

某些剧毒有机废料在高温至超临界水中的处理实验

李统锦

Brill T. B.

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640) (Dept. of Chem. & Biochem., Univ. of Delaware, Newark, DE 19716, USA)

摘要 为了探索毒害有机废料的处理条件和反应机制, 用二氨基乙二肟, 氨基氰和蜜胺作初始试料, 在温度150—400, 压力100—700 × 10⁵ Pa的条件下进行了水热实验研究. 部分蜜胺实验还添加了H₂O₂. 实验结果表明, 在水热条件下, 尤其在超临界水中, 二氨基乙二肟和氨基氰既可以通过热解作用而聚合成较高分子量的氮杂环混合物, 进而水解转化成CO₂和NH₃, 也可以直接发生水解作用, 生成CO₂和NH₃. 添加氧化剂可以大大提高对高热稳定性的有机废料如蜜胺的处理速度. 水解反应的可能机制是水的亲核加合.

关键词 二氨基乙二肟, 氨基氰, 超临界水, 氮杂环化合物, 热解作用, 水解作用, 有机废料.

Experimental Study on Treatment of Some Violent Toxic Organic Wastes in High Temperature up to Supercritical Water

Li Tongjin

(Guangzhou Institute of Geochem., Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Brill T. B.

(Dept. of Chem. & Biochem., Univ. of Delaware, Newark, DE 19716, USA)

Abstract In order to explore processing conditions and reacting mechanism of priority organic wastes, diaminoglyoxime, cyanamide and melamine which were used as starting materials in this paper were conducted hydrothermal experimental studies under conditions at temperatures of 150—400 and pressures of 100—700 × 10⁵ Pa. H₂O₂ was added in some runs of melamine. Experimental results indicated that under hydrothermal conditions, especially in supercritical water, diaminoglyoxime and cyanamide can be converted into NH₃ and CO₂, either through direct hydrolysis or through pyrolysis. In the second case, they firstly polymerize into a mixture of higher molecular weight cyclic azines before ultimately hydrolysis. Supercritical water can efficiently destroy those organic wastes which contain hazardous or toxic materials and can transform them into nonpoisonous NH₃ and CO₂, etc. To process those hydrothermally stable organic wastes in hydrothermolysis, a few oxidizers can be appropriately added so that priority organic wastes are able to transform more quickly, more completely. Possible mechanism of hydrolysis reaction is nucleophilic addition of water.

Keywords diaminoglyoxime, cyanamide, supercritical water, cyclic azine compound, pyrolysis, hydrolysis, organic waste.

二氨基乙二肟、氨基氰和蜜胺是高科技人工合成物, 是剧毒的、致癌的有机化合物. 关于毒害有机物的来源、迁移、转化和归宿机制等, 国内外已做了一些有意义的研究^[1].

超临界水作为一种化学反应介质, 用于处理或破坏危险的或剧毒的有机物质, 已引起国

际上化学家和工程学家的极大关注^[2,3]. 关于上述3种实验物质的研究工作, 前人仅对它们的纯固相物质进行了快速热分解实验研究^[4—6]. 本研究发展了这些物质的水热实验. 这里报道的

李统锦, 男, 55岁, 研究员
收稿日期: 1997-11-18

主要内容是169次水热处理实验的初步结果。

1 实验

1.1 初始物质和仪器

所有初始物质除了二氨基乙二肼由 Dr. R. L. Willer 提供外^[4], 其余都是分析纯化学试剂, 氨基氰, 双氰胺, 蜜胺, 三聚氰酸二酰胺和三聚氰酸一酰胺为 Aldrich 化学公司产品; 氰尿酸为日本东京化成工业株式会社产品; 30%过氧化氢为 Fisher 化学公司试剂. 红外光谱仪的型号为 Nicolet 20SXB FTIR; GC-MS 的型号为 AutoSpecEQ.

