



用螯合作用从浓缩卤水中回收金属盐

一、绪言:

从海水、微咸水或大城市地区的废水中回收淡水,无论使用哪一种引人注目的回收系统,都将产出高浓度的无机盐流出液。用这些方法回收淡水而形成的流出液中盐浓度的实际范围,约为海水中的3倍。靠近海洋的回收工厂要处理这样的浓缩卤水是不会成为严重问题的。然而,在内陆地区,要从处理微咸水或废水的工厂排出这些浓缩卤水是比较困难的,如果把这些浓缩卤水排入淡水河流或湖泊中,将会造成严重问题,因为这会有害于淡水中的生物和污染土壤。因此,这个研究的目的是提出一种经济可行的方法,以处理内陆地区的浓缩卤水。从浓缩卤水中选择性地除去盐的金属螯合剂的合成,发展和实验是本文的主要内容。

选用螯合方法是由于:(1)它能回收无水状态的金属盐;(2)它具有选择性分离特殊金属离子(有工业价值)的性能,如果回收的金属离子纯度相当高,还会有助于淡化成本的降低。

这份报告不仅对从咸水中成功地分离和析出四种主要离子(钠、钾、钙、镁)的研究作了全面地叙述,而且对螯合法的技术经济作了估价,并对此工作更有希望的某些方面的未来发展,也作了推荐。

二、目的:

本文的目的是:确定和评价一种从流出

液卤水中除去盐,并接着用选择的螯合作用回收有价值的阳离子盐的方法。所研究的特殊方法包括:(1)将卤水通过阴、阳离子交换树脂以除去所有的盐;(2)阴离子交换树脂的热再生;(3)用螯合剂再生阳离子交换树脂选择性地除去这些阳离子;(4)酸化螯合剂以回收阳离子盐。本研究和最终报告是有关本法的(3)和(4)步,但局限于钠、钾、钙、镁回收的最好方法和最佳条件的确定。

三、摘要和讨论:

(一)证实了用螯合溶液再生阳离子交换树脂以选择性地方式分离钾、钠、镁、钙的可能性。

(二)用选择好的配位基的甲醇溶液分步再生负荷着钠、钾、镁、钙离子(其比例与海水中的相同)的Amberlite CG-50型树脂。用2-乙酰-环己酮萃取树脂生成一种钾和钠螯合物的混合物,其中钾的含量已经富集到约为树脂中比例的七倍,然后将不含钾、镁、钙的钠离子用甲醇乙酰丙酮溶液从树脂上除去。已成功地用柠檬酸甲醇溶液分离镁和钙。

(三)用酸化螯合溶液回收金属盐是取决于金属螯合物的浓度;需要进一步研究以提高离子交换再生的速度,这对达到有效的回收水平是必要的。用更有希望的选择好的配位基所作的具有修正性的实验表明:对特定离子选择性的重要改进以及提高再生速度是能够获得成功的。

(四)如果将含有溶解的固体盐总量为

2000 ppm 的咸水脱盐,就可以用以现有工艺为基础的设计,对结合有选择螯合再生法的离子交换脱盐工序进行经济估算。在作估算时,必须对本试验程序没有提到的有关范围作出许多假设。承认这些假设的同时,这种估算还应提出以下方面:

1.假如没有化学损失,螯合法再生的利润为 0.54 美元/1000 加仑。

2.假如溶剂的损失为 0.5%,则螯合再生法无需费用。

(五)研究过程中的以下发现,使本法大为引人注目。

1.用水泡胀的树脂,再生速度最高,对较有效的螯合剂的选择性没有任何有害的影响,这就不需要在再生前将树脂进行干燥。

2.从选择性观点和再生速度来看甲酯(成本最低廉的溶剂)是目前最有效的溶剂。

3.螯合剂有效地从离子交换树脂上除去单价离子而不除去多价离子。除去多价离子需要使用酸强度较高和具有不止一个基本结合位(primary bonding site)的配位基。

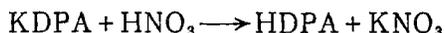
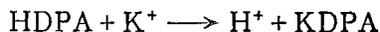
4.用无水 HCl 将金属盐以结晶产品形式从螯合剂甲醇溶液中沉淀出来,用倾析或过滤法都能容易地将其分离。

