

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C01D 7/12

B01J 41/04

B01J 49/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92114820.8

[45]授权公告日 1999 年 5 月 5 日

[11]授权公告号 CN 1043214C

[22]申请日 92.11.26 [24]颁证日 99.2.6

[21]申请号 92114820.8

[30]优先权

[32]91.11.26 [33]GB [31]9125044.9

[73]专利权人 布伦纳蒙德有限公司

地址 英国英格兰柴郡

[72]发明人 R·D·A·伍德

[56]参考文献

INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY
第 56 卷 1 期 1964. 1. 1 ROBERT KVNIN "ion
exchange in chemical synthesis"

审查员 左嘉勋

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

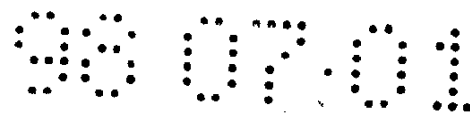
权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 碱金属碳酸盐的制备

[57]摘要

制备碱金属碳酸盐,如 Na_2CO_3 的方法,它包括将该碱金属的氯化物和 碳酸氢盐的溶液或悬浮液通过一种固体离子交换树脂,该树脂在含水环境下能 滞留氯且其碱性大于 HCO_3^- 离子的碱性。其产物是该碱金属碳酸盐 的水溶液或悬浮液,当该碱金属是钠时,该产物可用于常用的氨苏打法中的盐 水提纯过程中。

ISSN 1008-4274



1.一种制备碱金属碳酸盐的方法，它包括：

将该碱金属的氯化物和碱金属碳酸氢盐的水溶液或悬浮液通过一种固体离子交换树脂，该树脂在含水环境中能保留氯化物且其碱性高于 HCO_3^- 离子的碱性，但低于石灰乳悬浮液的碱性；以及

从该树脂中回收该碱金属碳酸盐的水溶液或悬浮液。

2.根据权利要求 1 所述的方法，其中，该树脂是一种交联型丙烯酸树脂。

3.根据权利要求 1 的所述的方法，其中，该树脂的碱性是由伯和/或仲和/或叔氨基基团产生的。

4.根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述方法还包括用石灰乳悬浮液使所述树脂进行再生的步骤。

5.根据权利要求 1 所述的方法，其中，将一部分碱金属碳酸盐溶液或悬浮液与二氧化碳反应以产生供该反应中用的碱金属碳酸氢盐。

6.根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述树脂没有保留 SO_4^{2-} 离子。

7.根据权利要求 1 所述的方法，其中该碱金属是钠。

8.根据权利要求 7 所述的方法，其中，所述碳酸钠的制法包括下列步骤：

(i)加热碳酸钙以产生 CaO 和 CO_2 ，

(ii)用水处理由步骤(i)所产生的 CaO 以产生石灰乳悬浮液，以及

(iii)将氯化钠和碳酸氢钠的水溶液或悬浮液通过一种固体离子交换树脂，该树脂在含水环境下保留氯化物且其碱性大于 HCO_3^- 离子，但小于石灰乳悬浮液的碱性，以及从该树脂中回收碱金属碳酸盐的水溶液或悬浮液，

所述方法还包括下述步骤:

(iv)用步骤(i)所产生的 CO_2 处理一部分碳酸钠悬浮液以生成碳酸氢钠, 然后使它通过步骤(iii), 以及

(v)用由步骤(ii)得到的石灰乳悬浮液定期地再生该树脂。

9.根据权利要求 8 所述的方法, 其中, 所述方法还包括净化盐水的工艺, 所述工艺包括,

提供碳酸钠水溶液或悬浮液的步骤:

使氯化钠和碳酸氢钠的水溶液或悬浮液通过一种固体的离子交换树脂, 所述树脂在含水的环境中保留有氯化物且其碱性高于 HCO_3^- 离子的碱性, 但小于石灰乳悬浮液的碱性;

由该树脂中回收碳酸钠的水溶液或悬浮液; 以及

使所回收的碳酸钠与盐水进行接触以净化该盐水的步骤。

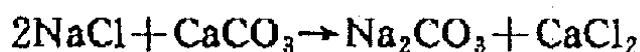
10.根据权利要求 1-9 中任何一项所述的方法, 其中, 所述离子交换树脂是一种弱碱性的离子交换树脂。

碱金属碳酸盐的制备

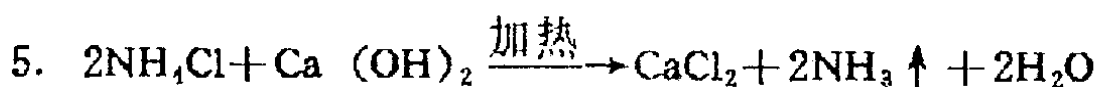
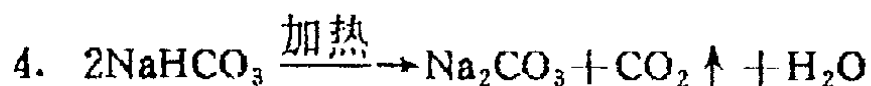
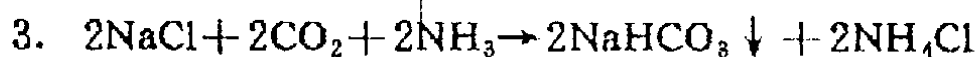
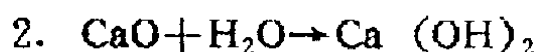
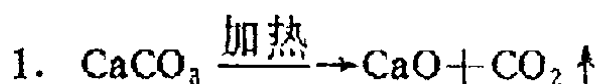
本发明涉及碱金属碳酸盐，特别是但不限于碳酸钠的制备。

