下测量CO₂吸收。还使用30mL水和0.25mol (15.27克) MEA作为吸收溶液在相同条件下测试了通过单乙醇胺 (缩写为MEA) 的CO₂吸收。

[0103] 结果以图的方式示于图5中, 图5显示在存在和不存在过氧化氢的情况下相对于时间 (以秒计) 的CO₂吸收 (作为相对于初始CO₂浓度的百分数)。如所显示的, 通过氢氧化钠和过氧化氢的水溶液的CO₂吸收对于约130秒的持续时间达到约100%。与之形成对照, 在不存在过氧化氢的情况下的CO₂吸收达到仅20%的最大值。

[0104] 图6描绘了与氢氧化钠和MEA相比, 通过作为吸收溶液的、氢氧化钠和过氧化氢的水溶液的CO₂转化率。可意识到, 与NaOH和MEA溶液各自的约20%相比, 通过本发明的吸收介质的总CO₂转化率达到超过90%。

[0105] 实施例2

[0106] 在不同温度下通过氢氧化钠和过氧化氢的水溶液的CO₂吸收

[0107] 使用上述实验设置测量通过氢氧化钠和过氧化氢的水溶液的CO₂吸收。气阱载有由水 (30mL)、氢氧化钠 (10克, 0.25mol) 和0.375mol过氧化氢 (11.3mL的30% H₂O₂水溶液) 构成的水溶液。使该实验持续5分钟, 在此期间定期地测量CO₂吸收。

[0108] 以上实验在四个不同温度 (298K、313K、323K和353K) 下在相同条件下进行。

[0109] 图7描绘对于四个温度的每一个, 随时间流逝的CO₂吸收。如所显示的, 遍及整个测试温度范围, CO₂吸收值达到100%。

[0110] 实施例3

[0111] 通过过氧化氢和氢氧化钠或钾的水溶液的CO₂吸收

[0112] 使用上述实验设置测量通过过氧化氢和氢氧化物盐的水溶液的CO₂吸收。实验在室温 (298K) 下进行。气阱载有水 (30mL)、0.375mol过氧化氢 (11.3mL的30% H₂O₂水溶液) 和0.25摩尔所测试的氢氧化物盐。使该实验持续5分钟, 在此期间定期地测量CO₂吸收。

[0113] 结果以图的方式示于图8中, 在图8中, 横坐标表示时间 (秒) 且纵坐标表示CO₂吸收。可意识到, 所测试的两种碱即氢氧化钠和氢氧化钾均是高度有效的, 其中前者略微更好。

[0114] 实施例4

[0115] 氢氧化物浓度对CO₂吸收的影响

[0116] 使用上述实验设置测量通过过氧化氢和氢氧化钠的水溶液的CO₂吸收。使用由水

(30mL)、0.375mol过氧化氢(11.3mL的30% H_2O_2 水溶液)和各种量的氢氧化钠构成的吸收介质进行一组试验。所测试的氢氧化钠浓度为0.625M、1.25M、1.88M、2.5M、5.0M和6.25M。使各实验持续5分钟,在此期间定期地测量 CO_2 吸收。

[0117] 图9说明对于六种氢氧化钠浓度的每一种,随时间流逝的 CO_2 吸收。

[0118] 在0.625M和1.25M的氢氧化钠浓度下的 CO_2 吸收是不令人满意的。在提高氢氧化物浓度时,观察到 CO_2 吸收的急剧增加。在6.25M的氢氧化钠浓度(对应于1.5:1的 H_2O_2 :OH摩尔比率)下的 CO_2 吸收达到100%。

[0119] 实施例5

[0120] 过氧化氢浓度对 CO_2 吸收的影响

[0121] 使用上述实验设置测量通过氢氧化钠和过氧化氢的水溶液的 CO_2 吸收。使用由水(30mL)、氢氧化钠(10克,0.25mol)和各种量的过氧化氢构成的吸收介质进行一组实验。所测试的过氧化氢浓度为9.25M、6.25M和5M。使各实验持续5分钟,在此期间定期地测量 CO_2 吸收。

[0122] 结果示于图10中。在9.25M的过氧化氢浓度(对应于1.5:1的 H_2O_2 :OH摩尔比率)下的 CO_2 吸收值达到100%。较低的过氧化氢浓度导致降低的 CO_2 吸收能力。

[0123] 实施例6

[0124] 氢氧化钠的再生

[0125] 使用上述实验设置测量通过氢氧化钠和过氧化氢的水溶液的 CO_2 吸收。气阱载有1.6mol水(30mL)、0.25mol氢氧化钠(10克)和0.37mol过氧化氢(11.3mL的30% H_2O_2 水溶液)。使该实验持续5分钟,在此期间定期地测量 CO_2 吸收。

[0126] 进行四个相继的 CO_2 吸收循环,其中在各循环之后,向气阱添加氢氧化钙(0.25mol,10克)并且将反应混合物搅拌3分钟以再生氢氧化钠,之后向气阱添加另外的0.37mol过氧化氢(11.3mL的30% H_2O_2 水溶液)。

