

# 亚氨基二乙酸酸化母液资源化研究

刘勇, 王玉萍, 袁俊秀, 彭盘英

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 江苏, 南京)

**[摘要]** 在亚氨基二乙酸酸化母液中加入  $\text{Ca}^{2+}$ , 在一定条件下使它们形成亚氨基二乙酸钙络合物沉淀, 沉淀分离后酸化得到亚氨基二乙酸产品. 研究了物料配比、反应温度、反应时间、溶液 pH 值等因素对亚氨基二乙酸回收率的影响. 结果表明在本研究的最佳工艺条件下, 总回收率达 87.8%.

**[关键词]** 亚氨基二乙酸, 母液, 资源化, 氢氧化钙

**[中图分类号]** X703, **[文献标识码]** A, **[文章编号]** 1001-4616(2005)03-0061-04

## Utilization Acidified Solution of Iminodiacetic Acid

Liu Yong, Wang Yuping, Yuan Junxiu, Peng Panying

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, China)

**Abstract:**  $\text{Ca}^{2+}$  was added into the acidified solution of iminodiacetic acid and formed the coordinated complex precipitate in a certain condition. The product of iminodiacetic acid could be got by separating and acidifying. Different effects on the recovery of iminodiacetic acid were discussed in detail, such as raw material ratio, reaction temperature, reaction time, pH value of solution. The result shows that the total recovery is 87.8% in the best condition.

**Key words:** iminodiacetic acid, wastewater; utilization, calcium hydroxide

## 0 引言

亚氨基二乙酸及其钠盐是重要的有机化工原料之一. 在农药行业是合成草甘膦的重要原料<sup>[1]</sup>; 在电镀、化学镀行业, 可作为化学镀金和三价铬电镀液的配制原料; 利用其螯合性, 还可作为无色配位体用于合成新型偶氮基络合染料及印刷线路板预涂焊剂中的螯合剂组分<sup>[2,3]</sup>; 另外, 它又是一种重要精细化工中间体, 作为一种二元酸, 合成聚酯树脂, 其制品具有优良的气体阻隔性, 具有广泛的应用前景.

亚氨基二乙酸的生产方法根据使用起始原料的不同有很多种工艺<sup>[1-3]</sup>. 但大多数工艺都是首先生成亚氨基二乙酸钠盐, 再用盐酸酸化结晶析出亚氨基二乙酸产品. 由于溶解度的原因, 酸化母液中尚含有一定量的亚氨基二乙酸, 其浓度约为 60 g/L. 对母液中亚氨基二乙酸进行回收的方法国内外有很多研究报道, 如采用分步浓缩结晶<sup>[4]</sup>、离子交换法、电渗析技术<sup>[5]</sup>等回收方法. 这些方法不是工艺较复杂就是成本偏高. 本文针对以上回收方法存在的不足, 提出了在亚氨基二乙酸酸化母液中加入价廉易得的钙盐, 使它与母液中的亚氨基二乙酸形成络合物沉淀, 将沉淀分离后酸化得到亚氨基二乙酸产品的回收方法, 并对各反应的条件进行了优化选择.

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

实验试剂: 亚氨基二乙酸 (A. R.), 氢氧化钠 (A. R.), 氢氧化钙 (A. R.), 浓盐酸 (A. R.), 亚氨基二乙酸母

收稿日期: 2005-03-25.

作者简介: 刘勇, 1978—, 硕士研究生, 主要从事环境科学的学习与研究. E-mail: liuyong 54@etang.com.

通讯联系人: 彭盘英, 1952—, 教授, 主要从事环境科学的教学与研究. E-mail: pengpanying@njnu.edu.cn

液(来自生产车间)。

实验仪器:ZD-B 自动电位滴定仪,E-201 型 pH 塑壳复合电极,DZF-6020 型真空干燥箱,CL-2 型恒温加热磁力搅拌器。

### 1.2 分析方法<sup>[6]</sup>

分析原理:在 pH 为 5.10 的水溶液中,1 mol 亚氨基二乙酸能与 1 mol  $Pb^{2+}$  络合而释放出 1 mol  $H^+$ 。故通过测定溶液中被置换出的  $H^+$  的量便可确定亚氨基二乙酸的量。