碳酸钠（即人们所熟知的纯碱灰）可以通过“合成”途径（即非“天然灰”途径）获得；也可以由天然存在的碳酸氢三钠沉积物制得。

现行的用于制得碳酸钠的合成方法大都可用下列总方程式表示：



但是该反应不能在一个步骤中完成，而最常用的合成方法（即氨苏打法）则采用下列系列反应：



在该方法中氨和一半的二氧化碳被循环使用，故其总反应如上所述。

反应 3 中的氯化钠通常是以饱和或近似饱和的盐水形式供给该工艺的，该盐水是通过将天然存在的（固体）盐溶解于水中而制得的，在用于此工艺之前，必须将该盐水提纯以除去镁和钙离子，在该工艺中这两种离子会以含碳酸盐化合物的形式沉积并引起阻塞。适用的盐水提纯方法是向盐水中加入碳酸钠和氢氧化钠，从而形成随后可以除去的碳酸钙和氢氧化镁沉淀物。很显然，用于此方法的碳酸钠可以是反应 4 中产物的一部分。

然而，氨苏打法存在许多缺陷，特别是其反应 4 和 5 需要相当多的能量（以热形式）才能实现所需的反应，因此，其整个方法不但需要大量能量，而且还要花费很大精力去回收及再使用该工艺中的热能。特别是当人们想到有一部分能量将直接或间接地要用于制备一部分不能售出的碳酸钠（即用于盐水提纯的那部分）时，反应 4 和 5 的能量要求则成了一个特别重要的缺陷。此外氨苏打法尚存在下列缺点：反应 3 中的碳酸氢钠产量一般低于 80% 以及将该碳酸氢盐与也在该反应 3 中制成的氯化铵分离时需要相当大的花费。

人们已经试图克服部分或全部上述缺陷。例如人们建议用胺作为氨载体的替代物并对此进行了广泛研究，可溶胺可以使不可溶的碳酸氢钠中间物的产量提高并且降低分离时所需的能量，但是在使用中胺的损耗势必使成本太高，长链不可溶的胺有可能使分离成本更低（如重力），但实际上，由于乳化问题和胺在废液中的有效（即低）溶解问题，故其胺损耗仍使成本太高，人们曾试图用胺/有机溶剂系统来缓解此问题并对此进行了

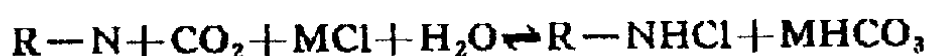
广泛的研究，但结果发现胺和溶剂损耗以及溶剂操作成本仍然相当高。

ZA-A-785962 (Klipfontein) 中描述了另一种方案，它是将一种弱碱 (R-N) 碳酸化，使之成为 $R-NH_2CO_3$ ，然后将其与氯化钠溶液 (盐水) 接触，以便根据下列方程式获得碳酸氢钠：



由此反应制成的碳酸氢钠溶液可以较容易地由树脂 (以后可以用石灰乳液恢复) 回收得到，这样一来，就可以免去与氨苏打法中反应 3 有关的费钱的 $NaHCO_3/NH_4Cl$ 分离过程。

Robert kunin 在题为“化学合成过程中的离子交换” (“Ion Exchange in Chemical Synthesis”, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 56, No. 1, January 1964, p35—39) 的文章中描述了一种类似的工艺，该文章公开了一种按下列总方程式进行的工艺：



其中 R-N 是一种离子交换树脂，M 是一种碱金属。

应该明白的是，在该工艺以及 ZA-A-785962 所述的工艺中，树脂被用作为氨苏打法中碳酸氢化步骤 (即上述反应 3) 中氨的直接取代物。Kunin 和 ZA-A-785962 所述的这两种方法的缺陷在于它们仍需要对碳酸氢钠进行热处理以制备碳酸钠 (即上述反应 4)。

本发明的目的在于消除或减轻上述缺陷。

根据本发明，它提供了一种制备碱金属碳酸盐的方法，它包括将碱金属的氯化物和碳酸氢盐的溶液或悬浮液通过一种固体离子交换树脂，该树脂在含水环境下能滞留氯并且其碱性高于碳酸氢根离子的碱性，和由树脂回收碱金属碳酸盐的水溶液或悬浮液。

