

文章编号:1674-2869(2009)01-0010-03

渗析法合成甲酸钙

薛强,陈金芳*,陈启明,赵芬

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:采用三室离子交换膜渗析法,将甲酸钠与氢氧化钙转化为甲酸钙,为探索一条合成甲酸钙的绿色工艺提供参考依据。实验过程中,以浓度差为推动力使 HCOO^- 与 OH^- 通过阴离子交换膜进行交换,使 Ca^{2+} 与 HCOO^- 结合生成甲酸钙。考察了甲酸钠初始浓度及膜使用周期对离子交换率的影响。结果表明,甲酸钠的浓度为 15 g/L 时产物中 HCOO^- 含量最高;在相同的条件下,随着阴膜使用周期的增加膜效率下降,第一次实验中 Ca^{2+} 最高含量为第四次的 1.68 倍, HCOO^- 最高含量为 2.13 倍。

关键词:甲酸钙;渗析;离子交换

中图分类号:TQ132.3¹2

文献标识码:A

0 引言

甲酸钙是一种含甲酸的钙盐,钙的有效含量为 30%,甲酸为 69%。它是一种有广泛用途的化工产品。甲酸钙除在饲料行业^[1,2]的大量应用外,同时也广泛应用于食品、化工、建材、制革、石油等工业生产上^[3-4]。此外甲酸钙是一种很有营养价值的水溶性矿物盐,它可以添加到食物中,用以补充人体所需的钙离子^[5]。甲酸钙是一种白色的结晶或粉末,不潮解,溶于水,不溶于醇,无毒,pH 值为中性,400 °C 时分解^[6]。

工业化生产甲酸钙的方法主要是碳酸钙法和氢氧化钙法^[1,7],上述两种方法生产甲酸钙的成本很高,没有市场竞争力,且消耗化学药品多,操作环境差。为了满足市场对低成本高质量甲酸钙的需求,急需开发一套具有原料来源和价格优势,而且符合绿色化学原子经济性要求的新的甲酸钙合成工艺。本实验的目的是考察利用甲酸钠和氢氧化钙直接合成甲酸钙的可行性,为探索合成甲酸钙的新工艺提供一定的参考基础及理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

氢氧化钙,分析纯;甲酸钠,工业级;乙二胺四乙酸二钠,分析纯;钙红指示剂,分析纯;氢氧化钠,分析纯;高锰酸钾,分析纯;硫代硫酸钠,分析

纯;碘化钾,分析纯;淀粉指示剂,分析纯。

渗析装置,本实验室组装;501 型超级恒温器,上海实验仪器有限公司生产;RS 300 潜水泵,中山日胜电器制品有限公司生产;PHS-3 型精密 pH 计,上海今迈仪器仪表有限公司生产。

1.2 实验原理和装置

实验采用由两张阴离子交换膜组成的三室渗析系统,实验原理如图 1 所示。在 1 室与 3 室中通入一定浓度的甲酸钠溶液,2 室中通入氢氧化钙饱和溶液,各溶液通过各自的泵进行循环操作,在浓度差的作用下推动下,2 室中的 OH^- 与 1 室和 3 室中的 HCOO^- 选择性地透过阴膜进行交换。在循环过程中,1 室和 3 室不断向 2 室提供 HCOO^- ,并与其中的 Ca^{2+} 结合生成甲酸钙。实验采用分批式循环操作,在室温下进行。

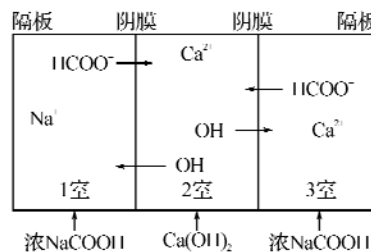


图 1 实验原理图

Fig. 1 The schematic diagram of principle of the experiment

1.3 HCOO^- 与 Ca^{2+} 的测定

1.3.1 HCOO^- 的测定 采用硫代硫酸钠滴定法

收稿日期:2008-09-02

作者简介:薛强(1982-),男,内蒙古化德县人,硕士研究生。研究方向:化学工艺。

指导老师:陈金芳,教授,硕士生导师。研究方向:化学工程与工艺专业精细化工。*通信联系人

测定甲酸根含量^[8].取样品液 10 mL 与碘量瓶中,加入 0.1 g 无水碳酸钠,25 mL 0.1 mol/L 的高锰酸钾标准溶液,在 80 ℃ 水浴中加热 30 min,冷却.加入 5 mL 4 mol/L 的硫酸、1.0 g 碘化钾,加盖于暗处放置 5 min,用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定,近终点时,加入 1.5 mL 0.5% 的淀粉指示剂,继续滴定至溶液蓝色消失,同时做空白实验.计算样品中甲酸根的含量:

$$W_{\text{HCOO}^-} = \frac{(V_1 - V_2) \times C \times 22.52}{V \times 1000} \times 100\%$$

式中:V 为取样体积(mL);V₁ 为滴定空白样消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积(mL);V₂ 为滴定样品消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积(mL);C 为硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度(mol/L);22.52 为每 0.5 mol 甲酸根的克数.