四、技术背景:

(一)配位基和螯合剂:

耶鲁大学,已进行过使用过螯合剂从浓缩卤水溶液中回收钾的研究⁽¹⁾。所研究的方法,首先是由挪威工作者于 1940 年^(2,3)提出

的,它是建立在用六硝基二苯胺(二苦胺或 HDPA)沉淀钾的基础上的。这种螯合剂不溶于酸性水溶液,而溶于碱性水溶液。本法是根据海水中其他金属离子溶于碱性水溶液,而二苦胺钾的络合物却不溶的特点,而选择地分离钾。用一种强无机酸处理钾络合物,就能回收螯合剂。因此,本法可用下面两个反应来表示:

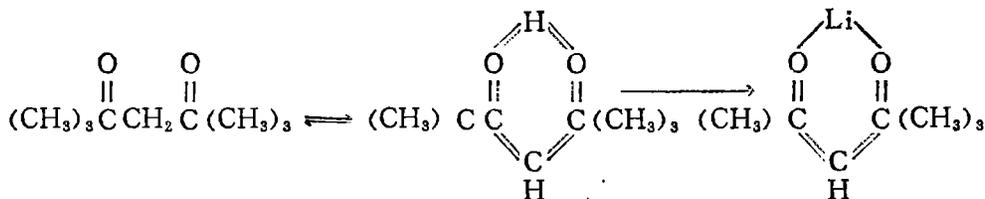


只要使螯合剂的损失保持到最小,本法是经济可行的。

用一种螯合剂/乙醚溶液的溶剂萃取,就可将其他碱金属离子从水溶液中选择性地除去,Guter 和 Hammond 曾报导过,用一种有位阻(a sterically hindered)的螯合剂乙醚溶液〔二甲基乙酰甲烷(DPM)〕⁽⁴⁾从含锂、钠、钾离子的碱性水溶液中接近定量地和选择性地萃取锂。

DPM 的锂络合物在水中生成一种胶凝沉淀,它能容易地用二乙基醚萃取。在苯、石油醚、丁基醚、四氯化碳和氯仿中的 DPM 溶液,不能从碱性溶液中萃取锂螯合物。已制备出各种各样的含有多种受阻部份的配位基的金属螯合物。^(2,3)

二甲基乙酰甲烷对锂的独特选择性之所以超过了钠和钾,至少包括两种因素:(1)各种金属离子的不同半径(锂,最小为 0.60 Å);(2)螯合分子的对称。

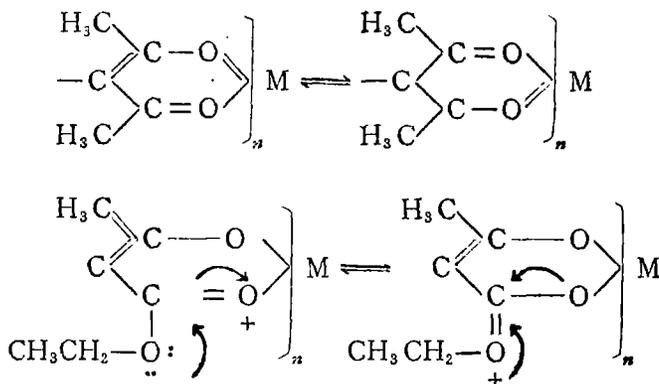


在选择 β-二酮用于选择性再生时,第二个因素变得更为重要。由于众所周知乙酰丙酮(HAA)在金属离子溶液中(已知有铁、

钠、钴、铬等等)不表现出选择性,因此,二甲基乙酰甲烷的选择性,消除 DPM 和 HAA 结构的不同。

羧基碳原子上的取代可能从两方面中之一影响螯合倾向：(1)它可能影响给予体基团 (donor groups) 的酸度或可能干涉或加强螯合环的共振现象；或(2)在配位基上添加基团 (利用纯粹的阻位效应) 也许可以防

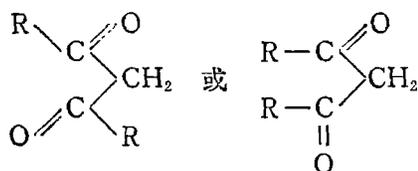
止配位离子或分子在最有利于螯合作用⁽⁶⁾的中心金属周围带有定向作用。例如，用羟乙基团代替甲基团，由于防碍了羧基团充分地参加螯合环的共振，从而降低了螯合物的稳定性。