虽然本发明可以用氯化物和碳酸氢盐（特别是碳酸氢盐）中的一种或两种化合物的含水悬浮液进行，但它也可以用这些化合物完全在水溶液中的形式进行。类似地，该方法既可以得到碳酸盐的溶液，也可以得到其悬浮液。出于方便起见，在下文中所用的针对碱金属氯化物、碳酸氢盐或氯化物的术语“溶液”应该理解成包括其悬浮液在内（除非本文另有要求）。

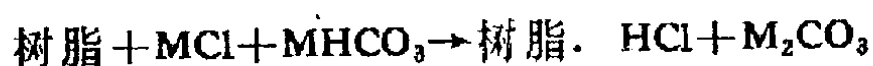
碱金属碳酸盐可以用化学式 $M_2O \times CO_2$ 来代表，当 $\times = 1$ 时，则该化学式代表纯 M_2CO_3 ，但 $\times$ 也可小于或大于 1，在前一种情况下（即 $\times < 1$ ），该碳酸盐是“碱性”的，而在后一种情况下（即 $\times > 1$ ）时，则该碳酸盐是“酸性”的。因此，本发明还包括这类酸性和碱性碳酸盐的制备，而术语“碱金属碳酸盐”应按此来理解，出于方便，下文中所用的化学式 M_2CO_3 包括酸性和碱性物质在内。

化学式 $MHCO_3$ 的碱金属碳酸氢盐则表示 $\times = 2$ 。因此，送入树脂中的液体通常其 $\times$ 高达 2，最好，起始液体的 $\times$ 值在 1.8 到 2 之间。所获得的产物其 $\times$ 值较低，一般在 0.8 到 1.9 范围内。

本发明特别可用于制备碳酸钠（由氯化钠和碳酸氢钠），但它也可用于制备其它碱金属（如钾）的碳酸盐。

本发明的方法是基于采用了一种树脂，该树脂在含水的反应环境下能够滞留 Cl^- 离子且其碱性高于 HCO_3^- 离子的碱性，因此，

在本发明的方法中所发生的反应可以用下列总方程式来表示：

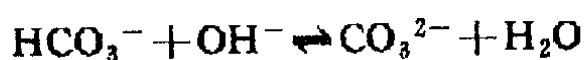


(其中 M 为一种碱金属)。

应当明白，上述反应式是与 Kunin 和 Klipfontein (ZA—A—785962) 所述的方法相反的，在本发明的方法中采用碳酸氢盐作为一种原料并回收碳酸盐。

尽管上述方程式代表总反应，但不应当就此认为碳酸氢盐会直接与该树脂起反应。事实上，树脂上的反应可能还涉及氢、氢氧根和氯离子。

换句话说，看来在实施本方法的相当浓的含水氯化物的环境下以及在相当低浓度的可溶碳酸盐/碳酸氢盐下，树脂的氯化物形成（和游离碱形成）将比碳酸氢盐形成优先。尽管我们并不想受限于该反应的任何一种特殊机理，但碱性树脂可能会增加含碳酸氢盐的溶液的 pH 值且可能会发生下列反应：



该反应将因由树脂产生的氢氧离子而向右进行，因此，氢氧离子将被持续释放出来，直到树脂用尽为至。

由于离子交换树脂是一种聚合物的、固体的及不可溶的材料，碱金属碳酸盐的溶液将会很容易地从树脂中回收，而无需相当数量的能量。此外，由于该树脂可以较容易地从产物中分离开，最终所有的碱金属氯化物将会被转化成产物。另外，该反应可以在室温下进行，从而避免采用加热以使碳酸氢盐转化

成碳酸盐（参见上述反应4）。

优选地该离子交换树脂是一种弱碱阴离子交换树脂，最优选的是其碱性由氨基基团（可以是伯和/或仲和/或叔氨基基团）提供的树脂。最好该树脂是一种交联丙烯酸树脂。因此，优选的用于本发明的树脂是具有伯、仲和/或叔氨基基团的交联的丙烯酸树脂，优选地该树脂中不包括任何含量很高的季铵基团。

很显然，该树脂随着不停的使用将变成“报废”而且很显然需要将该树脂周期性地再生，优选地，该树脂是一种能够用氢氧离子再生的树脂，因此，优选的树脂其碱性应位于碳酸氢根离子和氢氧根离子之间。出于方便，该氢氧根离子可以由“石灰乳液”的悬浮液产生。如果采用“石灰乳液”的悬浮液来恢复树脂，则该树脂应在制备碱金属碳酸盐的反应期间不会滞留任何数量的硫酸根离子（它可能存在于碱金属氯化物和碳酸氢盐水溶液中），这是因为这些离子会在再生期间导致发生不可溶的硫酸钙沉淀。前面所述的带有伯、仲和/或叔氨基基团的交联丙烯酸树脂就能满足这些要求。

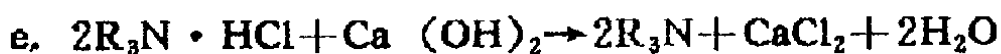
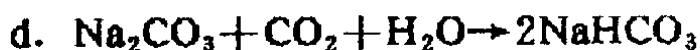
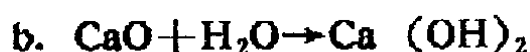
在再生过程中，树脂中的不同渗透条件比起用于制备碳酸盐时的树脂通常将更经常地出现。因此，该树脂应对在交替进行的碳酸盐形成和树脂再生步骤期间发生的渗透循环具有坚固耐用性。

