

以草酸钠为原料 膜法制取草酸和烧碱的研究

郑竹林* 陈大福

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

吴永清 李生梵

(青海电化厂, 西宁 810015)

摘要 本文提供了一个用离子膜电解法生产草酸的新工艺, 研究了草酸钠的提纯和制取草酸新方法的工艺条件, 求取了技术经济指标, 解决了传统工艺的三废污染和产品质低等问题。

关键词 离子交换膜 草酸 电解

草酸是一种最简单而重要的有机二元酸, 是一种有广泛用途的化工产品, 主要用作纺织工业的清洁剂、助染剂, 非铁金属的表面磨光, 去锈脱色剂, 以及药物合成, 食品防腐剂等^[1]。

草酸在自然界, 以钾盐和钙盐存在于酢浆草、酸模草、大黄等植物中^[2], 是一种无色透明的晶体, 比重 1.653(19/4), 熔点 101~102℃, 离解常数 $PK_a=1.2$ 。

草酸生产工艺, 有以纤维素为原料的碱煮法和硝酸氧化法^[3], 以一氧化碳和烧碱为原料的甲酸盐法。这些方法都是先制得草酸钠, 然后用氢氧化钙或硫酸铅制得草酸盐沉淀再用硫酸分解沉淀得到草酸, 目前国外也有用乙二醇以硝酸和硫酸直接氧化制取草酸的工艺^[4]。

我国目前生产草酸主要方法是甲酸盐法, 该工艺流程长, 消耗化学药品多, 操作环境差, 环境污染严重, 而且产品质量不易提高。在目前市场竞争剧烈的今天, 改革草酸生产工艺是一个十分关键的课题。

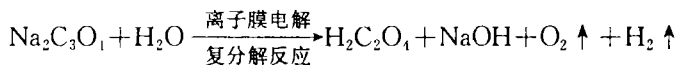
我们根据草酸和草酸钠的性质, 以及膜分离技术的特点, 提出了以草酸钠为原料膜法制取草酸和烧碱, 这样就可以缩短草酸生产的工艺流程。操作环境好, 免除酸碱、重金属等对环境的污染, 更重要的是产品质量高, 用途更广。该工艺得到的烧碱可以返回合成甲酸钠, 从而节省了大量化工原料。本工艺具有操作方便容易自动化等优点。

1 工艺原理

原料草酸钠, 是由草酸厂中的中间产品提供。

以草酸钠为原料制取草酸和烧碱是利用离子膜电解复分解反应来完成的。草酸钠在水溶液中离解成 Na^+ 和 $C_2O_4^{3-}$ 离子, 离子在电场作用下, 作定向移动, 而离子膜又能选择性地通过特定的离子, 电极反应放出 H_2 和 O_2 并得到 OH^- 和 H^+ , 从而与 $C_2O_4^{2-}$ 和 Na 分别结合成 $H_2C_3O_4$ 和 $NaCl$ 。总反应为:

* 本文执笔者, 参加本研究的还有朱晔、冉广芬、徐晓娟、李红兵、姜淑云、马容莲、张英娥等



离子膜电解复分解反应的原理见图 1。

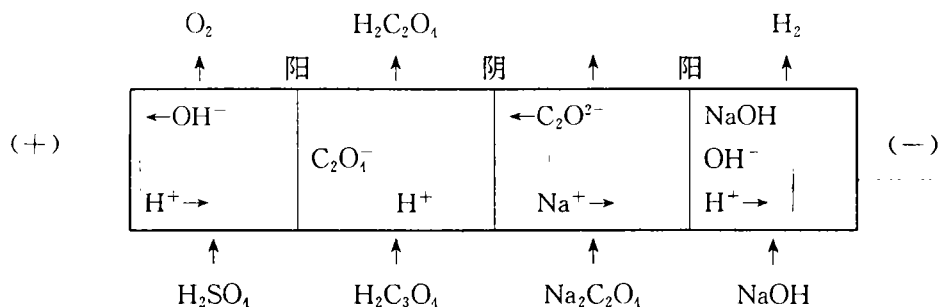
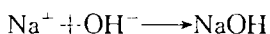
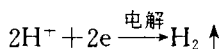
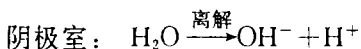
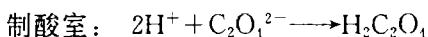
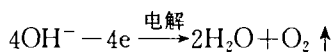
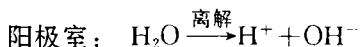


图 1 膜法制草酸和烧碱原理图

图 1 是一个三膜四室的电解槽,各室组成名称为 1. 阳极室,其中加硫酸溶液主要是起导电介质作用;2. 为制草酸室,主要是接受从阳极室迁移过来的 H^+ 和草酸钠溶液中迁移过来的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 结合成草酸;3. 脱盐室,草酸钠溶液在这里进行阴阳离子分开;4. 阴极室,由电极反应得到的 OH^- 与脱盐室迁移过 Na^+ 结合成 NaOH 。