[0127] 图11描绘对于四种吸收循环的每一种,作为时间(秒)的函数的 CO_2 吸收(相对于初始 CO_2 浓度的百分数),其表明氢氧化钠再生是相当有效的。

[0128] 实施例7

[0129] 通过过氧化氢和氢氧化钠的水溶液在相转移催化剂存在下的四氯化碳矿化

[0130] 下述实验在装备有回流冷凝器和磁力搅拌器的绝热玻璃反应器(100ml)中在环境条件下进行。

[0131] 将4ml CCl_4 (50mmol)、8g氢氧化钠(200mmol)、1.1g Aliquat 336(2.5mmol)、9.3ml 30%过氧化氢(300mmol)和30ml蒸馏水的混合物在一个批次中进料到反应器中。在室温下持续搅拌10分钟。通过所释放二氧化碳的体积分析和测量反应温度而监测反应的进度。将所释放的二氧化碳捕获在含水氢氧化钡涤气器中,以容许沉淀出碳酸钡。将沉淀出的碳酸钡过滤、干燥和称重,以确定总体的质量平衡。在反应完成之后,将水相与有机相分离并且用10ml二氯甲烷洗涤。合并有机相。通过具有FID检测器的GC对该有机溶液测试 CCl_4 的存在;未检测到痕量 CCl_4 。将水相在蒸发器中干燥并且最终的反应固体产物通过X-射线衍射(XRD)分析进行测定,其表明 CCl_4 矿化的反应产物由氯化钠和碳酸钠构成。

[0132] 为了对比目的,使用以下三种对比试剂研究 CCl_4 矿化:

[0133] (i)单独的氢氧化钠[由溶解在30ml水中的0.25mol(10克)氢氧化钠构成的碱溶

液];实验条件如上所述。

[0134] (ii) 单独的过氧化氢[在30ml蒸馏水中的9.3ml的30%过氧化氢(300mmol)];实验条件如上所述。

[0135] (iii) 固体超氧化钾(KO_2)。实验在装备有回流冷凝器和磁力搅拌器的绝热玻璃反应器(100ml)中在环境条件下进行。将4ml CCl_4 (50mmol)和10g超氧化钾(150mmol)的混合物在一个批次中进料到反应器中。持续搅拌1小时。然后将液相与有机相分离并且通过10ml二氯甲烷洗涤。通过具有FID检测器的GC对该有机溶液测试 CCl_4 的存在。

[0136] 根据本发明的实验和三种对比实验的结果以图的方式示于图13中,图13显示了作为矿化剂的函数的 CCl_4 破坏。如所显示的,与通过NaOH、 H_2O_2 和 KO_2 试剂所展现的仅可忽略不计的效力相比,通过氢氧化钠和过氧化氢的水溶液(“本发明试剂”)的 CCl_4 矿化在持续仅10分钟的反应之后达到约100%。

[0137] 实施例8

[0138] 通过过氧化氢和氢氧化钠的水溶液在相转移催化剂下的碘代甲烷矿化

[0139] 该实验在装备有回流冷凝器和磁力搅拌器的绝热玻璃反应器(100ml)中在环境条件下进行。

[0140] 将碘代甲烷(4ml, 50mmol)、氢氧化钠(8g, 200mmol)、Aliquat 336(1.1g, 2.5mmol)、30%过氧化氢(9.3ml, 300mmol)和30ml蒸馏水的混合物在一个批次中进料到反应器中。在室温下持续搅拌10分钟。通过所释放二氧化碳的体积分析和测量反应温度而监测反应的进度。将所释放的二氧化碳捕获在含水氢氧化钡涤气器中,以容许沉淀出碳酸钡。将沉淀出的碳酸钡过滤、干燥和称重,以确定总体的质量平衡。在反应完成之后,将水相与有机相分离并且用10ml二氯甲烷洗涤。合并有机相。通过具有FID检测器的GC对该有机溶液测试 CH_3I 的存在;未检测到痕量 CH_3I 。将水相在蒸发器中干燥并且最终的反应固体产物通过X-射线衍射(XRD)分析进行测定,其表明 CH_3I 矿化的反应产物由碘化钠和碳酸钠构成。

[0141] 为了对比目的,使用以下两种对比试剂研究 CH_3I 矿化:

[0142] (i) 单独的氢氧化钠[由溶解在30ml水中的0.25mol(10克)氢氧化钠构成的碱溶液];实验条件如上所述。

[0143] (ii) 单独的过氧化氢[在30ml蒸馏水中的9.3ml的30%过氧化氢(300mmol)];实验条件如上所述。

[0144] 根据本发明的实验和两个对比实验的结果以图的方式示于图14中,图14显示作为矿化剂的函数的 CH_3I 破坏。如所显示的,与通过NaOH和 H_2O_2 试剂所展现的仅可忽略不计的效力相比,通过氢氧化钠和过氧化氢的水溶液(“本发明试剂”)的碘代甲烷矿化在持续10分钟的反应之后达到约100%。

[0145] 实施例9

[0146] 通过过氧化氢和氢氧化钠的水溶液在各种相转移催化剂存在下的四氯化碳矿化

[0147] 在以下实验组中,研究相转移催化剂的影响。所测试的相转移催化剂为Aliquat 336、CTAB、DDAB和TOAB。实验在装备有回流冷凝器和磁力搅拌器的绝热玻璃反应器(100ml)中在环境条件下进行。

[0148] 将 CCl_4 (4ml, 50mmol)、氢氧化钠(8g, 200mmol)、PTC(1.1g, 2.5mmol)、30%过氧化氢(9.3ml, 300mmol)和30ml蒸馏水的混合物在一个批次中进料到反应器中。在室温下持续