1.2 实验方法

所有实验都是在抗腐蚀性较强的金属钛管状反应器并于流体化沙浴中完成的. 实验前, 管状反应器洗净后用氩气充填以排去空气, 并用聚乙烯薄膜封口待用. 配制溶液用水为加氩气的去离子水, 即去离子水用压缩氩气喷射30—40min 以除去溶解于水中的空气. 根据水蒸汽压表和反应器的有效体积计算所需温压条件下的用水量^[7]. 实验温度150—400 ± 3 °C, 压力100—700 × 10⁵Pa, 实验时, 密封的管状反应器被置于流体化沙浴中恒温. 反应时间根据需要从5min 到120min, 完成实验后, 管状反应器被置于冰水中淬灭5min, 如实验产物有沉淀物或不溶物, 则需抽滤分离溶液和沉淀物, 然后用扫描傅立叶转换红外光谱仪分别测定液相和固相产物(样品+ KBr, 压成圆片)的红处光谱图; 用高分辨率的 GC-MS 联用仪鉴定具有代表性的部分实验产物; 某些实验产物的结晶相用 X-光粉晶衍射法进行测定.

2 实验结果和讨论

2.1 二氨基乙二肼(C₂H₆N₄O₂)

温度150—400 °C, 压力275 × 10⁵Pa, 1mol/L. 实验结果表明, 在150 °C 时, 二氨基乙二肼已发生热分解反应. 当完成实验打开管状反应器时, 有大量气体冲出, 溶液的 pH 约为9.5. 开始时, 实验溶液显淡黄色, 透明, 经放置一段时间后, 即结晶出几颗浅淡黄色的板状晶体. 经 X

光粉晶衍射测定, 证明晶体仍为二氨基乙二肼. 经质谱测定, 150 °C 时的实验产物除了未分解的二氨基乙二肼外, 还有二氨基咪喃(C₂H₄N₄O)和一氨基乙二肼(C₂H₅N₃O₂), 前者系由二氨基乙二肼脱水而成, 后者系由它脱氨基而得.

在200 °C 时, 实验产物的红外吸收谱图中存在吸收波数为2122cm⁻¹和2145cm⁻¹二个弱吸收峰. 它暗示了溶液中可能存在 NH₄[N(CN)₂], 它是双氰胺的同分异构体, 可能是二氨基乙二肼脱羟基的结果, 即 C₂H₆N₄O₂ $\xrightarrow{-20H}$ NH₄[N(CN)₂]. 根据 Stoner 和 Brill 的研究, 二氨基乙二肼和二氨基咪喃的快速热分解气相产物也存在 NH₄[N(CN)₂]^[4]. 它可以象双氰胺那样发生三聚作用, 生成蜜胺及其衍生物氮杂环化合物等. 此外, 红外谱图还显示, 溶液中存在 CO₃²⁻、HCO₃⁻ 和 NH₄⁺ 等物种的吸收带. 这表明, 200 °C 的实验已同时存在2种反应类型: 即二氨基乙二肼的热分解反应和水解反应.

250 °C 的实验进一步证明上述2种反应类型同时存在. 实验产物的质谱测定确证存在二氨基咪喃, 蜜胺(图1)、三聚氰酸二酰胺、三聚氰酸一酰胺, 氰尿酸等, 而红外谱图也显示水溶液尚有 CO₃²⁻、HCO₃⁻ 和 NH₄⁺ 等物质存在.

在375 °C 和400 °C 的超临界水中, 水的氧化作用大大增强, 表现为二氨基乙二肼溶液特有的淡黄色消退了; 用作管状反应器密封部件的纯钛金属垫片(接触流体的那一面)被氧化成金黄色或红紫色, 尤其在400 °C 时最为明显. 在400 °C 时, 实验时间在20min 以下, 钛垫片被氧化成金黄色; 实验时间超过1h, 钛垫片被氧化成红紫色. 400 °C 的实验样液无色透明, 打开反应器密封后有大量刺激性气体冲出, 溶液的 pH 约为8.5, 其红外谱图如图2. 二氨基乙二肼已全部反应并转化成 CO₂和 NH₃了.

2.2 氨基氰(H₂N₂CN)和蜜胺[C₃N₃(NH₂)₃]

蜜胺是二氨基乙二肼、二氨基咪喃和氨基氰等初始物质自身反应衍生物中最关键的中间体; 它的热稳定性比较高, 抵抗高温水或超临界水的破坏能力较强, 不溶于水, 作为废料处理对