当槽的两端通上直流电后,在阳极室内, OH^- 在阳极上放电,放出氧气,而 H^+ 在电场作用下通过阳极侧的阳膜进入制酸室与脱盐室迁移过来的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 结合成草酸;同时, H^+ 受阴膜阻挡而不能继续向阴极运动;在脱盐室内的草酸钠离解成 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 Na^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 受电场影响通过阴膜进入制酸室;由于阳极侧的阳膜阻挡使 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子留在制酸室,与 H^+ 结合成草酸,脱盐室内的 Na^+ 在电场作用下通过阴极侧的阳膜迁移到阴极室与阴极室中的 OH^- 结合成 NaOH 。 H^+ 在阴极上放电,生成氢气。

整个膜电极复分解反应的产物和方程式为:



反应的产物是 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 NaOH 、 O_2 和 H_2 ,操作环境和条件都比较好,没有环境污染等问题。

2 工艺流程原理

由于现有的生产草酸的工厂大都采用以一氧化碳与烧碱加温加压合成甲酸钠,再由甲酸钠脱氢制得草酸钠。本工艺流程是从制得草酸钠后开始的;然后对草酸钠进行必要的精制以适应离子膜过程的原料要求,草酸钠经膜电解复分解后得到的草酸溶液进行蒸发,冷却结晶,烘干得成品草酸,母液返回到离子膜电解槽,工艺流程见图 2。

由于工业草酸钠是生产草酸的中间产物,是由甲酸钠脱氢得到的,所以草酸钠中含有生产

甲酸钠时带来的杂质,主要有氢氧化钠,碳酸钠和未反应的甲酸钠。这些杂质对草酸有害,特别是甲酸钠在反应时其甲酸根与草酸根一起迁到制酸室,使草酸的纯度降低,所以对工业草酸钠进行精制以除去氢氧化钠,碳酸钠和甲酸钠是必要的,我们利用草酸钠的溶解度远低于其他杂质的特点,可将杂质洗去。

经过洗涤的草酸钠再加热溶解,滤去水不溶物,就可作为电解的原料液,经电解后的稀草酸钠再去溶解精制过的草酸钠。

在电解过程中不断取出阴极室的氢氧化钠,这些碱可返回到合成甲酸钠工序。

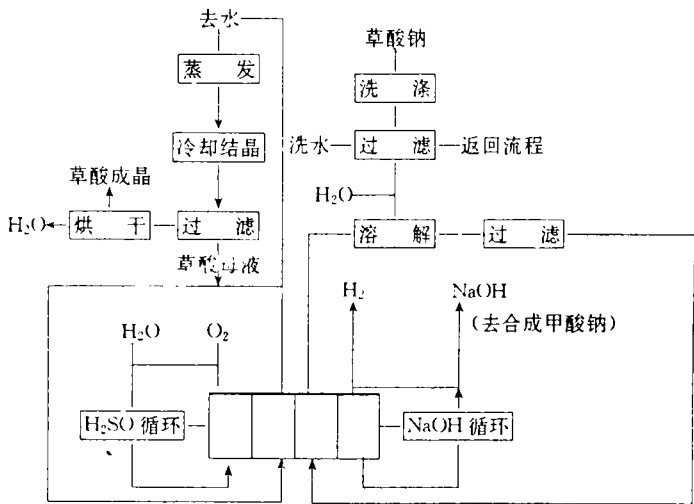


图 2 膜法制草酸和烧碱工艺流程图

随电解时间增加草酸溶液不断增加,将增加的草酸溶液取出,经蒸发结晶制取草酸,结晶母液又作为电解草酸的原料,由于这个过程中没有杂质积累,因此,草酸母液可以反复使用,本方法蒸发水量比老方法少。

阳极室的硫酸仅仅起导电介质作用。因此,只要不断补加水以保持硫酸一定浓度就可以了。

3 试验用主要设备和原料

3.1 离子交换膜的材质产地见表 1

表 1 试验用离子交换膜

阳离子交换膜			阴离子交换膜		
产地	代号	材质	产地	代号	材质
美国杜邦公司	Nf423	全氟	四川晨光化工厂	Am	聚氯乙烯
美国杜邦公司	Nf901	全氟	四川晨光化工厂	E205	
南通膜材料所	C423	全氟	上海有机所	C422	
上海原子核所	NF-1	全氟	上海原子核所	NF-2	
江阴化工厂	F101				