适用于本发明的树脂是一种弱碱性丙烯酸阴离子交换树脂，它可以以 Purolite A-835 商品名获得，这种树脂被人们推荐用来软化含有有机物质的水，我们发现在相当高的离子强度下（通常本发明的方法就在此情况下进行），这种树脂在优先滞留氯离子的同时将使碳酸氢盐转变成碳酸盐。

其它适用的树脂包括 Purolite A845, Dianon WA10,

Amberlite IRA67, 和 Amberlite IRA68。

用作本发明方法的原料的碱金属碳酸氢盐通常可以通过将所产生的部分碳酸钠溶液与 CO_2 反应以“再生”一种碳酸氢盐溶液而制得，所再生的碳酸氢盐溶液随后再与碱金属氯化物溶液一起通过树脂，由此产生碳酸盐。 CO_2 可以通过煅烧碳酸钙获得，此时所产生的 CaO 可用于制备树脂再生用“石灰乳液”的悬浮液，由此可以发现一种总方法（用于制备碳酸钠），该方法按照下列方程式进行，其中该固体树脂上带有叔氨基基团 (R_3N)



在上述方案中，只有一部分在反应 (c) 中产生的 Na_2CO_3 被送入反应 (d) 以“再生” NaHCO_3 。

用于制备碳酸钠溶液的本发明的方法可以较容易地与常用的氨苏打法结合起来进行操作，以提供一种盐水净化试剂（即碳酸钠溶液）。这种碳酸钠溶液在用于盐水净化之前无需提纯以除去氯离子和/或硫酸根离子。该碳酸钠溶液还可用于在其它运

用中的盐水提纯中。举例来说，它还可用于提纯用来制备固体盐的盐水，或用来制备氯和烧碱的盐水。

然而，该方法还可用于制备固体碳酸钠，例如，可以将所产生的碳酸钠溶液蒸发至干燥。作为另一种方案，当然也可以用二氧化碳处理碳酸钠溶液从而析出碳酸氢钠，然后将其加热以产生碳酸钠。不一定非采用优选的方法来制备固体碳酸钠不可，但在某些特定的环境下它可能是最经济的方法。在任何情况下，将碳酸钠溶液碳酸化均是一种方法，由此可以制得碳酸氢钠固体和碳酸氢三钠固体，这些产物都是可以随意出售的。另外也可以将碳酸钠冷却以析出一种或多种水合状态的碳酸钠，将其分离如果需要还可进行脱水。

通过参照附图所述的实例将进一步描述本发明；这些附图示意性地描述了本发明的方法，该方法用于制备常规氨苏打法所用的盐水提纯试剂。

参见附图，向装有滞留氯的离子交换树脂 2 的柱 1 中加入饱和的或近似饱和的氯化钠溶液和碳酸氢钠的溶液或悬浮液（如碳酸化器 3 中所制成的——见下文）。树脂 2 的碱性高于碳酸氢根离子的碱性但低于氢氧化钙悬浮液（“石灰乳液”）的碱性。例如该树脂 2 可以是 Purolite A—835。在柱 1 中树脂 2 能将氯化钠和碳酸氢钠转化成碳酸钠（通过上述机理），由此，该柱的洗出物为一种碳酸钠溶液，可能其中还含有氯和/或硫酸根离子。

将部分洗出液送入碳酸化器 3 的顶部，并向其底部供入二氧化碳，从而在碳酸化器 3 中碳酸钠转化成碳酸氢钠，后者如图所示又回到柱 1 中。送入塔 3 的来自柱 1 的洗出液的比例取决于柱 1 中氯化钠和碳酸氢钠转化成碳酸钠的转化百分比，当

柱 1 中 100% 转化成碳酸钠时 (且假定碳酸化器 3 中 100% 转化成碳酸氢盐), 则需将 50% 在柱 1 中所产生的碳酸钠供入碳酸化器 3 中, 如果柱 1 中转化率较低, 则供入碳酸化器 3 中的碳酸盐的数量应相应增加。

未供入碳酸化器 3 中的洗出液部分则被送入传统的氨苏打法中的盐水提纯步骤中, 经过提纯的盐水随后将按氨苏打法进行处理, 从而制备碳酸钠。

应当明白, 柱 1 中的树脂最后将报废, 可以通过将石灰乳液悬浮液通过该树脂以产生氯化钙溶液就能较方便地使该树脂再生。通过煅烧碳酸钙产生二氧化碳 (供入碳酸化器 3 中) 和石灰 (CaO) (经熟化制备石灰乳液) 就可以较方便地制得石灰乳液悬浮液。很显然, 利用氨苏打法中所用的烧结步骤就可以获得烧结产物。

实施例 1

在水下将 2782.6g 凝胶型弱碱性丙烯酸树脂, Purolite A845 装入直径为 76mm 的柱中。装好后, 该树脂则由大小约在 0.4—1.5mm 的颗粒组成。该树脂处于游离碱形式。

