

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11D 1/00

C08J 3/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02818630.3

[43] 公开日 2004 年 12 月 22 日

[11] 公开号 CN 1556849A

[22] 申请日 2002. 8. 1 [21] 申请号 02818630. 3

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 3 [33] US [31] 60/309,836

[32] 2001. 8. 3 [33] US [31] 60/309,837

[32] 2001. 8. 3 [33] US [31] 60/309,854

[86] 国际申请 PCT/US2002/024678 2002. 8. 1

[87] 国际公布 WO2003/012017 英 2003. 2. 13

[85] 进入国家阶段日期 2004. 3. 23

[71] 申请人 卡纳杜斯科技有限责任公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 彼得·莫顿

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 段晓玲

权利要求书 4 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 从含水工艺溶液中除去金属离子的组合物及其使用方法

[57] 摘要

本发明提供一种组合物以及用这种组合物来除去含水工艺溶液中的金属离子的方法。这些组合物包含一种非金属化合物和合适的载体。在一个实施方案中,非金属化合物是秋兰姆。在另一个实施方案中,非金属化合物可进一步包含二硫代氨基甲酸盐。这些组合物在含有润湿剂的含水工艺溶液中与金属离子接触并形成有机金属络合物沉淀。然后可将沉淀从水溶液中分离。

ISSN 1008-4274

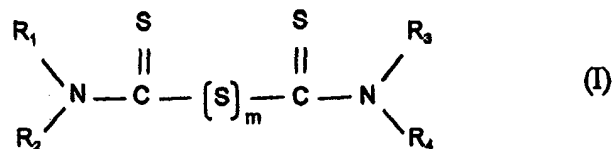
1. 一种从含水工艺溶液中除去金属离子的方法，它包括：

5 把含有润湿剂的含水工艺溶液中的金属离子与一种含有非金属化合物的处理组合物进行反应，以形成一种有机金属络合物沉淀，其中反应进行的温度低于或等于 50℃；并把有机金属络合物沉淀从含水工艺溶液中分离。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述反应步骤是在 pH 值大于或等于大约 3 的条件下实施的。

3. 权利要求 1 的方法，其中的非金属化合物是一种秋兰姆。

10 4. 权利要求 3 的方法，其中的非金属化合物的特征为具有一般的化学通式 (I)



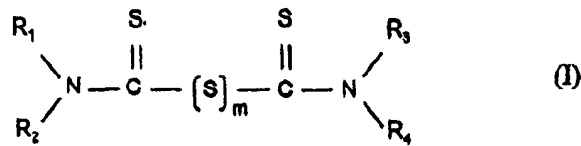
其中 m 是 1 或 2 的整数；并且

15 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各别地选自 C_1 - C_{10} 线型烷基、 C_3 - C_{10} 带叉链的烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基以及取代和未取代的芳基。

20 5. 权利要求 4 的方法，其中的非金属化合物是选自四甲基秋兰姆一硫化物、双(二甲基二硫代氨基甲酰基)二硫化物、四苜基秋兰姆二硫化物、四乙基秋兰姆二硫化物、四丁基秋兰姆二硫化物、双五亚甲基秋兰姆四硫化物、以及它们的混合物。

6. 权利要求 3 的方法，其中这种处理组合物中还进一步含有一种另外的非金属化合物，它是二硫代氨基甲酸盐。

7. 权利要求 6 的方法，其中这种另外的非金属化合物的特征为具有以下一般的化学通式 (II)



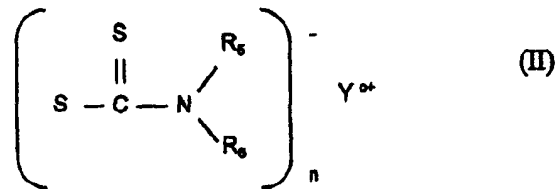
其中 m 值为 1 或 2 的整数；并且

R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各别地选自 C_1 - C_{10} 线型烷基、 C_3 - C_{10} 带叉链的烷基、
5 C_3 - C_{10} 环烷基以及取代和未取代的芳基。

15. 权利要求 14 的产物，其中非金属化合物是选自四甲基秋兰姆一硫化物、双(二甲基二硫代氨基甲酰基)二硫化物、四苄基秋兰姆二硫化物、四乙基秋兰姆二硫化物、四丁基秋兰姆二硫化物、双五亚甲基秋兰姆四硫化物，以及它们的混合物。