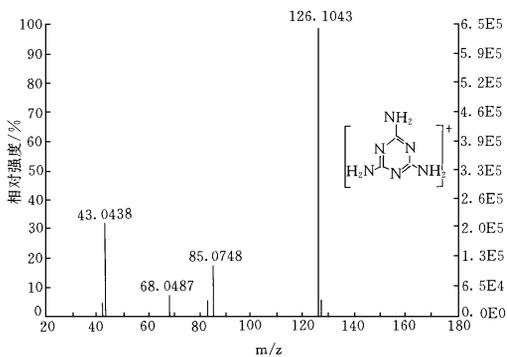


图1 1mol二氨基乙二脞在250 (10min) 水热反应产物中
密胺的EI+ Magnet 质谱

象具有一定代表性。

在室温下,氨基氰易溶于水,可配制成1mol的溶液供实验用, pH=6.0。

氨基氰的实验是在温度150—400, 压力 275×10^5 Pa的条件下完成的。而蜜胺则在温度150—400, 压力 300×10^5 Pa的条件下完成。其中,在300 时为了考察压力对反应进程和产物的影响,曾进行了压力100— 700×10^5 Pa的实验

研究。此外,为了考察增加氧化剂对破坏危险或有毒废料反应速度和效果的影响,也曾进行了蜜胺+ 9.5% H_2O_2 的实验研究。

实验结果表明,氨基氰在150 的水溶液中是不稳定的,溶液的 pH 值随实验时间的加长而逐渐增大,即由5min 的6.5增大到120min 的8.5,当实验时间加长到120min 时,实验溶液开始出现胶体沉淀。

200 是氨基氰自聚合转化成双氰胺等衍生物的高峰期,自实验时间超过10min 之后,大量白色沉淀出现。从沉淀物的红外谱图可以看出,实验时间在10min 时,沉淀物的优势产物是双氰胺(图3),此后,随着反应时间加长,双氰胺又转化成其它衍生物,例如经质谱确证,沉淀物中存在有双氨基氰基甲醛($C_2H_5N_3O$)、苯酚、蜜胺和其它氮杂环化合物等。

在250 时,当实验时间为30min 时,氨基氰的实验产物尚有少量白色沉淀和气体;当实验时间延长到60min 时,实验产物已不出现沉淀,仅有气体,溶液无色透明。与二氨基乙二脞和氨基氰实验成为鲜明对照的是,蜜胺面对高温水直至超临界水,显示相当高的抗破坏能力,如在实验条件下,要使加进反应器内1mol 的固相蜜胺完全溶解,所需温度和相应时间是: 300, 60min; 350, 15min; 375, 10min; 400, 7.5min。实验中加进氧化剂,如过氧化氢,则情况大为改观。在250 的实验中,在保持其它条件相同的情况下,仅增加9.5% H_2O_2 ,结果只要20min 的实验时间就将全部蜜胺转化成 CO_2 和 NH_3 (图4)。

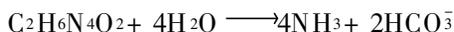
增加压力,对实验产物的分配强度有较大的影响。例如由下面溶液反应的化学平衡可以看出:



当增加压力时,平衡由右向左移动,溶液中的 NH_4^+ 和 CO_3^{2-} 占优势。这个分析和本实验结果相符(图5)。

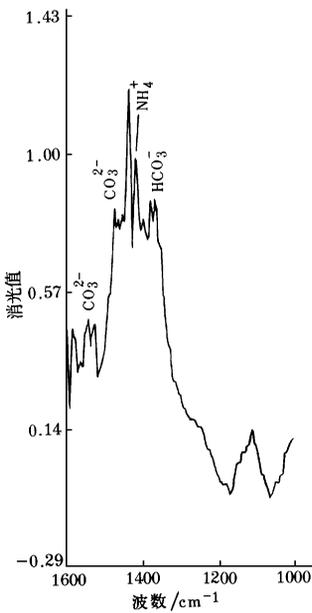
这个反应方程实际上控制了反应产物的 CO_2 - CO_3^{2-} - HCO_3^- 和 NH_4^+ - NH_3 的平衡转化。

根据实验结果推断,二氨基乙二脞除了部分热解产生 $NH_4[N(CN)_2]$,进而聚合成蜜胺参加氮杂环化合物的水解反应而使二氨基乙二脞破坏外,在热液条件下还可以由二氨基乙二脞直接水解而破坏,其反应式如下:



同样,氨基氰也可以直接参与水解作用而生成尿素,尿素再进一步水解而生成 NH_3 和

图2 1mol二氨基乙二脞在400 (30min) 水热反应流体的红外吸收光谱



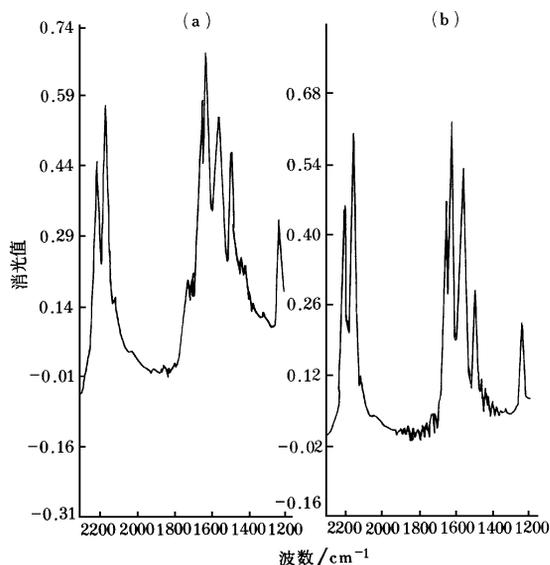
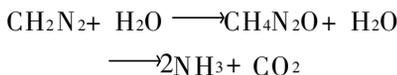


图3 1mol 氨基氰在200 (10min) 水热反应沉淀物的

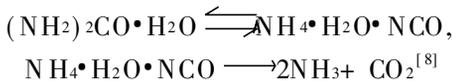
红外吸收光谱与纯双氰胺的红外吸收光谱比较

(样品+ KBr 圆片)(a)实验产物 (b)纯双氰胺

CO₂, 因为尿素和氨基氰在化学计量上的差别只是一个水分子, 即:



这个推断得到 Kieck 等人工作的佐证: 新近, 他们在177—302 观察到水合尿素异构化成 NH₄OCN, 然后水解成 NH₃和 CO₂, 即:



总之, 水解反应可能是多途径的.

关于二氨基乙二脒、氨基氰和氮杂环化合物经水解转化成 NH₃和 CO₂的可能机制, 根据实验结果, 认为可能是水分子的亲核加合造成的, 即水分子中的氧原子对链中或环中碳原子的极化作用和水分子中的氢原子对链

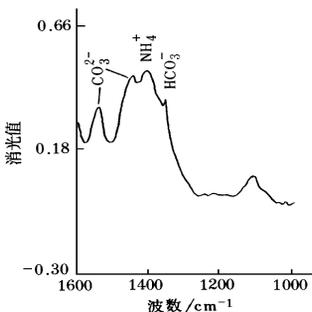


图4 1mol 蜜胺+ 9.5% H₂O₂在250 (20min) 水热反应溶液的红外吸收光谱

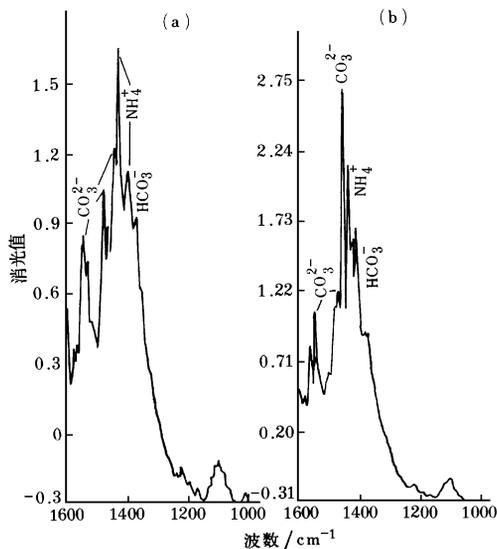


图5 压力对实验产物影响的红外吸收光谱比较

(a) 300, 100 × 10⁵Pa (20min) (b) 300, 700 × 10⁵Pa (20min)

中或环中氮原子的键合作用. 由于氧的电负性大于氮, 故当碳原子受到氧原子的极化作用时, 容易使 C—N, C=N, C—N 键断裂, 从而产生亲核加合, 最终生存 NH₃和 CO₂.

3 结论

(1) 在水热环境, 尤其在超临界水中, 二氨基乙二脒和氨基氰既可以通过热解作用, 聚合成较高分子量的氮杂环混合物, 进而水解转化成水合 NH₃和 CO₂, 也可以直接发生水解作用, 生成水合 NH₃和 CO₂.

(2) 超临界水可以有效地破坏那些含有危险的或剧毒的有机废料, 使之生成无毒无害的水、二氧化碳、氨和无机盐等.

(3) 对热稳定性较高的有机废料的处理, 可以适度加进一些氧化剂, 使危险的或有机的有机废料转化更快速更完全.