通过将盐水供入柱顶并使其因重力而流过该柱, 从而在室温下用 9 升纯盐水冲洗柱中树脂, 在盐水冲洗结束时, 离开柱的溶液其组成为 5.265N 氯和 0.032N 碱, 这和含有 308 g/l NaCl 和 1.696 g/l Na_2CO_3 的溶液是等当量的。

将 30°C 的含有 NaCl 和碳酸氢钠, 以及少量碳酸钠的溶液以 0.3—0.4 升/分速度持续供入柱顶。该溶液的组成为: 303.9 g/l NaCl ($\text{Cl}^- = 5.195\text{N}$), 6.17 g/l Na_2O (碱 = 0.199N), 和 7.72 g/l CO_2 ; $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的当量比为 1.76, pH 值为 7.45。收集离开柱

的溶液并进行分析,结果如下:

表 1

液体 体积	pH	碱当量 浓度	氯当量 浓度	CO ₂ g/l	CO ₂ /Na ₂ O 当量比	所产生的新碱 (以 g NaOH 计)
1	10.00	0.302	5.06	6.53	0.98	4.17
1	10.05	0.356	5.13	7.56	0.97	6.14
1	10.13	0.366	5.09	7.58	0.94	6.59
1	10.15	0.366	5.13	7.68	0.95	6.53
1	10.15	0.364	5.12	7.59	0.95	6.47
1	10.15	0.366	5.13	7.93	0.98	6.53
1	10.14	0.366	5.13	7.82	0.97	6.53
1	10.12	0.366	5.12	7.84	0.97	6.54
1	9.98	0.364	5.12	7.81	0.98	6.47
1	9.91	0.364	5.11	7.59	0.95	6.48
1	9.88	0.364	5.12	7.56	0.94	6.47
10	9.05	0.348	5.14	7.59	0.99	58.21
13.1	8.12	0.272	5.155	7.63	1.28	37.61
10.25	7.81	0.224	5.195	7.78	1.58	9.87
17.45	7.72	0.208	5.185	7.67	1.68	6.31
15.85	7.50	0.200	5.195	7.55	1.72	0.61
共计						181.53

在上表第一栏中,“液体体积”是从柱中取出用于分析的量(升)。“所产生的新碱”用下式计算,从而对该柱进行可能的稀释作用,

$$\text{所产生的新碱} = (\text{AN}_2 - (\text{AN}_1 \times \frac{\text{CN}_2 + \text{AN}_2}{\text{CN}_1 + \text{AN}_1})) \times 40$$

其中, AN_1 是进入柱中的溶液的碱当量浓度

CN_1 是进入柱中的溶液的氯当量浓度。

AN_2 是离开柱时的溶液的碱当量浓度。

CN_2 是离开柱时的溶液的氯当量浓度。

当然, 上述公式中所包括的数字 40 是氢氧化钙的克当量重量。

在上述公式中括号内的项目有效地给出了起始当量浓度的核算值, 其根据是钠质量同时考虑了因树脂从溶液中“吸收”水而引起的浓度变化。

通过用盐酸分别滴定进口和出口溶液而获得 AN_1 和 AN_2 的值。

术语“所产生的新碱”代表在转化成氯化氢形式的树脂上有效产生的产物 Na_2OH 的数量。所产生的 OH^- 离子随即与所存在的任何 HCO_3^- 起反应。“所产生的新碱”值对树脂将碳酸氢盐转化成碳酸盐的效果提供了一个测量手段。

对树脂将盐水中的 NaCl 进行转化的能力进行计算, 结果得出每 100g 树脂(处于“装好”条件下)能转化 6.52g NaOH 。

按照类似第一次冲洗的方式再用 9 升纯盐水冲洗该柱, 在冲洗结束时, 离开柱的溶液的组成为 5.32N 氯和 0.022N 碱。

通过向柱顶中供入 8 升软化水并使其靠重力流出, 冲洗该柱, 冲洗结束时, 离开柱的溶液中的 Cl^- 和碱均低于 0.001N。

通过以约 0.5 升/分速度由柱顶到柱底的循环水将柱中的离

子交换树脂流态化。将 1.15 升氢氧化钙的悬浮液(浓度约 4N, 即 150gCa(OH)₂/l) 供入该循环中并循环流过树脂床达 30 分钟。

然后将溶液从柱中排出并对其进行分析。然后将软化水引入柱中, 循环数分钟后再排出。用软化水再冲洗该柱两次以上, 对冲洗液进行分析, 结果如下:

表 2

液体 体积	pH	碱当量 浓度	氯当量 浓度	氯化物的NaOH 当量 (g)
9.15	11.19	0.051	0.3825	140.4
8.05	9.92	<0.001	0.095	30.6
20.00	9.79	<0.001	0.008	6.4
40.00	7.87	<0.001	0.005	8.0
				总计 185.4g

因此, 树脂通过该处理而完全恢复, 实际上计算得到的恢复率为 102%, 这可能是意味着与以前的再生过程相比有更多的部位被激活。

实施例 2

采用与例 1 相类似的工艺(采用相同的树脂柱), 只是液体体积稍有不同以保证使树脂用尽, 此外盐水和冲洗水体积也稍有增加以确保完全冲洗。

要处理的溶液其含有 5.29N 氯, 0.176N 碱, 6.9 g/l CO₂, CO₂/Na₂O 的当量比为 1.78, pH 值为 7.35。将该溶液以 0.5—0.