10 16. 权利要求 13 的产物，其中的处理组合物还进一步含有一种另外的非金属化合物，它是二硫代氨基甲酸盐。

17. 权利要求 16 的产物，其中另外的非金属化合物的特征为具有下列一般的化学通式 (II)：



15 其中 n 是 1 或 2 的整数；

0 是 1 或 2 的整数；

R_5 和 R_6 各别地选自 C_1 - C_{10} 线型烷基、 C_3 - C_{10} 带叉链的烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基以及取代和未取代的芳基；并且

20 Y 是选自周期表中第 IA 族和第 IIA 族的元素。

18. 权利要求 17 的产物，其中另外的非金属化合物是选自二甲基二硫代氨基甲酸钠、二乙基二硫代氨基甲酸钠、二苄基二硫代氨基甲酸钠、二丁基二硫代氨基甲酸钠，以及它们的混合物。

25 19. 权利要求 11、13 或 16 中任意一项的产物，其中的金属离子是选自砷、钡、镉、铬、铯、铜、铁、铅、汞、镍、硒、银、铟、铊、

锌、铜系元素、镧系元素、它们的混合物以及它们的合金。

20. 权利要求 11、13 或 16 中任何一项的产物，其中的非金属化合物存在的浓度，以非金属化合物对含水工艺溶液中的金属离子的摩尔比计算，为大约 1.0:1.0 至大约 1.0:4.0。

从含水工艺溶液中
除去金属离子的组合物及其使用方法

5 有关申请的交叉参考:

本发明的专利申请优先于临时专利申请号 60/309,836、60/309,837 和 60/309,854, 以上均于 2001 年 8 月 3 日呈交; 它们均以其整体在此引入作为参考。

发明领域

10 本发明描述了一种组合物, 以及用这种组合物来从含水工艺溶液中除去金属离子的方法。

发明背景

有各种金属被使用于许多工业过程中。例如, 银被用于许多成像工业工艺诸如照相、温度记录法、光热敏感像等。然而, 这类工艺方法令产生含有金属离子的废弃溶液, 其金属离子的浓度为环境所不能接受。此外, 现在许多国家已经制订法律来控制向环境排放的一些金属离子的浓度。因为以工业规模来处理大量未经处理的废弃溶液可能是费用很高的, 因此已经对以经济有效的方法来处理废弃溶液作出了协同一致的努力。进一步, 这些金属可能证实对它们的回收是有充分
15 20 价值的。

已经利用诸如离子交换、电解和沉积等方法来从水溶液废弃溶液中除去金属。然而这些已知的方法都有它们的限制。离子交换法是费钱、缓慢并且不实用的。离子交换树脂是昂贵的, 因为它们需要复杂和精细的制造工艺。这些费用中有一些可通过再生离子交换树脂而得到补偿。然而, 在再生过程中产生的废弃溶液一般还必须处理。相似地, 由于维持费用、所需的电源和能量输入等, 电解法也是很费钱的。电解对污染物也是很敏感的并且一般提供的金属回收的浓度也不够有效。
25

沉降方法典型地要用一种或多种试剂, 把金属转移成不再溶解于体系中的材料并沉降到反应罐的底部。然而, 流行的已知沉降工艺有以下的限制, 比如可能形成不希望有的大量不能再生的淤渣。有些沉降工艺需要加热到很高的温度, 例如高于 80℃, 以提供有用的结果。
30

还有其它一些沉降方法需要使用变化的 pH 值,以便使金属转化成不溶的物质。

按此,对于从水溶液废弃溶液(此后称之为含水工艺溶液)中有效地回收金属离子的方法仍存在着需求。

5 发明概述

本发明是致力于一种能有效地从含水工艺溶液中除去金属离子的方法。

这种方法包括:(i)把含有润湿剂的在含水工艺溶液中的金属离子与含有一种非金属化合物的处理组合物进行反应,以形成一种有机金属络合物沉淀,以及(ii),从含水工艺溶液中分离有机金属络合物沉淀。进行反应的一步优选在低于或等于大约 50℃ 的温度条件下实施。这种方法优选在 pH 值大于或等于约 3.0 的条件下实施。在一个具体实施方案中,处理组合物中包含的非金属化合物是秋兰姆。在另一个实施方案中,处理组合物中还进一步含有一种另外的非金属化合物,后者是一种二硫代氨基甲酸盐。