溶液中亚氨基二乙酸浓度测定:取 2 mL 溶液于 250 mL 烧杯中,加一定量蒸馏水稀释,用稀 HCl 溶液调节溶液的 pH 值至 5.10,加入 25 mL 0.2 mol/L 的  $Pb(NO_3)_2$  溶液,用 NaOH 标准溶液滴定至溶液 pH 值为 5.10。记下消耗 NaOH 标准溶液的体积,按下式计算溶液中亚氨基二乙酸浓度  $C$ (mol/L):

$$C = \frac{VC_1}{2}$$

式中: $V$  为滴定消耗 NaOH 标准溶液的体积(mL); $C_1$  为 NaOH 标准溶液的浓度(mol/L)。

晶体中亚氨基二乙酸含量测定:称取适量亚氨基二乙酸结晶产品于 250 mL 烧杯中,加一定量蒸馏水溶解,用稀 NaOH 溶液调节溶液的 pH 值至 5.10,加入 25 mL 0.2 mol/L 的  $Pb(NO_3)_2$  溶液,用 NaOH 标准溶液滴定至溶液 pH 值为 5.10。记下消耗 NaOH 标准溶液的体积,按下式计算晶体中亚氨基二乙酸质量分数  $w$ :

$$w = \frac{VCM}{1000m}$$

式中: $V$  为滴定消耗 NaOH 标准溶液的体积(mL); $C$  为 NaOH 标准溶液的浓度(mol/L); $M$  为亚氨基二乙酸摩尔质量(g/mol); $m$  为样品质量(g)。

### 1.3 实验方法

取一定体积的亚氨基二乙酸酸化母液于 250 mL 烧杯中,边搅拌边加入一定量的  $Ca(OH)_2$ ,用盐酸调节溶液 pH 值至某一定值后,将溶液转入 250 mL 三颈烧瓶中,在一定温度下搅拌反应一段时间,冷却,抽滤得到亚氨基二乙酸钙滤饼。测定滤液中所含亚氨基二乙酸的质量,并计算亚氨基二乙酸的回收率。

再取一定量的亚氨基二乙酸钙滤饼于 100 mL 三颈烧瓶中,加入少量水搅拌。定量加入浓盐酸升温反应后,冷却结晶,得到亚氨基二乙酸回收产品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度对亚氨基二乙酸钙回收率的影响

在反应物料比为 1:1(物质的量之比),溶液 pH 值为 11.67,反应时间为 1 h 的条件下,考察不同反应温度对亚氨基二乙酸钙回收率的影响,实验结果见图 1。

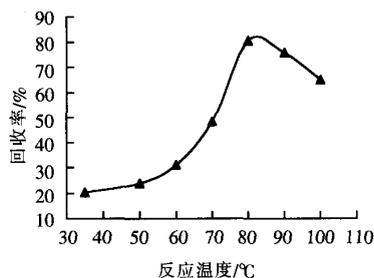


图 1 反应温度对生成亚氨基二乙酸钙回收率的影响

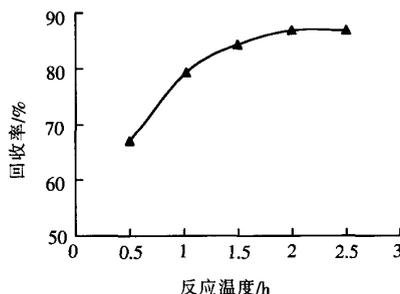


图 2 反应时间对亚氨基二乙酸钙回收率的影响

由图 1 可以看出,随着反应温度的增加,产品回收率逐渐增大,当温度达到 80 °C 时达到最大值。而当温度继续增大时回收率反而减小。实验结果表明适宜反应温度为 80 °C。