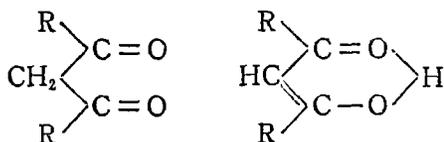
M = 金属

n = 金属上的电荷

Hammond⁽⁷⁾ 指出：烯醇含量的变化可以归因于位阻效应。乙酰丙酮可以以两种转动的异构酮形式存在。



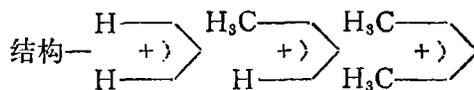
在 DPM 中这两种形式都会被变形。由于庞大的特丁基团 (t-butyl) 使转动受到限制，因而生成能稳定体系的高度烯醇化作用。这种由庞大的“R”基团



R = 特丁基

引起的变形会显得很重要，如 Von Schleyer⁽⁸⁾曾在类似的体系中所指出的一样。可以看到，当“R”基变得越大，位阻干扰将迅速地

增大转动



应变能

(大卡/克分子) -0 1.6 7.6

量的限制。在有 DPM 的情况下，大“R”基团将使氧原子紧紧地保持在一起，这就给大的金属离子去占据氧原子之间的空间造成了困难。因此，任何有助于烯醇基团共平面 (coplanarity) 的结构都应增加烯醇的稳定性和提高烯醇化程度。

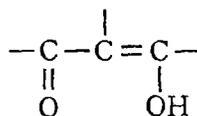
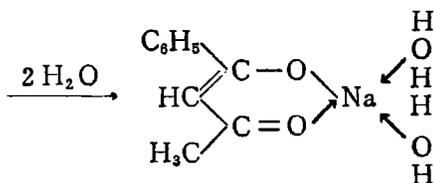
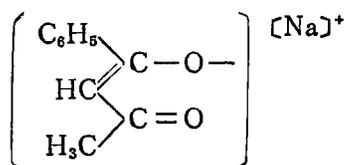
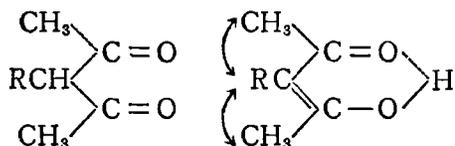


表1 取代效应

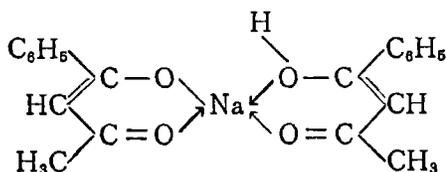
化合物 ⁽⁹⁾	% 烯醇
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CCH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	80
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}(\text{CCH}_3) \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	33

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CCH}_2\text{CCH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	99
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{CCCH}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	99 ⁺

从表 1 可以看出：在羧基碳上的取代促进了烯醇的生成，而在乙酰丙酮三个位置上的取代则减少了烯醇量⁽⁷⁾。



调节碱金属螯合物合成的化学计量，也能够得到全部的配位和防护的形成，这样，过量的二酮能在碳氢化合物介质⁽¹¹⁾中用作提供溶解度的配位剂。



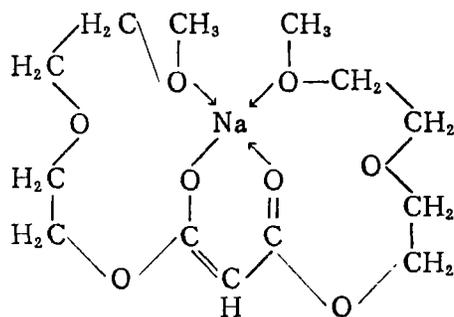
D. O. Deprez 在 Ethyl Corporation 所进行的研究表明：可溶于碳氢化合物的、水解性稳定的碱金属螯合物，可以用提供附加的内部配位基团⁽¹²⁾的配位基制备。这些螯合物不能用乙醇盐酸滴定法来分析其中碱金属的含量，而需要湿灰化 (Wet-ashing) 来释出碱金属。螯合物是在稀甲苯溶液中，用碱金属与丙二酸的甲基卡必醇酯反应而制备的。分子的式型表明：下示的假定结构把碱金属离子完全包在里面。