6升/分的速度送入柱中。

最初离开柱的几升液体中含有 5.18N 氯, 0.334N 碱, $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的当量比为 2.94。柱耗尽时的能力为 6.84g NaOH/100g 树脂。用氢氧化钙悬浮液恢复该树脂。

该例子说明本方法可以在相同的树脂上重复进行。

实施例 3

所用的工艺与例 2 相类似, 只在下列方面存在不同:

离子交换树脂为凝胶型弱碱性丙烯酸树脂, Dianon WA10; 装好后重 1740g。

要处理的深液中含有 5.26N 氯, 0.198N 碱, 7.74 g/l CO_2 , $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的当量比为 1.78, pH 值为 7.11, 溶液以 0.22—0.67 升/分喂入柱中。

最初离开柱的几升液体中含有 5.1N Cl^- 、0.40N 碱, $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的当量比为 0.95。柱耗尽时的能力为 8.41g NaOH/100g 树脂。

通过首先向柱中引入氯化钙以使循环液体中含有 2.29N 氯, 再向循环液流中引入 0.9升氢氧化钙悬浮液从而使氯化物的最终浓度为 2.35N 且其总碱度(可溶的和不可溶的)为 0.032N, 由此使该树脂再生。由所用的体积可以算出该树脂有 95% 已恢复。

由此, 该例子可以证明该树脂可以在强氯化钙溶液中恢复, 因此废液体积不必大到无法接受。

实施例 4

本例中所用的工艺与例 2 中的相似, 只在下列方面存在不同。

离子交换树脂为大孔弱碱性丙烯酸树脂, Purolite A835, 装

好后的重量为 2090g。

要处理的溶液组成为 5.16N 氯, 0.182N 碱, 7.68 g/l CO_2 , $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的当量比为 1.92, pH 值为 7.33, 溶液以 0.6—3.0 升/分的速度喂入柱中。

最初离开柱的几升溶液含有 5.07N 氯, 0.31N 碱, $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的当量比为 0.99, 柱耗尽时产生 110.1g NaOH, 相当于 5.27g NaOH/100g 树脂。

再生过程中采用 0.73 升, 4N 的氢氧化钙悬浮液 (即 150 g/l)。废液和冲出物的分析结果如下:

表 3

体积 (升)	pH	氯当量浓度	碱当量浓度	NaOH 当量	
				再生的	总存量
9.5	11.3	0.261	0.018	99.2	106.0
0.15	11.35	0.055	0.010	0.3	0.4
2.0	10.68	0.056	0.006	4.5	5.0
8.0	10.5	0.009	0.002	2.9	3.5
16.0	10.35	0.002	<0.001	1.3	1.3
总计				108.2	116.2

由此结果可知树脂的再生能力为 98.3%。

在所存在的氢氧化钙中:

92.6% 用于再生树脂。

6.8% 存在于氯化钙液流中。

0.6%下落不明(可能以碳酸盐损耗掉)。

上述数据证明几乎没有碳酸盐被带入再生过程中。

实施例 5

采用与例 2 相似的工艺,只是除了下列方面以外:

所用的离子交换树脂为凝胶型弱碱性丙烯酸树脂,Amberlite IRA68:装好后的重量为 3328g。

要处理的溶液中含有 5.18N 氯,0.184N 碱,7.64 g/l CO_2 , $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的当量比为 1.89,pH 为 7.02,它还含有 3.70 g/l 硫酸盐,用 SO_4^{2-} 表示,该溶液以大约 1 升/分速度喂入柱中。

就象用其它树脂那样,最初几升液体的当量比($\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) = 0.98,第 9 升液体中含有 5.08N 氯,0.334N 碱, $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的当量比为 1.08,且含有 3.71 g/l SO_4^{2-} ,柱耗尽时的能力为 7.49g NaOH/100g 树脂。

这说明硫酸根留在盐水中,没有进入再生过程中。

实施例 6

采用与例 2 类似的工艺,只在下列方面存在不同:

所用的离子交换树脂为大孔弱碱性丙烯酸树脂,Purolite-A830:装好后的重量为 2085g。

要处理的溶液中含有 5.18N 氯,0.154N 碱,6.38 g/l CO_2 , $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的当量比为 1.88,pH 值为 6.78,溶液以 0.5—2.0 升/分速度喂入柱中。

最初离开柱的几升产物中含有 5.08N 氯,0.285N 碱, $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的当量比为 0.93,柱耗尽时的能力为 4.93g NaOH/100g 树脂。

实施例 7

采用与例 2 中相似的工艺,除了下列不同以外:

所用的离子交换树脂为凝胶型弱碱性丙烯酸树脂, Amberlite IKA67;装好后其重量为 3000g。

要处理的溶液中含有 5.21N 氯, 0.18N 碱, 6.28 g/l CO_2 , $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的当量比为 1.59, pH 为 7.9, 溶液以约 0.6 升/分的速度喂入柱中。

最初离开柱的几升产物中含有 5.07N 氯, 0.302N 碱, $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的当量比为 0.94, 柱耗尽时的能力为 8.52g NaOH/100g 树脂。

实施例 8

该例子描述了初步评价技术,以确定何种树脂适用于本方法,对各种弱碱性丙烯酸树脂均给出了结果。

在潮湿状态下装好后的离子交换树脂的重量在 100g 到 200g 之间变化,精确称量该树脂,然后用 5% 氢氧化钠溶液进行预处理,以确保该树脂处于游离碱形式,然后用软化水将其彻底冲洗。将该树脂脱水使之无表面水,并用至少 2ml 纯盐水/g 树脂去置换树脂中的水,然后将该树脂与大约 9ml 盐水/g 树脂进行混和,并在室温条件下用 CO_2 气体将其处理,同时搅拌该混合物达 90 分钟以下。从树脂中排出该溶液并对其进行分析。

用更多的盐水去冲洗树脂以置换该试剂,然后用水进行冲洗以除去盐水,一直到冲洗物中的 Cl^- 降低到可省略不计。用过量的氢氧化钙悬浮液搅拌该树脂达 90 分钟以下,过滤悬浮液,并分析滤液中的 Cl^- 以确定由树脂回收的 Cl^- 离子的量。

采用多种弱碱性丙烯酸树脂进行了试验,结果如下:

表 4

树脂类型		Dianon WA10	Anber- lite IRA68	Anber- lite IRA68	Anber- lite IRA67	Puro- lite A830	Puro- lite A835
提纯 过的 盐水	氯当量浓度	5.21	5.30	5.16	5.22	5.30	5.32
	碱当量浓度	0.02	0.02	0.03	—	0.02	0.03
	SO ₄ ²⁻ g/l	3.71	3.77	3.74	3.74	3.75	3.70
产物 溶液	氯当量浓度	5.15	5.04	5.12	—	5.30	5.20
	碱当量浓度	0.226	0.20	0.24	—	0.170	0.20
	CO ₂ g/l	7.92	8.44	9.08	—	5.19	7.51
	CO ₂ /Na ₂ O 当量比	1.59	1.92	1.72	—	1.39	1.71
	SO ₄ ²⁻ g/l	3.72	3.71	3.76	3.76	3.77	3.77
	g NaOH/100g 树脂	8.01	7.20	8.40	—	5.83	6.70
用 Ca(OH) ₂ 再生	氯当量浓度	0.253	—	—	—	—	—
	SO ₄ ²⁻ g/l	—	—	—	0.16	—	—
	再生的 g NaOH/ 100g 树脂	8.16	—	—	—	—	—

该例子描述了上述反应的效果,用石灰乳液进行再生的效果(对一种树脂)以及盐水中硫酸根的结果。

虽然该例子不属于本发明,但它代表着一种原始类别测试,以确定何种树脂适用于本发明的方法,如果某种树脂不能在存在该测试中的相对较低的 pH 条件下(如 pH7—9)进行工作,则该树脂就不适用于本发明。

实施例 9

该例子描述了利用弱碱性苯乙烯基离子交换树脂的评价技术。

按例 8 中所述的方式进行该实验程序,采用多种弱碱性苯乙烯一二乙烯基苯共聚物离子交换树脂,得到下列结果:

表 5

树脂类型		Lewatit MP62	Dowex 66	Purotite A107	Amber- lite IRA94	Amber- lite 93SP	Amber- lysi A21
提纯 的盐水	氯当量浓度	5.28	5.28	5.38	5.35	5.33	5.32
	碱当量浓度	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
在盐水冲洗期间再生的 的碱 g NaOH/100g 树脂		0.12	0.86	0.24	—	0.61	0.45
产物 盐水	氯当量浓度	5.28	5.28	5.38	5.03	5.19	5.27
	碱当量浓度	0.02	0.008	0.012	0.03	0.01	0.04
	CO ₂ g/l	—	0.22	0.35	—	0.41	1.20
	CO ₂ /Na ₂ O 当量比	—	1.25	1.33	—	1.86	1.36
	g NaOH/ 100g 树脂	0.80	0.32	0.48	1.69	0.37	1.68
总 g NaOH/100g 树脂		0.92	1.18	0.72	1.69	0.98	2.13
用 Ca(OH) ₂ 进行再生	氯当量浓度	0.063	0.027	—	0.148	—	0.081
	再生的 g NaOH当量 100g 树脂	0.92	0.75	—	1.86	—	1.65