搅拌10分钟。反应混合物如在之前实施例中所阐述的那样处理。

[0149] 为了对比目的,在相同条件下但是在没有任何PTC的情况下测量 CCl_4 矿化。结果以图的方式示于图15中。如所显示的,在不同类型的PTC的存在下, CCl_4 矿化可完成至令人满意的程度,其中Aliqout 336展现出最好的活性。

[0150] 实施例10-14

[0151] 卤代化合物通过过氧化氢和氢氧化钠的水溶液矿化

[0152] 在以下实验组中,通过根据实施例8中描述的程序的本发明方法处理各种卤代污染物。实验的细节和结果列表于表1中。

[0153] 表1

[0154]

实施例	卤代化合物	反应产物	反应转化率(%)	反应时间(分钟)	反应条件: $\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ 的比率
10	CCl_3Br	Na_2CO_3 , NaCl , NaBr , O_2	100	5	1:1.5
11	CHCl_2Br	Na_2CO_3 , NaCl , HBr , O_2	100	5	1:1.5
12	CHI_3	Na_2CO_3 , NaI , HI , O_2	100	5	1:1.5
13	CHBr_3	Na_2CO_3 , NaBr , HBr , O_2	100	5	1:1.5
14	CH_3Cl	Na_2CO_3 , NaCl , O_2	100	5	1:1.5

[0155] 实施例15-23

[0156] 土壤中的卤代有机化合物通过过氧化氢和氢氧化钠的水溶液矿化

[0157] 下述实验在包含60g土壤的绝热玻璃反应器(500ml)中进行。将所测试的卤代有机化合物(0.05-0.3mol)吸入土壤中。准备两个不同的注射器(50ml),一个包含16.6M氢氧化钠溶液,另一个包含22ml的30%过氧化氢溶液(710mmol H_2O_2)。将所述溶液同时注入到土壤中并且使该处理持续十分钟时间。在反应完成之后,将经处理的土壤在布氏漏斗上用100ml二氯甲烷洗涤。分离固体和液体部分。将液相(水相和有机相)在分液漏斗中分离并且合并有机相。通过具有FID检测器的GC对该有机溶液测试卤代有机化合物的存在。实验条件和结果列表于表2中。

[0158] 表2

[0159]

实施例	卤代化合物	反应产物	反应转化率(%)	反应时间(分钟)	反应条件: NaOH:H ₂ O ₂ 的比率
15	CCl ₄	Na ₂ CO ₃ , NaCl, Cl ₂ , O ₂	100	10	1:1.5
16	CCl ₃ Br	Na ₂ CO ₃ , NaCl, NaBr, O ₂	100	10	1:1.5
17	CHCl ₂ Br	Na ₂ CO ₃ , NaCl, NaBr, O ₂	100	10	1:1.5
18	C ₂ H ₃ Cl ₃	Na ₂ CO ₃ , NaCl, O ₂	100	10	1:1.5
19	C ₂ H ₃ Cl ₂ Br	Na ₂ CO ₃ , NaCl, NaBr, O ₂	100	10	1:1.5
20	C ₂ H ₃ ClBr ₂	Na ₂ CO ₃ , NaCl, NaBr, O ₂	100	10	1:1.5
21	C ₂ H ₂ Cl ₂	Na ₂ CO ₃ , NaCl, O ₂	100	10	1:1.5
22	C ₂ HCl ₃	Na ₂ CO ₃ , NaCl, O ₂	100	10	1:1.5
23	C ₂ Cl ₄	Na ₂ CO ₃ , NaCl, O ₂	100	10	1:1.5

[0160] 实施例24

[0161] 通过过氧化氢和氢氧化钠的水溶液在相转移催化剂存在下的氯苯破坏

[0162] 在装备有回流冷凝器和磁力搅拌器的玻璃容器(50ml)中加入氯苯(7.35g ml, 50mmol)、Aliquat 336(0.4g, 1mmol)、30%过氧化氢(6.9ml, 225mmol)、氢氧化钠(6g, 150mmol)和34ml蒸馏水。在室温下持续搅拌10分钟。

[0163] 图16中所示的图展示了反应的进度,其中横坐标表示反应时间且纵坐标表示氯苯转化的程度。转化率通过 $(1-C_A/C_{A0})$ 给出,其中 C_A 为反应物(氯苯)浓度,且 C_{A0} 为初始的反应物(氯苯)浓度。如该图所显示的,在环境条件下反应10分钟之后,氯苯被完全转化(显然转化为更高氧化态)。