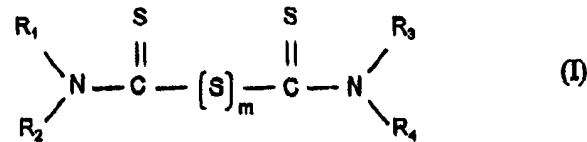
本发明也致力于由上述方法所获得的产物。

发明详述

本发明提供一种从含水工艺溶液中除去金属离子的方法。术语“含水工艺溶液”像这里所使用的,是意指任何含有大约 1 ppm 至大约 15,000 ppm 金属离子浓度的液体。术语“大约”像这里所使用的,是意指所参照数值的正或负 10%。术语“水溶液”像这里所使用的,是意指按溶液重量计算含有多于约 50% 的水或可与水相混溶的溶剂。在这里用于含水工艺溶液的方法也可以用于适宜的气体工艺混合物。含水工艺溶液的非限制性的实例包括由以下技术中得到的工艺溶液:照相、光热敏成像、温度记录法、石印术、冶金学、半导体抛光和 X 射线成像等。术语“金属离子”像这里所使用的,是意指在周期表(按 CRC 化学和物理手册,第 62 版,1981-1982 年所载)第 IB 族至 VIIB 和 VIII 族中的任何金属的可溶解的形式,包括原子序数 58-71 和 90-103 的元素如铝、镓、铟、铊、锗、锡、铅、铋、它们的混合物以及它们的合金。特别感兴趣的金属离子是那些在“资源保护回收行动”(Resource Conservation Recovery Act (RCRA))中指定的金属离子。这些金属离子优选地选自砷、钡、镉、铬、铈、铜、铁、铅、

一种有机金属络合物。这种有机金属络合物成为一种沉淀物，后者可通过本领域技术人员已知的分离技术或方法从水溶液中分离。非限制性的分离技术或方法包括过滤、重力沉降、离心、絮凝、滤饼过滤、膜滤以及浮选（液体/空气过滤）。

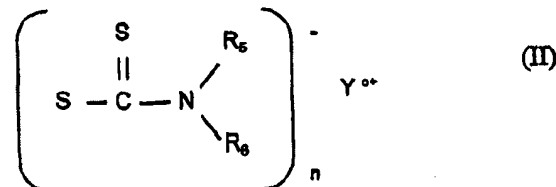
5 一组秋兰姆的特征为具有如下面说明的一般化学式 (I)：



其中 m 是 1 或 2 的整数； R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各别地是选自 C_1 - C_{10} 线型烷基、 C_3 - C_{10} 带叉链的烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基以及取代和未取代的芳基。像本领域技术人员众所周知的那样，在每个上述 R 基团中的任何碳原子或氢原子都可以用化学部分取代，后者可以修饰非金属化合物的性能而不会明显影响所需要的溶解度性质。

具有式 (I) 的有用的非金属化合物的实例包括、但不限于，四甲基秋兰姆一硫化物 (CAS[†] 97-74-5)；双(二甲基二硫代氨基甲酰基)二硫化物 (CAS[†] 137-26-8)；四苄基秋兰姆二硫化物 (CAS[†] 10591-85-2)；四乙基秋兰姆二硫化物 (CAS[†] 97-77-8)；四丁基秋兰姆二硫化物 (CAS[†] 1634-02-2)；双五亚甲基秋兰姆四硫化物 (CAS[†] 120-54-7) 以及它们的混合物。

在本发明的另一个实施方案中，本发明的处理组合物中还进一步含有水溶性的非金属化合物，它是一种二硫代氨基甲酸盐。一类二硫代氨基甲酸盐其特征为具有如下面要说明的一般化学式 (II)：



其中 n 是 1 或 2 的整数； 0 是 1 或 2 的整数； R_5 和 R_6 各自地选自 C_1 - C_{10} 线型烷基， C_3 - C_{10} 带叉链的烷基， C_3 - C_{10} 环烷基以及取代和未取代的芳