(4) 水解反应的可能机制是水的亲核加合. 在水热作用下, 分子间键的断裂和重新结合, 可能首先发生于不饱和键位置上.

致谢 对香港王宽诚教育基金会对本研究工作给予的资助和 Gordon 博士所做的高分辨率质谱分析, 谨表谢意. (下转第51页)

有限,仅考虑了纳污海域流速、流向的时间序列,建议在以后的分析中,同时考虑污水中污染物浓度随时间的变化序列和纳污海域其它参数随时间的变化序列,以更加准确地得到排放入纳污海域中的污染物随时间的变化序列。

采用时域法进行计算得到结果后,其评价标准也应是按概率思想确定的混合区边沿的规定超标概率频率值和侵袭频率值,建议在規定某处污水海洋处置工程的超标混合区面积时,也应同时规定超标混合区面积边沿处的超标频率值和侵袭频率值。

参 考 文 献

- 1 清华大学环境工程系. 废水排海工程规划与设计. 北京: 清华大学出版社, 1987: 1- 4
- 2 黄河宁. 污水排海工程导论. 大连: 大连理工大学出版社, 1990: 1- 5
- 3 张永良, 李玉梁. 排污混合区分析计算指南. 北京: 海洋出版社, 1993: 1- 4
- 4 余常昭. 环境流体力学导论. 北京: 清华大学出版社, 1985: 10- 15
- 5 杨位钦, 顾岚. 时间序列分析与动态数据建模. 北京: 北京理工大学出版社, 1988: 2- 10
- 6 Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency. Dilution Models for Effluent Discharges (Third Edition). Washington DC: 1994: 65 - 95
- 7 Philip J W Roberts. Hydraulic Model Study for Boston Outfall. ASCE. Journal of Hydraulic Engineering, 1993, **119**(9): 219- 227
- 8 Jone R Proni, Hening Huang. Initial Dilution of Southeast Florida Ocean Outfalls. ASCE. Journal of Hydraulic Engineering, 1994, **120**(12): 408- 412
- 9 Hening Huang and Fajun Wang. Estimation of Visitation Frequency of Sea Outfall Plumes. Marine Pollution Bulletin, 1993, **26**(9): 507- 511
- 10 Joseph H W Lee and Albert Koenig. Probabilistic approach to initial dilution of ocean outfalls Discussion. Department of Civil & Structural Engineering, University of Hong Kong, 1996: 12- 26
- 11 Hening Huang et al. Probabilistic approach to initial dilution of ocean outfalls. water Environ. Res., 1994, **66**(3): 787- 793
- 12 Hening Huang et al. Probabilistic analysis of ocean outfall mixing zones. Journal of Environmental Engineering, 1996, **122**(5): 112- 131

(上接第46页)

参 考 文 献

- 1 傅家谟, 盛国英. 环境有机地球化学初探. 地学前缘, 1996, **3**(1—2): 127—132
- 2 Shaw R W, Brill T B, Clifford A A et al. Supercritical water, A medium for chemistry, C & EN, 1991, **23**(12): 26_39
- 3 Helling R K and Tester J W. Oxidation of simple compounds and mixtures in supercritical water: Carbon monoxide, ammonia, and ethanol. Environmental Science & Technology, 1988, **22**: 1319_ 1324
- 4 Stoner Jr C E and Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 46: The formation of melamine like cyclic azines as a mechanism for ballistic modification of composite propellants by DCD, DAG, and DAF. Combustion and Flame, 1991, **83**: 302_ 308
- 5 Williams G R, Palopoli S F and Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 65: Conversion of insensitive explosives (NTO, ANTA) and related compounds to polymeric melon-like cyclic azine burn-rate suppressants. Combustion and Flame, 1994, **98**: 197_ 204
- 6 Stoner Jr C E, Haggerty B S et al. Thermal decomposition of energetic materials. 55: Metal complexes of Diaminoglyoxime as potential burn rate modifiers in composite propellants. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1992, **17**: 82_89
- 7 Grigull U, Staub J, Schiebener P. Steam Tables in SI-Units (3rd ed). New York: Springer-Verlag, 1990: 57
- 8 Kieke M L, Schoppelrei J W and Brill T B. Spectroscopy of hydrothermal reaction I: The CO₂-H₂O system and kinetics of urea decomposition in an FTIR spectroscopy flow reactor cell operable to 725 K and 335bar. J. Phys. Chem., 1996, **100**: 7463