这些树脂显示出其碱性太弱而且只有少部分潜在的离子交换能力得以采用。它还表明某些所述的弱碱树脂中存在部分强碱,这通常不能用石灰乳液再生。

实施例 10

该例子描述了采用强碱性苯乙烯基离子交换树脂的初步评价技术。

在室温条件下将大约 300g 强碱离子交换树脂(在转化成 OH^- 形式后称出装填好的湿物重)用 0.3H 纯盐水进行搅拌。每 10 分钟分析一次渗液试样,直到获得稳定的结果。这通常需用两到三次试样。然后将该树脂过滤并用水将其彻底冲洗以除去所存在的 Cl^- 。将该树脂在 0.35H、约 2.5N 氢氧化钙悬浮液(93.75 g/l)中制成料浆,并在室温条件下进行搅拌。再次每隔 10 分钟取一次试样,直到试样的分析结果稳定,如果结果显示恢复过程不完全,则加入更多的氢氧化钙悬浮液,并重复搅拌及取样。以此方式通常可实现过量再生。

表 6

树脂类型		Dowex SBR	Amber- lite IRA400	Dowex 2	Amber- lyst A26	Amber- lite IRA910	Amber- lite IRA410	Dowex 21K	Amber- lite IRA458
起始 盐水	氯, N	5.26	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22
	碱, N	0.025	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	氯, N	2.32	2.62	3.36	2.50	2.96	3.40	2.76	3.02
产物 盐水	碱, N	1.32	1.175	0.57	0.83	0.67	0.865	1.08	1.01
	g NaOH/100g 树脂	7.57	6.00	3.78	4.69	3.58	4.08	4.76	4.02
再生 过程 1	氯, N	0.063	0.054	0.192	0.039	0.160	0.156	0.059	0.076
	总碱, N	2.20	2.33	1.86	2.36	1.72	2.10	2.48	2.32
	g NaOH/100g 树脂	0.98	0.25	1.60	0.17	0.80	0.95	0.22	0.29
再生 过程 2	氯, N	0.046	0.036	0.109	0.037	0.128	0.087	0.044	0.047
	总碱, N	2.10	2.35	2.21	2.18	2.08	2.40	2.68	2.60
	g NaOH/100g 树脂	1.51	0.44	1.91	0.45	1.09	1.20	0.46	0.48

实施例 11

将 200g 弱碱性树脂 Purolite A845 (装好后称重) 装入直径为 25mm 的柱中。用含有 5% 氢氧化钠的过量溶液冲洗该树脂, 以确保将它转化成游离碱形式, 用 400ml 含有 294.5g KCl/l (3.95NCl⁻) 的溶液洗涤该树脂。然后在室温条件下以 20ml/分的速度向柱中喂入含有 262.4gKCl/g(3.52NCl⁻) 和 39.24g/l KHCO₃ (0.392N 碱) 的溶液, 每 200ml 对离开柱的溶液分析一次, 得到下列结果:

表 7

试样号	碱当量 浓度	氯当量 浓度	CO ₂ g/l	CO ₂ /K ₂ O 当量比	由树脂产 生的 g KOH
1	0.620	3.41	13.6	1.00	2.42
2	0.610	3.46	16.0	1.19	2.26
3	0.580	3.41	16.8	1.32	2.02
4	0.565	3.42	16.7	1.34	1.86
5	0.520	3.47	16.2	1.42	1.35
6	0.500	3.44	16.8	1.53	1.18
7	0.475	3.46	17.2	1.65	0.90
8	0.455	3.46	17.4	1.74	0.70
9	0.440	3.47	17.1	1.77	0.54
10	0.425	3.48	16.8	1.80	0.38

11	0.415	3.50	17.7	1.94	0.28
12	0.410	3.51	17.9	1.98	0.19
13	0.405	3.52	17.7	1.99	0.13
14	0.400	3.52	17.5	1.99	0.08
15	0.400	3.53	17.5	1.99	0.07
制得的总 KOH = 14.36g					

所制得的总 KOH 量/100g 树脂 = 7.18g

实施例 12

按照例 11 中所用的工艺,只除了下列不同以外:喂入柱中的碳酸氢盐溶液具有下列组成:246gKCl/l(3.30NCl⁻),48.04g K₂O/l(1.02N 碱),和 40.50g 二氧化碳/l:CO₂/K₂O 的当量比为 1.80,每 100ml 分析一次离开柱的溶液,结果如下:

表 8

样品号	碱当量 浓度	氯当量 浓度	CO ₂ g/l	CO ₂ /K ₂ O 当量比	由树脂产 生的 g KOH
1	1.18	3.22	27.3	1.05	0.79
2	1.36	3.18	33.3	1.11	1.61
3	1.26	3.21	33.8	1.22	1.15
4	1.16	3.25	38.0	1.49	0.67

5	1.16	3.25	39.7	1.56	0.67
6	1.18	3.20	45.3	1.74	0.82
7	1.26	3.19	43.1	1.55	1.17
8	1.20	3.22	44.4	1.68	0.88
9	1.24	3.18	39.6	1.45	1.10
制得的总 KOH=8.86g					

所制得的总的 KOH/100g 树脂=4.43g,但树脂尚未达到耗尽点。

说明书附图