在烯醇式中，取代基“R”基团之间发生最大干涉，因此，烯醇量就减少。

这些与氧—氧间隔有关的位阻因素，对于形成金属螯合物的选择性是重要的。

所生成的螯合物的溶解度也是一个重要因素。

对于防护碱金属螯合物的有机溶解度的重要性首先是由 Sigdwick 提出的。他指出：当提供碱金属离子的全部配位时，在溶剂苯或甲苯中获得了溶解度⁽¹⁰⁾。例如：在严格的无水条件下所制备的苯酰丙酮的钠螯合物，是一种不溶于甲苯或苯的类似盐的化合物。用96%的乙醇处理这种盐，就生成既溶于苯，又溶于甲苯的二水合物。



只有采用合成各种各样所需的β-二酮的技术时，取代类型的变化性才受到限制。一个系统的变化要导致各别分离各种有关金属离子(K⁺、Na⁺、Mg⁺、Ca⁺)的能力，这样，高速度的选择再生才会成为可能。

(二) 脱盐概念：

运用螯合法处理浓缩卤水回收干盐，比其他方法（例如蒸发法）具有许多特有的优点。用螯合法分离盐，可以不必进一步浓缩卤水溶液。因此不需要输入大量的能来蒸发

水分。螯合法是一种选择性高的方法，因此具有工业价值的金属离子能够以相当纯的形式分离出来，而且这些盐的出售至少可以支付一部分卤水处理费用。非选择性的螯合作用可以用于回收剩下的、经济价值较小的金属离子。

使用以离子交换树脂和单体的 (monomeric) 螯合剂相结合的方法，比只使用一种类型螯合剂直接从卤水中萃取优越。基于从卤水中沉淀出不溶于水的螯合物的方法中，其经济上的适用性，要求水溶性配位基不损失，如果损失，不要造成水污染的问题 (从毒性的角度看)。使用不溶于水而溶于有机溶剂的螯合物的溶剂萃取法，也需作类似上述的考虑，昂贵螯合剂的损失或溶剂的分配系数不优越，就会降低本法的经济效果。水流出液的溶剂和螯合物的污染会造成毒性问题。要达到一个有利的分配系数的要求，就会限制溶剂和配位基的选择性而且不利于工业生产。

运用二重 (dual) 体系就能克服这些缺点。由于单体螯合剂和溶剂只用于再生阶段，因此溶剂和配位基就不与水流出液接触，

这样就会杜绝因水萃取而造成的损失和伴随的毒性问题。而且，不会由于水中的溶解度而影响最有效的溶剂和配位基的选择性。因此，应用选择性螯合配位基就能使具有工业价值的金属盐的选择分离获得成功。

五、技术讨论：

本文中所作的研究明确地表明：用有机溶液中的选择性螯合剂再生负荷有钾、钠、钙、镁阳离子混合物的离子交换树脂以离析多种的阳离子是可能的。在一个典型处理中，这四种离子分离的完全程度如图 1 所示。

用甲醇溶液中的选择性螯合剂溶液，逐步再生负荷有钠、钾、镁、钙离子的 (类似于咸水中的比例) Amberlite CG-50 型树脂 (一种聚甲基丙烯酸型树脂)。用 2-乙酰环己酮萃取生成一种钾、钠螯合混合物，其中，钾的含量已被富集到约为树脂中比例的 7 倍。然后，用甲醇中的乙酰丙酮溶液从树脂上将不含钾、镁、钙的钠离子除去。用甲醇中的柠檬酸溶液可获得镁、钙的分