### 2.2 反应时间对亚氨基二乙酸钙回收率的影响

在反应物料比为 1:1(物质的量之比),溶液 pH 值为 11.67,反应温度为 80 °C 的条件下,考察不同反

应时间对亚氨基二乙酸钙回收率的影响,实验结果见图2。

随着反应时间的增加,产品回收率增大,但反应时间自2 h之后,亚氨基二乙酸钙的回收率变化不大,说明反应已基本完全。

### 2.3 溶液 pH 值对亚氨基二乙酸钙回收率的影响

在反应物料比为 1:1(物质的量之比),反应温度为 80 ℃,反应时间为 2 h 的条件下,考察不同溶液 pH 值对亚氨基二乙酸钙回收率的影响,实验结果见图3。

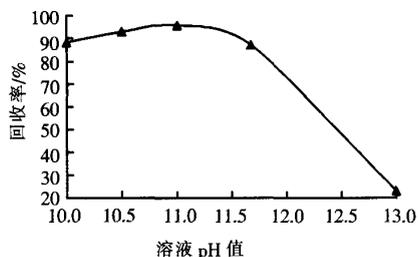


图3 溶液 pH 值对亚氨基二乙酸钙回收率的影响

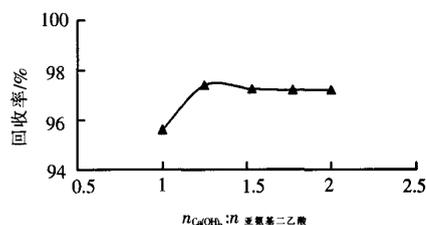


图4  $\text{Ca(OH)}_2$  用量对亚氨基二乙酸钙回收率的影响

随着溶液 pH 值的增大,产品回收率也增大,但 pH 值高于 11.00 时,溶液中钙离子会生成  $\text{Ca(OH)}_2$  沉淀,使得生成亚氨基二乙酸钙的量减少,回收率降低.因此最佳溶液 pH 值为 11.00。

### 2.4 $\text{Ca(OH)}_2$ 用量对亚氨基二乙酸钙回收率的影响

选择反应温度为 80 ℃,反应时间 2 h,溶液 pH 值为 11.00,控制不同的反应物料比,考察不同物料比对亚氨基二乙酸钙回收率的影响,实验结果见图4。

随着反应物  $\text{Ca(OH)}_2$  加入量的增大,亚氨基二乙酸钙回收率也逐渐增大.但溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度过大,过量  $\text{Ca}^{2+}$  会与溶液中  $\text{OH}^-$  反应生成  $\text{Ca(OH)}_2$  絮状沉淀,不会使得亚氨基二乙酸钙的回收率增加.因此最佳物料用量比  $n_{\text{Ca(OH)}_2} : n_{\text{亚氨基二乙酸}} = 1.25 : 1$ 。

### 2.5 盐酸用量对酸化反应的影响

在得到亚氨基二乙酸钙滤饼后,需要通过加盐酸酸化使其转变成亚氨基二乙酸结晶产品.在反应时间为 0.5 h,反应温度为 80 ℃ 的条件下,考察不同盐酸加入量对亚氨基二乙酸回收率的影响,实验结果见图5。

络合物亚氨基二乙酸钙具有一定的稳定性,酸化过程中酸需稍过量.随着盐酸加入量的增大,产品回收率增大.但盐酸加入量过大时,由于部分亚氨基二乙酸生成了盐酸盐,而盐酸盐的溶解度大于亚氨基二乙酸,使得产品回收率减小.最佳反应物料比  $n_{\text{HCl}} : n_{\text{亚氨基二乙酸钙}} = 4 : 1$ 。

### 2.6 反应时间对酸化反应的影响

在反应温度为 80 ℃ 的条件下,选择反应物料比  $n_{\text{HCl}} : n_{\text{亚氨基二乙酸钙}} = 4 : 1$ ,考察不同反应时间对产品回收率的影响,实验结果见图6。

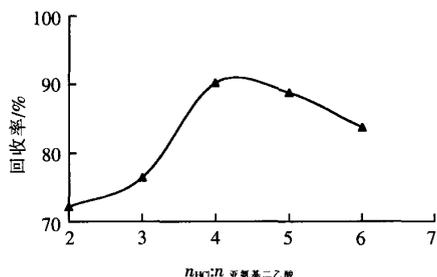


图5 物料配比对产品回收率的影响

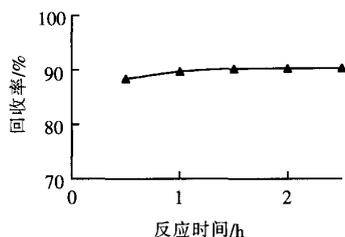


图6 反应时间对产品回收率的影响

由图6可知,亚氨基二乙酸钙酸化反应是一个快速反应,反应时间对产品的回收率影响不大,在 1 ~ 1.5 h 反应已基本完成。

## 2.7 反应温度对酸化反应的影响

选择反应物料比  $n_{\text{HCl}}:n_{\text{亚氨基二乙酸钙}} = 4:1$ , 反应时间为 1.5 h, 考察不同反应温度对产品回收率的影响, 实验结果见图 7.