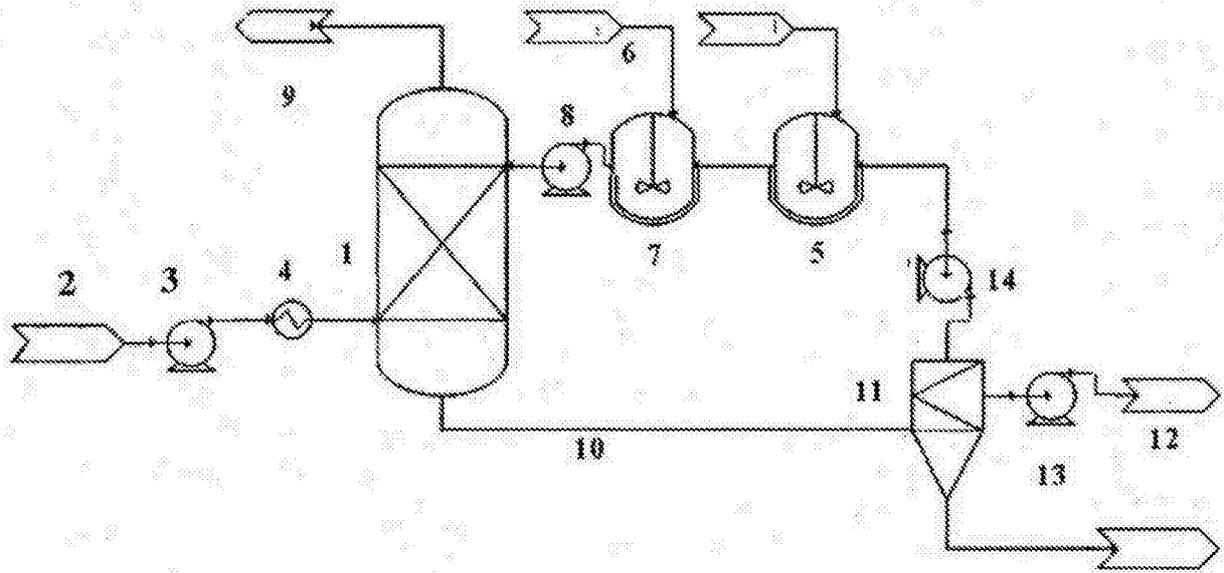


图1

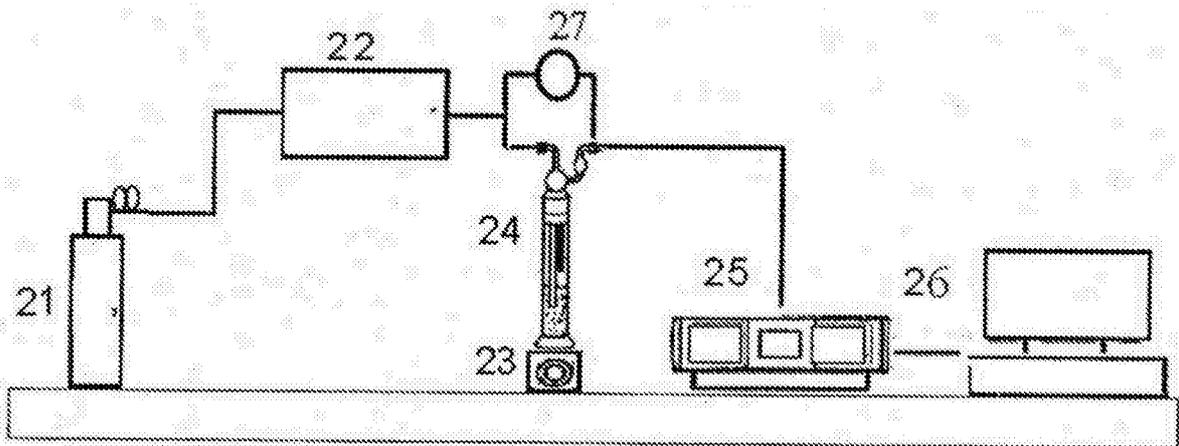


图2

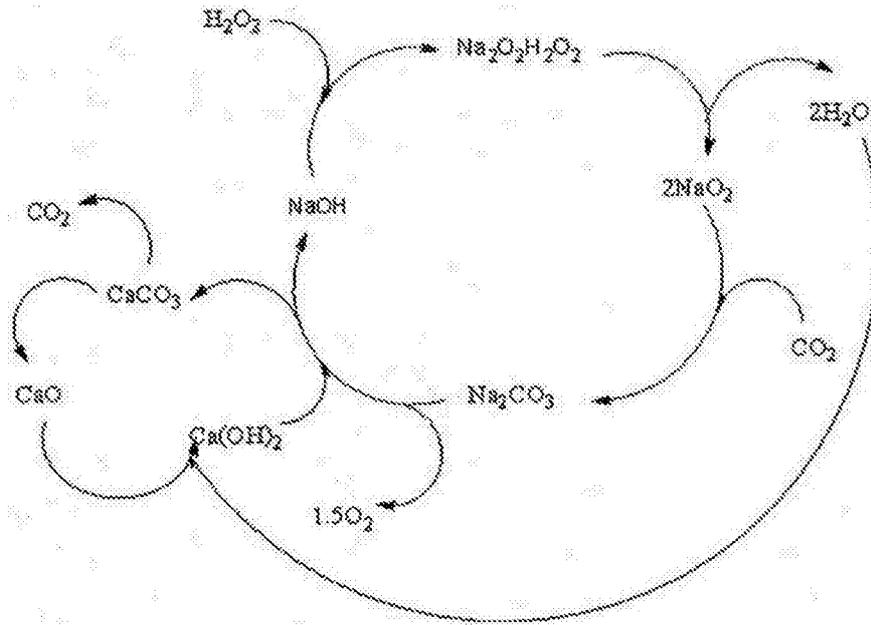


图3

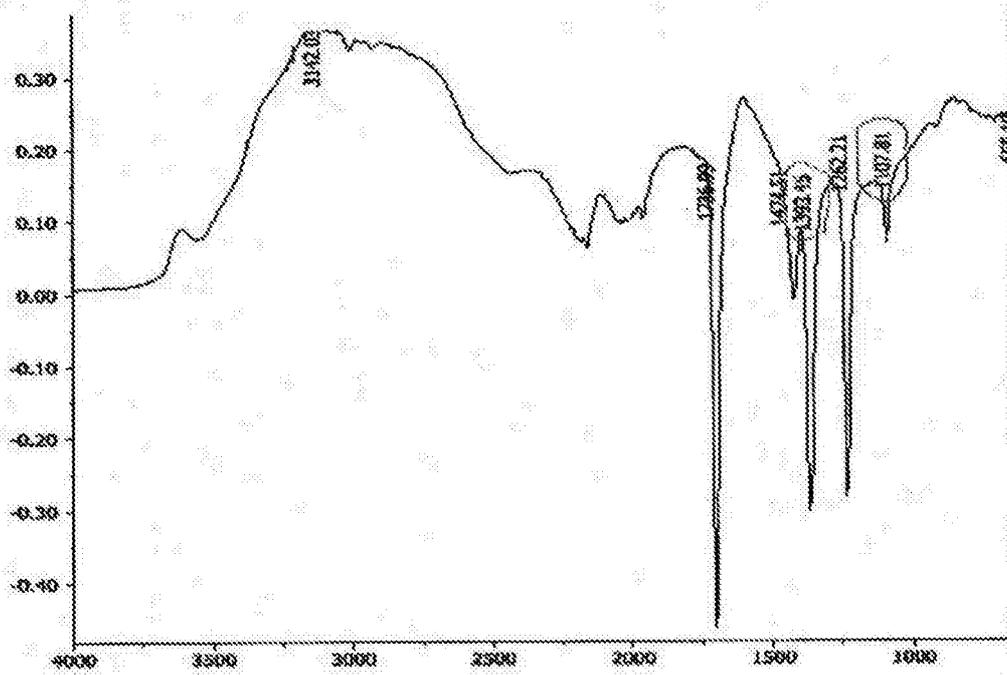


图4