基；Y是选自周期表第IA族和IIA族的元素。如本领域技术人员众所周知的那样，上述每个R基团中的碳原子或氢原子都可被其它部分取代以增进这种非金属化合物的性能。

具有式(II)的有用的非金属化合物的实例包括、但不限于，
5 二甲基二硫代氨基甲酸钠(CAS['] 128-04-1)；二乙基二硫代氨基甲酸钠(CAS['] 148-18-5)；二苄基二硫代氨基甲酸钠(CAS['] 55310-46-8)；二丁基二硫代氨基甲酸钠(CAS['] 136-30-1)；以及它们的混合物。

这种含水工艺溶液中也含有浓度为约0.01至10摩尔、更优选约
10 0.025至0.5摩尔、最优选约0.05至0.25摩尔的润湿剂。某些工艺溶液作为废液流的组份可能已经含有润湿剂。例如，照相废溶液中一般含有足够浓度的润湿剂。如果含水工艺溶液中不含润湿剂，则应加入适当数量的润湿剂。润湿剂，也被称为表面活性剂，是降低液体的表面张力、或降低两个液体或一种液体和一种固体之间的界面张力的
15 化合物。这样，相信润湿剂能帮助降低反应的势垒。润湿剂可以溶解于有机溶液和水溶液二者之中。然而，优选这里使用的润湿剂至少可以在使用的浓度下溶解于水溶液中。有用的湿润剂的一般类别包括、但不限于，非离子表面活性剂，阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、羧酸类、醇类和胺类。两性离子和两性表面活性剂可能也是有用的。
20 有用的润湿剂的实例已被公开于KirK, Othmer所著的化工大全(Ercyclopedia of Chemical Technolgh) (John Wiley & Sons, 纽约, 出版), 2002年6月4日授权给Labude等人的美国专利No. 6, 399, 676以及2000年7月11日授权给Masotti等人的美国专利No. 6, 087, 312等文献中，所有这些文献均以其整体在此引入作为参
25 考。有用的润湿剂的实例包括、但不限于，醋酸、丙酸、甲醇、乙醇、丙醇、四乙基氢氧化铵、脂肪酸及其盐类、烷基芳基磺酸盐类以及它们的混合物。

本发明方法可以在广泛的反应变量条件下实施，这些变量可按照任何特定的工艺被修饰优化。像在任何化学反应中那样，增加反应
30 停留时间，即延长非金属化合物的含水工艺溶液的物理接触，对于增加沉淀的有机金属络合物的数量和/或大小是有益的。按此，只要结合考虑其它工艺和经济变量，应尽可能最大程度地延长反应或停

留时间。典型地，反应或停留时间至少为 0.1 小时，优选约 0.5 小时至约 125 小时，更优选约 1 小时至约 10 小时。像本领域的技术人员都很了解的那样，在较高的反应温度条件下可能需要降低反应或停留时间。

- 5 所述反应可以在范围宽广的温度条件下实施。最好是，反应温度低于或等于约 50℃，更优选低于或等于约 45℃，最优选在室温进行。室温，像这里所使用的那样，是意指周围环境的通常温度，典型地在大约 5℃至大约 40℃范围内。这样，本发明的方法可在无需加热或稍为加热的条件下实施，从而降低了输入体系的热量方面的费用。然而，
- 10 为达到最佳的工艺结果，稍为加热使系统达到上述反应温度范围内还是需要的。

- 因为在处理组合物中至少有一些非金属化合物是微溶于含水工艺溶液中的，所以在反应期间和最初的反应之后优选使用任何已知的混合技术。然而，如本领域技术人员众所周知的那样，如果在主要是亲水性组份的体系中含有小量的憎水组份，则经体系中引入空气可能会导致形成乳液。这样的乳液一般会在亲水相的顶部形成一层。这种乳液层可用本领域已知的任何技术或方法除去，例如用撇取技术。如果像撇取这样的技术不能使用于分离一步，则可通过尽量减少在处理组合物加入水溶液之后引入到体系中去的气体的量来
- 15 防止乳液层的形成。例如，可通过在罐底部中心位置以外放置桨片以控制混合操作，来防止旋涡的形成，旋涡可将空气引入系统中。另外，反应罐也可具有漂浮的顶部，它能有意义地减少反应罐中混合物顶部空气的量。
- 20