随着反应温度的增大, 亚氨基二乙酸的回收率也逐渐增大. 最适宜反应温度为 80 °C 左右.

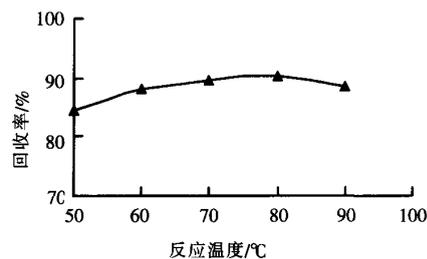


图7 反应温度对产品回收率的影响

## 3 结论

(1) 在亚氨基二乙酸酸化母液中加入  $\text{Ca}^{2+}$ , 在一定条件下使它们形成亚氨基二乙酸钙络合物沉淀, 沉淀分离后酸化得到亚氨基二乙酸产品. 亚氨基二乙酸产品总回收率达到 87.8%.

(2) 将回收得到的亚氨基二乙酸产品进行元素分析, 结果 C:36.07%; H:5.27%; N:10.42%. 证实回收所得产品为亚氨基二乙酸.

(3) 合成亚氨基二乙酸钙最佳实验操作条件为: 反应温度: 80 °C、反应时间: 2 h、反应酸度: pH = 11.00、物料用量比  $n_{\text{Ca(OH)}_2}:n_{\text{亚氨基二乙酸}} = 1.25:1$ , 亚氨基二乙酸钙回收率为 97.4%.

(4) 酸化亚氨基二乙酸钙制备亚氨基二乙酸最佳实验操作条件为: 反应温度: 80 °C、反应时间: 1 ~ 1.5 h、物料用量比  $n_{\text{HCl}}:n_{\text{亚氨基二乙酸钙}} = 4:1$ , 所得产品回收率为 90.2%.

### [参考文献]

- [1] 曾小君, 杨高文, 杨刚. 亚氨基二乙酸的合成研究[J]. 农药, 2002, 41(6): 19—20.
- [2] 刘长春. 亚氨基二乙酸的开发与应用[J]. 应用化学, 2001, 30(2): 16—18.
- [3] 金丽, 冯世宏. 亚氨基二乙酸的合成与应用[J]. 辽宁工学院学报, 2001, 21(1): 15—16.
- [4] Robert W Bragdon, Jon C Thunberg, William P Moore. Process for recovering iminodiacetic acid from sodium chloride solutions[P]. USPat.: 3852344, 1973-11-15.
- [5] De Diego Zori Asuncion, Martin Ramon Juan Luis, Ochoa Gomez Jose Ramon. Process for the isolation and purification of free acids, starting from their salts, By electrodialysis [P]. EPPat: 0438369, 1991-07-24.
- [6] 蔡哲斌, 严赞开, 李爱国. 亚氨基二乙酸盐酸盐的合成[J]. 湖北农学院学报, 1999, 19(3): 256—259.

[责任编辑: 孙德泉]

(上接第46页)

### [参考文献]

- [1] Ostojic S, Panja D. Response of a hexagonal granular packing under a localized external force[J]. J Stat Mech, 2005: p01011-1—p01011-38.
- [2] Coppersmith S N, Liu C, Majumdar S, et al. Model for force fluctuations in bead packs[J]. Phys Rev E, 1996, 53(5): 4673—4685.
- [3] Liu C H, Nagele S R, Coppersmith S N, et al. Force fluctuations in bead packs[J]. Science, 1995, 269(5223): 513—515.
- [4] Geng J, Howell D, Lonqhi E, et al. Footprints in sand: the response of a granular material to local perturbations[J]. Phys Rev Lett, 2001, 87(3): 035506-1—035506-4.
- [5] Geng J, Reydellet G, Clement E, et al. Green's function measurements of force transmission in 2D granular materials[J]. Physica D, 2002, 182(3—4): 274—303.
- [6] Edwards S F, Grinev D V. Transmission of stress in granular material as a problem of statistical mechanics[J]. Physica A, 2001, 302(1—4): 162—186.

[责任编辑: 丁蓉]