在存在和不存在过氧化氢的情况下的 CO2 除去效率

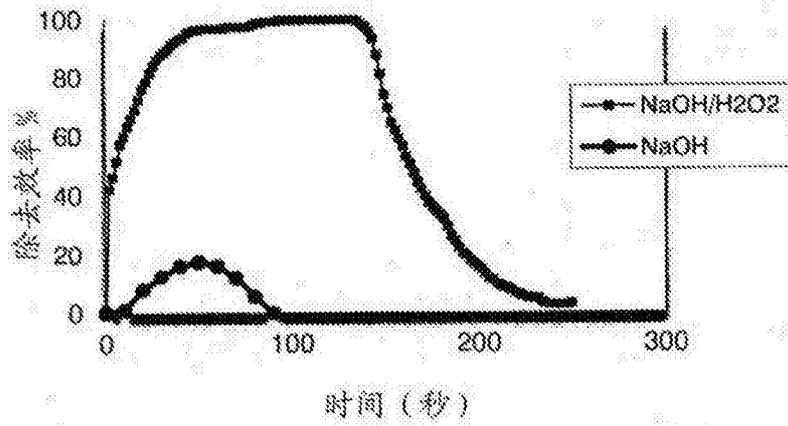


图5

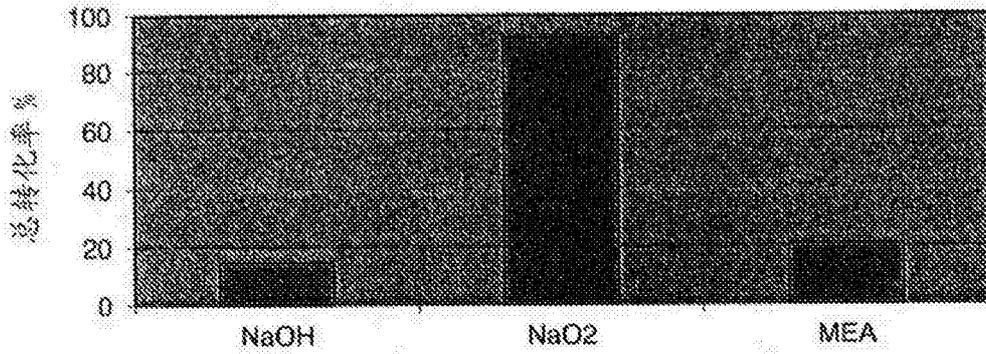


图6

作为温度的函数的 CO2 除去效率

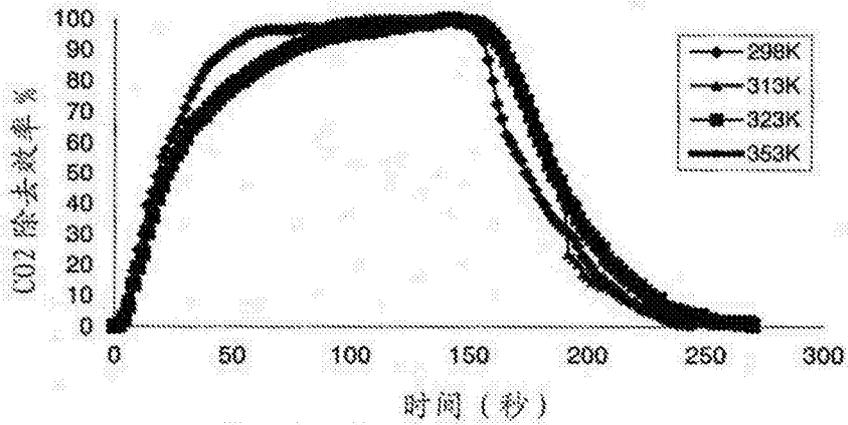


图7

作为氢氧化物盐的函数的CO2 除去效率