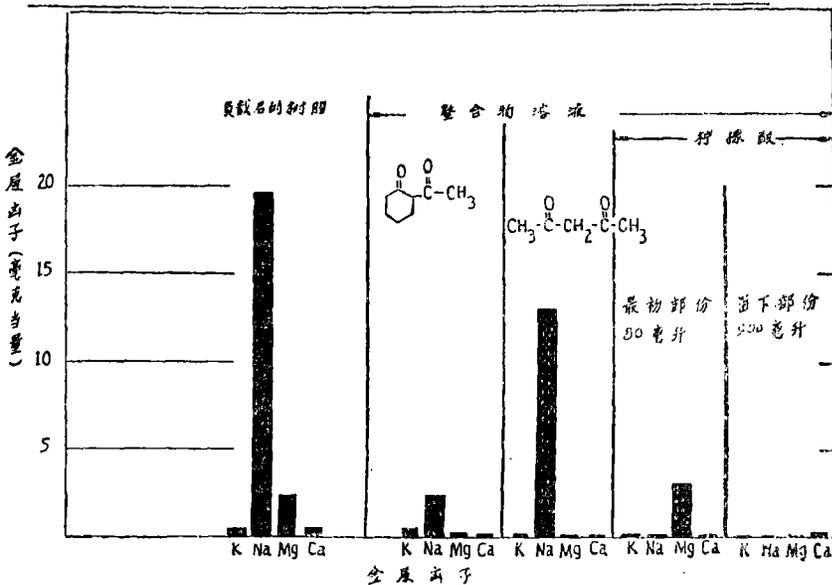


图 1 以甲醇溶液中的选用螯合剂从 Amberlite CG-50 树脂上连续分离金属离子

离。

后来的研究表明：进一步调整用于萃取的选择性螯合剂的结构，可以提高除去的速度和回收钾的纯度。

导致再生技术和金属离子回收的发展研究在下述部分作了叙述，这些研究包括：(1)合成或购买一系列有位阻的 β -二酮以及提出氧-氧间隔中逐步变化的螯合剂；(2)测定可能使用的阳离子交换树脂的酸强度对用有机溶剂中非立体特殊(non-steriospecific)螯合溶液再生容易程度的影响，以及选择一种兼有容易再生和高的阳离子容量的

阳离子树脂；(3)溶剂对再生过程效率和选择性的影响；(4)树脂的湿度对再生过程效率和选择性的影响；(5)有关在选择溶剂中，各种螯合剂对含单一阳离子的树脂再生效率的评价；(6)测定温度对再生阶段速度和效率的影响；(7)在以上研究的基础上，选择最有效和选择性最高的螯合物溶剂再生最初负荷有钠、钾混合离子的树脂，然后分离所有指定的四种阳离子；(8)测定金属螯合物的浓度对从金属螯合物溶剂体系中沉淀阳离子盐类和用于循环的螯合剂溶液再生的影响。(待续)

(上接4页)

左右；沉淀澄清进行液、固相分离较简单易行，适合于生产。

2.据实验及经济效果比较，两种方法对母液中硼酸的回收率基本相等，取得的回收硼酸都可返回流程再生产，但成本相差很大。鉴于我厂目前使用的蒸发设备能力只能处理生产中母液的三分之一，故急需增加母液处理能力。在增加母液处理能力时，我们建议应采取冷冻法为好。

3.采用冷冻法时，需用氨循环压缩机(2AL5~1型，立式双缸75000千卡/时)2台，配套设备需用钢材20吨，预计需总投资120,000元。

4.据上述，冷冻法在母液回收硼酸过程中是可行的，经济效果是好的，这一工艺改革是符合多快好省地建设社会主义原则的，这一方法如果使用，将会给国家增产节约更多的财富。

(上接40页)

- (9) 西德专利1,193,894(1965)。(转摘自C. A. 1965, Vol. 63, No 8, 7511)。
- (10) «Chemistry and Industry» 1969, No 21, P. 673-676。
- (11) «Journal of Applied Chemistry and Biotechnology», Vol. 21, No 9, P. 268-69。
- (12) «Chem, Age India», 1966, Vol. 17, No 9, P. 677-78。(转摘自C. A. 1967, Vol. 66, No 2, 4494)。
- (13) «Salt Research and Industry», 1969, Vol. 6, No 1, P. 20。
- (14) 西德专利1,232,892(1967)。(转摘自C. A. 1967, Vol. 66, No 19, 85161)。
- (15) 民主德国专利35,376(1965)。(转摘自C. A. 1965, Vol. 63, No 6, 7619)。
- (16) 西德专利1,189,032(1965)。