- 最后，本发明可以在宽广范围的 pH 条件下实施，特别是如果在基本无氧的环境中实施本发明工艺时。然而，由于在富氧环境下有机物质被氧化的金属离子所降解的增加了的可能性（例如通过 Fenton's 反应），优选在 pH 值大于或等于约 3.0、更优选在 pH 值在约 4.0 至 12.0、最优选在 pH 值约 7.0 至 12.0 的条件下实施本发明的工艺。也相信本发明方法在较低表面张力的条件下，例如在按重量计 1%的醋酸在水中所形成溶液的表面张力条件下，能提供更好的
- 30 的金属离子的分离。

在本发明的一个实施方案中，这种工艺包括把本发明的处理组合

物引入到间歇式或连续式系统中的含水工艺溶液中。这类体系可以平行和/或串接的方式运行。这类体系典型地使用一种容器诸如一只罐体，它包含含水工艺溶液，并且这种容器适宜于提供混合操作，例如可使用本领域技术人员已知的任何混合技术。加入的处理组合物的浓度比例于存在含水工艺溶液中的金属离子；可用任何众所周知的加料方法，例如，通过计量加入。在这种实施方案中，加入的处理组合物的浓度应使得非金属化合物对存在于含水工艺溶液中的金属离子的摩尔比率为大约 1.0:1.0 至约 1.0:4.0，优选约 1.0:1.2 至约 1.0:3.0，更优选约 1.0:1.5 至约 1.0:2.5。有些非金属化合物即使在按含水工艺溶液和非金属化合物总重量计算其浓度为至少 $2.5 \times 10^{-3}\%$ 时，仍然是有效的。在 pH 较低、例如 pH 值低于约 4、在富氧的环境中，以及当有较高浓度的污染物存在，例如污染物浓度大于约 5 ppm 的条件下，可能需要更多的非金属化合物。污染物可以是除金属离子和水以外的任何化合物。此外，如果含水工艺溶液中不含所需的上述浓度的润湿剂，则应加入适当数量的润湿剂。

这一实施方案在完成反应以后，或在适当的反应或停留时间以后，还包括分离步骤。本领域技术人员已知的任何分离技术或方法都可用来从含水工艺溶液中分离有机金属络合物沉淀，例如，沉降法、离心法、过滤法等。在连续体系中，分离设备可与进行混合的容器串接安置。然后把得到的沉淀如后面描述的那样作进一步的加工。

在本发明的另一种实施方案中，含有金属离子的含水工艺溶液可被引入以粉末或珠粒形式存在的含有非金属化合物的处理组合物的床中。如果工艺溶液中不含上述所需浓度的润湿剂，则可加入适量的润湿剂。在这一实施方案中，反应床体是由处理组合物堆积而成，而含水工艺溶液的流动则经由重力或正压通过床体来控制，并根据其它工艺和经济变量等来优化反应或停留时间。反应床体可以具有任何可以接受的几何形状。典型地，2 摩尔金属离子将需要约 1 摩尔非金属化合物。在较低的 pH 条件下，例如 pH 低于大约 4，或在富氧的环境中，或当有较高浓度的污染物存在、例如污染物浓度大约 5 ppm 时，可能需要更多的非金属化合物。反应床体中的处理组合物在除去金属离子的能力已达到不可接受的程度时即应加以置换。得到的沉淀如下面所述

叙的那样作进一步的处理。

本领域技术人员已知的可供选择的成份也可被用来协助或优化上述任何工艺步骤。例如，絮凝剂可被用来帮助沉降工艺。絮凝剂的非限制性实例包括丙烯酸盐类。还有，抗泡沫剂也可应用于混合步骤中，假如搅拌的程度不改变的话。抗泡沫剂的非限制性实例包括硅油。

像本领域技术人员所熟知的那样，本发明的方法可以和普通已知的金属离子回收系统结合起来使用，这些金属离子回收系统包括光化学显影剂、定影剂、利用金属置换的漂白一定影工艺、电解质回收、化学沉淀、离子交换和逆向渗透。例如，含水工艺溶液在使用本发明方法之前可以先经电解处理。另外，本发明方法也可以在电解处理之前首先使用。

如上所述，相信本发明的非金属化合物是和金属离子反应而形成了一种有机金属络合物。不想被任何一种理论所限制，相信金属离子是经由范德华力、离子力、 δ 键和/或 σ 键而非金属化合物上的一个或多个硫基团发生缔合作用。这样，回收的有机金属络合物即可以被进一步处理，即用本领域技术人员已知的任何方法来除去上述这些吸引力从而回收这些金属离子使成为自然金属。另外，这种络合的非金属化事物可以用本领域技术人员已知的任何方法简单地除去。合适的除去技术的实例包括、但不限于，氧化、降解、酸化和火焰精制。