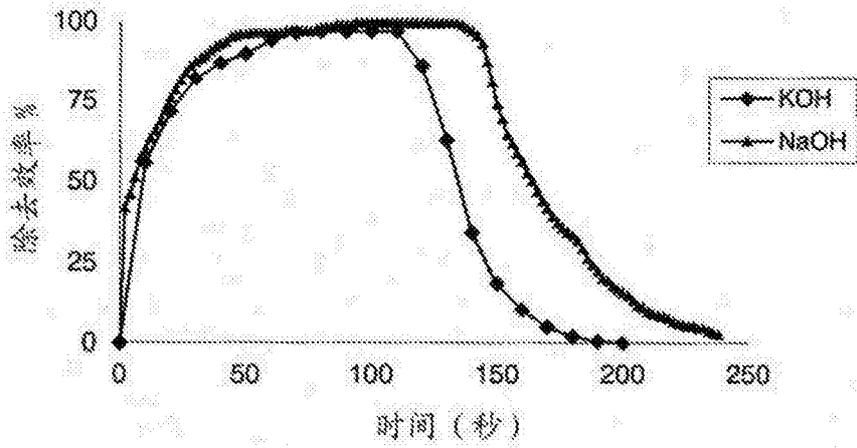


图8

作为氢氧化物浓度的函数的CO2 除去效率

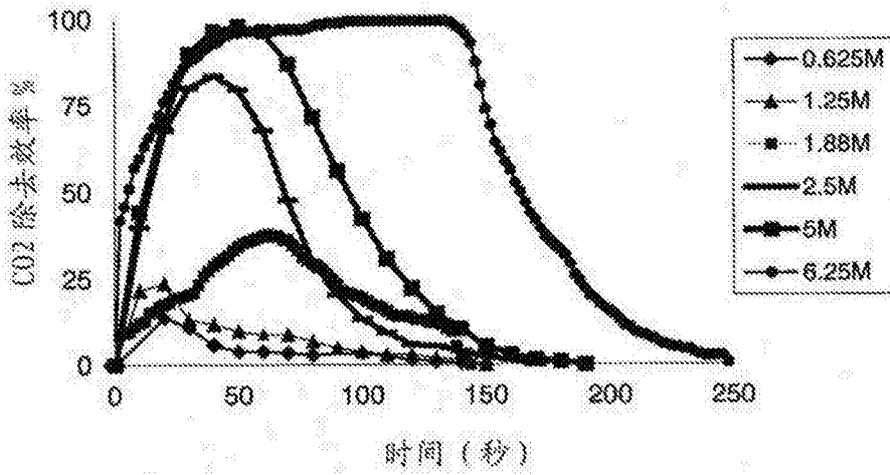


图9

作为添加的过氧化氢的量的函数的 CO2 吸收

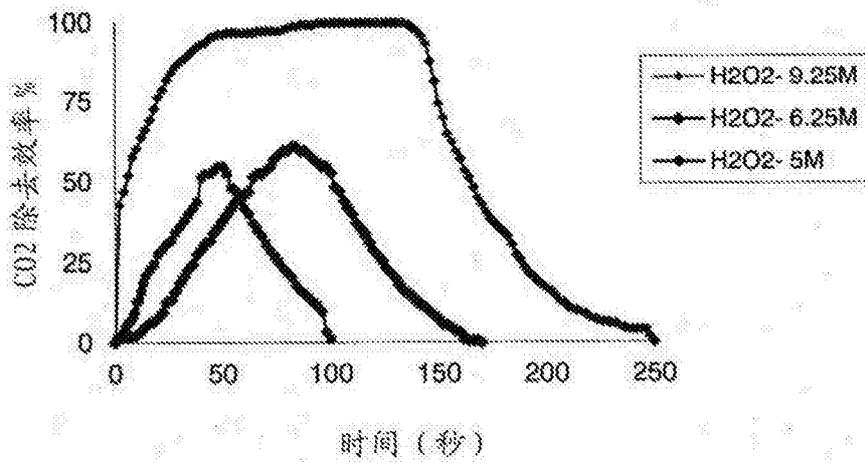


图10