1.3.2 Ca²⁺ 的测定 采用络合滴定法测定钙离子的含量^[9-10].取样品液 10 mL 于 100 mL 的容量瓶中,蒸馏水定容,用移液管量取 10 mL 于锥形瓶中,加入 40 mL 蒸馏水,摇匀,用滴定管加入 0.05 mol/L EDTA 标准溶液 25 mL(以接近滴定

终点为宜),然后加入 10 mL 质量分数为 10% 氢氧化钠溶液、质量分数为 1% 钙红指示剂 0.1 g,继续用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由红色刚好变成纯蓝色为终点.记录消耗 EDTA 标准溶液的体积.计算 10 mL 稀释后样品中的钙离子含量如下:

$$X_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}}}{1000}$$

式中:C_{EDTA} 为 EDTA 标准溶液的物质的量浓度(mol/L);V_{EDTA} 为滴定所消耗 EDTA 标准溶液的体积(mL).

2 结果与讨论

2.1 渗析时间对转化率的影响

配制氢氧化钙饱和溶液及 15 g/L 甲酸钠溶液,把两种原料液分别装入相应的储瓶中,测定初始溶液的 pH 值及初始溶液中 Ca²⁺ 及 HCOO⁻ 的含量,启动循环泵,每隔 1 h 取氢氧化钙及甲酸钠槽样各 10 mL,分析各样品的 pII 值(如表 1 所示)及钙离子和甲酸根的含量(如图 2 所示).

表 1 渗析过程 pII 值的变化

Table 1 Time course of pH with synthesis process

t/h	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
氢氧化钙槽 pII	13.84	13.52	13.31	13.16	13.03	12.94	13	12.58	12.39	12.30
甲酸钠槽 pII	6.65	7.74	8.68	9.32	10.19	11.07	11.43	11.89	12.06	12.12

由上表 1 和图 2 可知,渗析过程中,阴离子以浓度差为推动力透过阴离子交换膜进行交换.实验初,两甲酸钠槽浓度高,能够提供足够的推动力(浓差扩散),两离子的变化速率明显提高,随后减慢直至平衡,pII 值变化也较快;7 h 以后,随着氢氧化钙槽内 HCOO⁻ 的不断增多,膜两侧浓度差逐渐减小,离子交换的推动力亦相应减小,直至膜两侧形成一种动态平衡,故离子交换速率及 pH 值逐渐趋于平稳.

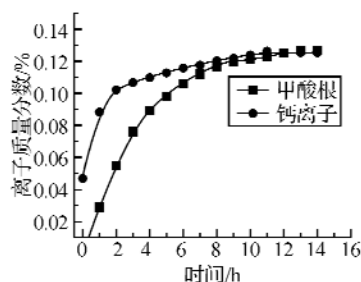


图 2 离子质量分数随时间变化

Fig. 2 Time course of ion contents

2.2 甲酸钠浓度对离子交换的影响

配制氢氧化钙饱和溶液和质量浓度分别为 3 g/L、5 g/L、7 g/L、9 g/L、12 g/L、15 g/L、17 g/L、19 g/L 甲酸钠溶液进行实验,分别在 8 h

取样,测定各样品甲酸根和钙离子质量分数,如图 3 所示.

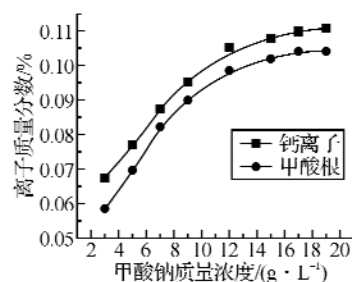


图 3 甲酸钠 mol 浓度对离子交换率的影响

Fig. 3 Effect of sodium formate concentration on ion exchange ratio

如图 3 所示,在相同的渗析时间,甲酸钠溶液的质量浓度越高,膜两侧阴离子浓度差越大,渗析传质速率增大^[11],离子交换速率越快.但溶液的质量浓度不能太高,因随着溶液电解质质量浓度的增加,由于 Donnan 效应^[12]的影响,离子交换膜的选择透过性会降低.同时,离子交换膜具有一定的交换能力,虽然增加质量浓度可以提高交换容量,但离子质量浓度大于离子交换膜交换容量时,离子交换便不再进行.由图 3 可知,甲酸钠质量浓度为 15 g/L 时,离子交换量最大.