实施例

实施例 1

通过进行混合来使用处理组合物

含有金属离子的含水工艺溶液，可以引入到配有混合装置的容器中，如果工艺溶液中没有包含所需浓度的上述润湿剂，则可将润湿剂加入。混合装置可以是任何可以充分搅拌液体的设备。典型的实例包括、但不限于，混合器诸如 Lightin 系列 10，以及泵，诸如 Iwaki MD-70 型式 March IA-MD 型。一旦液体已转移进入容器中，即可加入处理组合物并将混合物搅拌。允许反应进行，直到达到所需要的金属离子浓度。完成所需的反应时间被许多因素影响，包括温度、pH 值和溶液组

成。

具体地，银离子可从具有银离子浓度为大约 2000 ppm 的光化学定影剂溶液中被除去。反应可如下所述在 pH 值为大约 7 和反应温度在大约 25℃ 的条件下实施。用一只 55 加仑 (208 立升) 的容器，它备有侧面安装的混合器。允许对反应罐实施充分的混合，同时使引入体系的空气量达到最低，加入 50 加仑 (189 立升) 光化学定影剂溶液。定影剂溶液中的各别组份的浓度并不容易辨别，因为这种定影剂溶液实际上是从照相实验室排出的废液流。不过，由所用的起始组成来估算，这种定影剂废液中应包含大约 0.01 至 0.1 摩尔的醋酸盐，后者是一种润湿剂。在转入混合器中之后，2 磅 (0.9 公斤) 的纯双 (二甲基二硫代氨基甲酰基) 二硫化物 (CAS¹ 137-26-8) 以粉状形式被加入。让反应进行大约 4 小时以后，让反应混合物沉积 30 分钟，以便在容器底部形成一层含有有机金属络合物的沉淀。用上清液水溶液来试验银离子浓度，这可用一台 Perkin-Elmer 公司出产的火焰原子吸收光度计来实施。用这样的原子吸收光度计来获得金属离子浓度的实验操作在本领域中是众所周知的。经过滤后的水溶液中所含银离子的浓度低于 5 ppm。

实施例 2

20 在柱中使用处理组合物

本发明的处理组合物也可以在固定床反应器、诸如一根柱子中使用，即通过把处理组合物压缩形成丸状或珠粒状，其长度或直径分别为大约 2 至大约 6 毫米，然后把它们放入固定床反应器中。用柱子作为一个实例，柱室可以是管形的，两端有合适的连接物，使含水工艺溶液可以进出柱体，同时保持柱中的处理组合物丸粒的原状。开始时，如果工艺溶液中润湿剂的浓度没有达到上述所述水平，则可先加入适量润湿剂。一旦处理组合物加入到柱中以后，含水工艺溶液即可被慢慢地泵入柱中。处理过的溶液离开柱体后可经过滤以产生含有银离子的有机金属络合物沉淀。这种实施方案所提供的经过处理的溶液中所含银离子的浓度通过调节进料流速可达到大约 10 ppm 以下。流速的调节可以补偿其它影响性能的因素，诸如初始的银离子浓度、pH 值和其它金属离子等。

具体地，银离子可以从含有银离子浓度约为 2000 ppm 的光化学定影剂溶液中被除去。实验是在 pH 值约为 7、反应温度约为 25℃ 的条件下按下列操作来实施的。用一根足够大的柱子，它足以容纳约 10 磅(4.5 公斤)丸粒形态的纯的双(二甲基二硫代氨基甲酰基)二硫化物 (CAS¹ 137-26-8)，约 200 加仑 (757 立升) 的光化学定影剂溶液以每小时一加仑 (3.8 立升) 的速率被稳定地泵入柱中，这样，实验约需 200 小时完成。停留时间约为 5 小时。从柱子出口的经过处理的溶液用 1 微米的袋滤器过滤以产生包含银离子的沉淀。袋滤器是从 Filter Specialist, Inc 买来的。经过滤的水溶液用一台 Perkin Elmer 火焰原子吸收光度计来测量银离子浓度。用这样的原子吸收光度计来获得金属离子浓度的实验操作在本领域中是众所周知的。经过滤的水溶液中包含的银离子浓度低于约 10 ppm。