在通过 Ca(OH)2 再循环 NaOH 之后的 CO2 除去效率

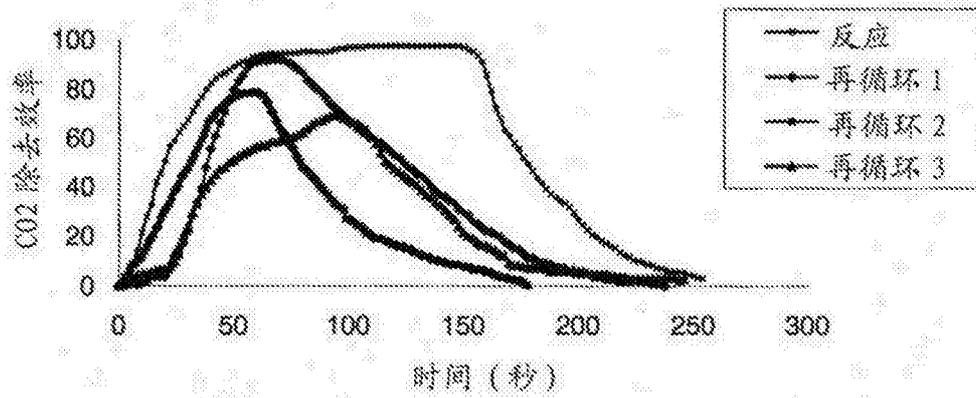


图11

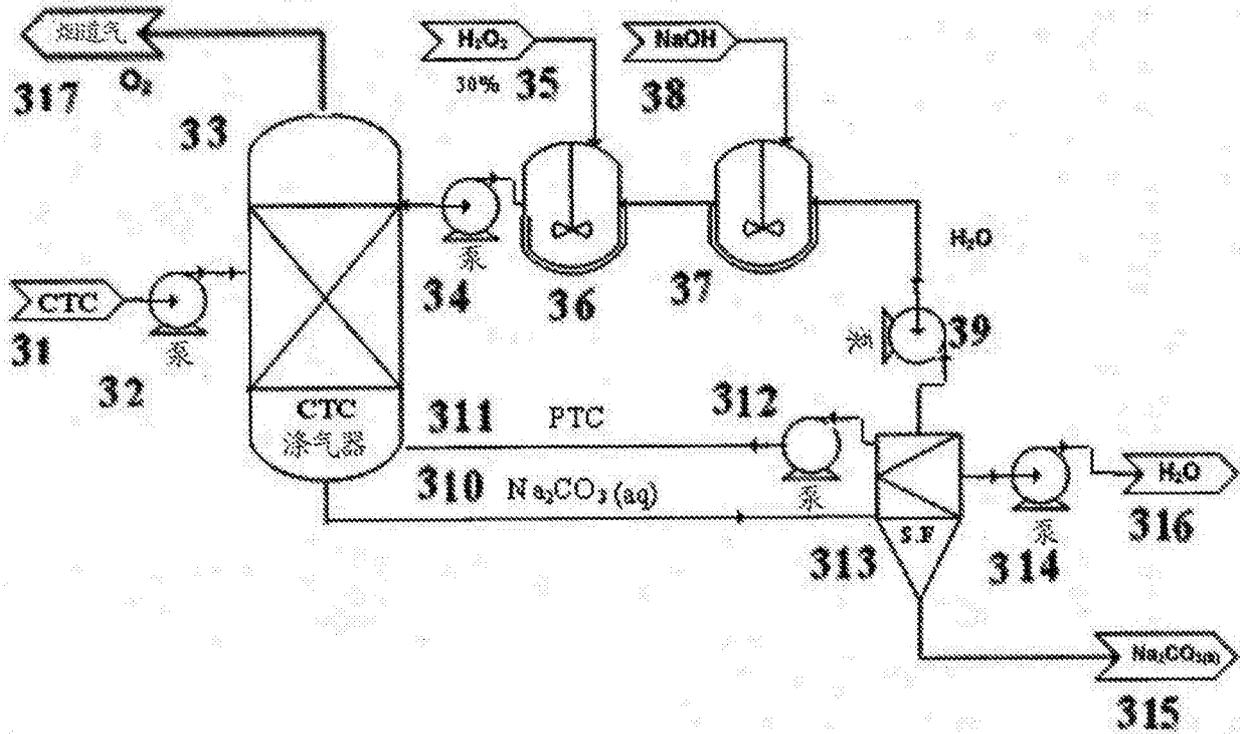


图12

作为矿化剂的函数的 CTC 破坏效率

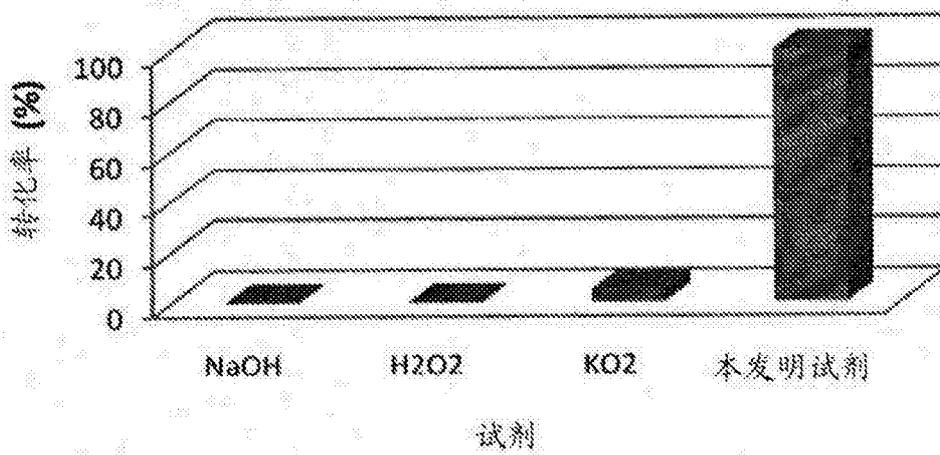