2.3 离子交换膜的使用周期对离子交换的影响

相同的条件下同一批阴离子交换膜实验 4 次,每隔 1 h 取样一次,测定各样品甲酸根和钙离子的含量,结果如图 4 所示。

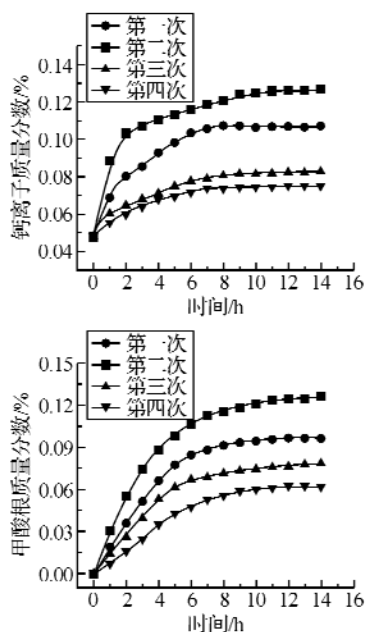


图 4 离子交换膜使用周期对离子交换率的影响

Fig. 4 Effect of using period of ion exchange membrane on ion exchange ratio

如图 4 所示,随着实验次数的增加,离子交换速率明显的下降.原因是溶液中 Ca^{2+} 质量分数的 2% 可以通过在大分子链架桥可以形成沉淀,沉积在离子交换膜中,膜阻值增大,从而使膜的渗透性下降;同时溶液中的杂质可能对膜有一定的机械损伤,降低膜的性能.由图 4 可知,在相同的时间内,第一次实验中钙离子最高是第四次实验的 1.68 倍,甲酸根含量为 2.13 倍.为了保证离子交换膜的高效率运行,必须根据膜的设计需要运行操作,适时维修清洗,提高其工作效率。

3 结 语

阴离子交换膜渗析法可以用于合成甲酸钙,且甲酸钠的浓度及膜使用周期对离子交换率均有

明显的影响.由于氢氧化钙溶解度非常低,离解程度小,且是以浓度差作为推动力的交换过程,所以传质速度慢,效率较低,如何提高钙离子的离解能力将是后续工作的重点.整个过程投资少,绿色环保,节省能源,有一定的应用价值。

参考文献:

- [1] 黄建华. 甲酸钙的合成、测定及其在乳猪料中的应用[J]. 中国饲料, 2005, 16(1): 16-17.
- [2] McIntyre L. II, Weston S. J. An investigation of the safety of oral calcium formate in dairy cows using clinical, biochemical and histopathological parameters[J]. New Zealand Veterinary Journal. 2002, 50(5): 195-198.
- [3] 张时能, 郭仕唐. 黄磷尾气的综合利用[J]. 磷肥与复肥, 1999, 14(1): 65-69.
- [4] 罗宗恬. 甲酸钙的合成[J]. 磷酸盐工业, 2000, (1): 24-26.
- [5] Hanzlik R. P., Fowler S. C., Eells J. T. Absorption and elimination of formate following oral administration of calcium formate in female human subjects[J]. The American Society for Pharmacology and Experimental Therapeutics. 2005, DMD 33: 282-286.
- [6] Fakcev A. A., Sukhanovskaya A. I. Preparation of Ultrapure Calcium Formate[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2006, 79(1): 1-5.
- [7] 钟国清. 饲料添加剂甲酸钙的合成研究与应用[J]. 粮油食品科技, 2002, 10(1): 23-24.
- [8] 王九思, 马思基. 甲酸钙的合成及应用研究[J]. 甘肃化工, 1993, (1): 14-16.
- [9] 武红杰, 李振华, 马新宾. 氢氧化钙羧基化合成甲酸钙工艺研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2007, 23(2): 168-172.
- [10] 杨俊贞, 黄达全, 张波. 甲酸根含量测定方法研究[J]. 钻井液与完井液, 2004, 21(5): 40-43.
- [11] 李辉波, 牛玉清, 黄崇元, 等. 渗析法从铀溶液中分离硫酸的进一步探索[J]. 2007, 26(1): 19-23.
- [12] 李基森, 许景文, 徐元耀, 等. 离子交换膜及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1977: 6-7.

(下转第 24 页)