图13

作为矿化剂的函数的 CH3I 破坏效率

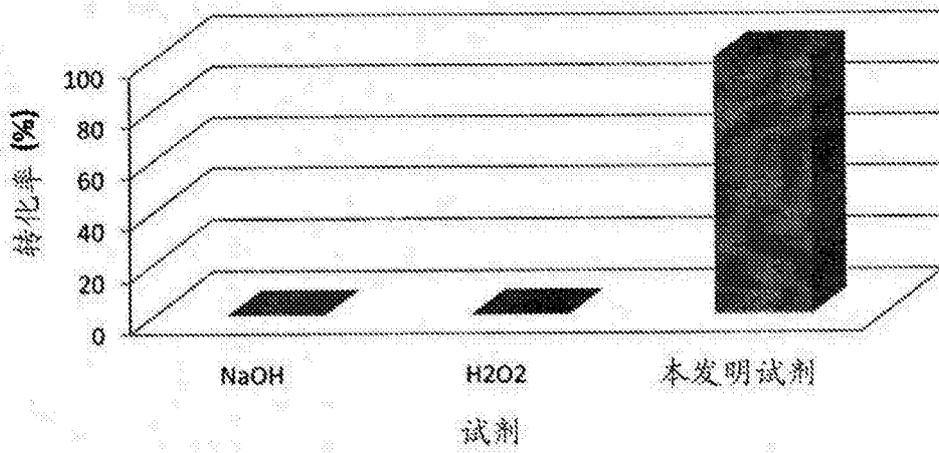


图14

作为 PTC 类型的函数的 CTC 矿化效率

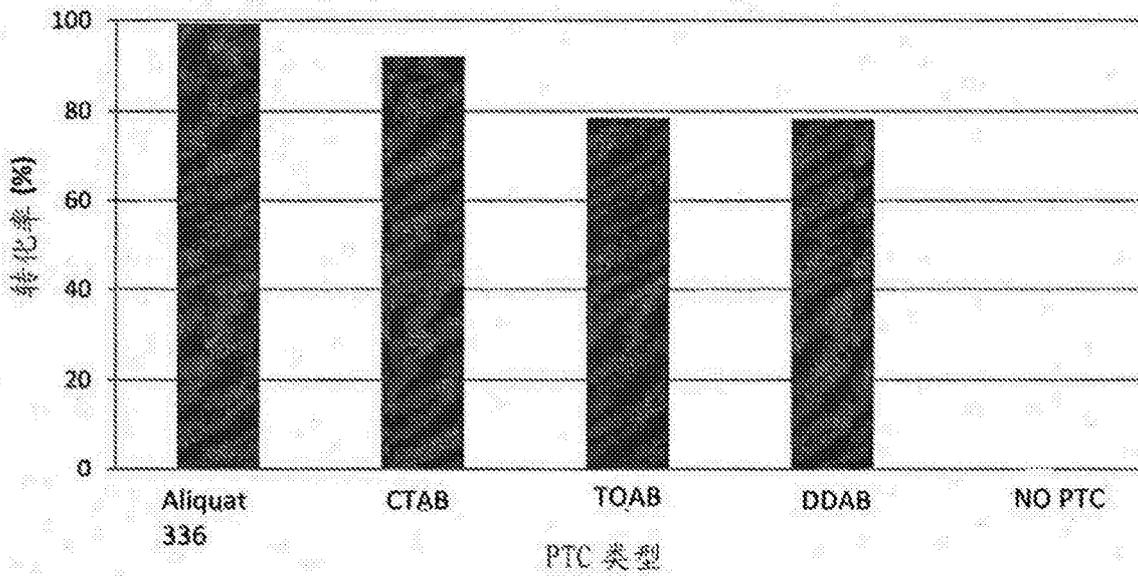


图15

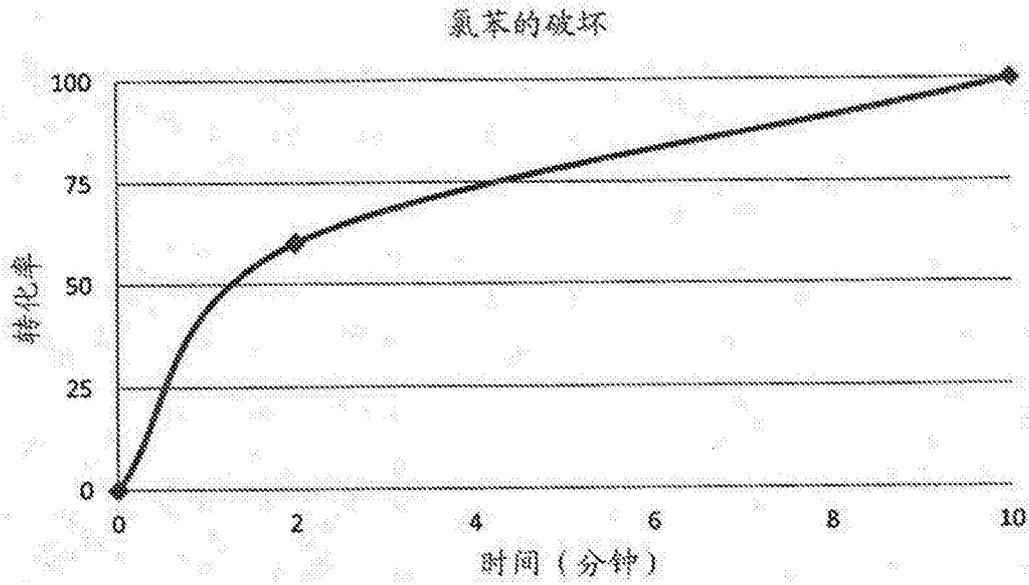


图16