3.2 试验用主要材料

(一)硫酸、草酸、氢氧化钠

(二)草酸钠,由黑龙江省银溪化工总厂提供,是该厂生产草酸的原料,由甲酸钠脱氢后的产品。

3.3 试验用主要设备

(一)电解槽,外形尺寸:70×165mm;内腔尺寸:40×180mm;本所工厂加工。

(二)阳极:钛板镀铂,由天津大学镀制。

(三)阴极:不锈钢板。

(四)电源:型号JWL-30Ⅲ型,直流稳流器,上海第二电表厂制造。

(五)泵:两台双头蠕动泵,美国COLL公司生产。

(六)恒温水浴。

(七)电表:直流电压表和电流表各一块,0.5级。

4 试验方法和步骤

由于我们由三膜四室的电槽,所以有四种溶液,通电前要使溶液温度与电槽平衡,否则影响槽电压。

试验方法和步骤如下:

1. 将膜与槽框组装好,并接好管路。

2. 把四种原料液:硫酸、草酸、草酸钠和氢氧化钠分别装入四个循环瓶中,并且测量原料液的体积和浓度。

3. 开动蠕动泵,调到一定流量,溶液循环一定时间后,使电槽与溶液都达到一定温度。

4. 接好电源和电槽之间的导线,然后通电,调节电流到指定值,并记录通电时间、槽电压和电流值。

5. 每隔一定时间记一次电流、槽电压和水浴温度。

6. 电解结束时,记录结束时间、电流、槽电压值,然后切断电源。

7. 将泵倒转使电槽中溶液全部排入循环瓶中,然后分别测定四种溶液的体积和浓度。

8. 分别计算制草酸和碱的电流效率和电耗。

5 工艺条件试验

5.1 工业草酸钠精制试验

由于工业草酸钠是由一氧化碳与氢氧化钠合成得甲酸钠,然后由甲酸钠脱氢得草酸钠。因此,草酸钠中含有一些对膜法工艺不利的杂质必须除去,这些杂质主要有甲酸钠、氢氧化钠、碳酸钠和水不溶物等,由牡丹江市银溪化工总厂提供的工业草酸钠组成见表2。

表 2. 工业草酸钠组成(%)

项 目	含量	甲酸钠	碱量	含水量	水不溶物
编 号	Na ₂ C ₂ O ₄	NaHCO ₃	(以 Na ₂ CO ₃ 计)		
N-OS	92.72	3.11	1.23	2.31	0.0135

有关资料^[5]介绍甲酸钠的溶解度远远大于草酸钠的溶解度的特点(见图3),另外工业草酸钠含甲酸钠的量又比较少,因此,可以在室温下,用饱和的草酸钠溶液洗涤工业草酸钠即可

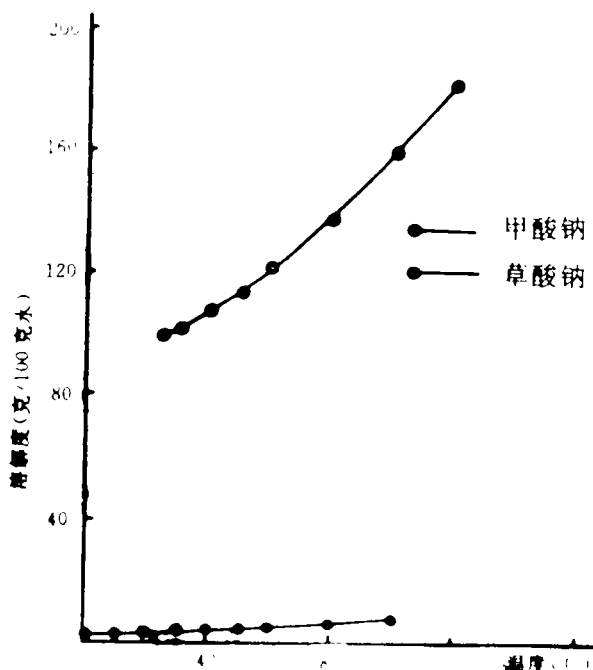


图 3. 甲酸钠、草酸钠溶解度

除去其中的甲酸钠、氢氧化钠和碳酸钠等杂质，从而可防止甲酸混入草酸产品中。

草酸钠精制主要进行了不同洗涤时间的试验及滤饼用 30ml 水洗涤和不用水洗涤的试验，方法是用工业草酸钠配成饱和溶液 250ml，加入 100 克固体工业草酸钠，然后经不同搅拌时间后，进行过滤，再用 30ml 水洗滤饼，最后将滤饼烘干分析草酸钠含量。试验结果见表 3。

从表 3 结果可以看出，工业草酸钠用饱和草酸钠溶液搅拌 10 分钟以上，并用 30ml 水洗涤滤饼可使草酸含量达到 99% 以上。

5.2 电解复分解过程试验

5.2.1 阳、阴离子膜择试验

①本试验提供的阳膜有五种，阴膜有四种（见表 1），由于 Nf901 膜是制碱较好的膜，因此，把该膜固定放在阴极侧，其他的四种阳膜与四种阴膜进行组合，选择电解条件：电流密度

100mA/cm²，硫酸浓度为 0.5M，草酸浓度为 0.75M，氢氧化钠浓度为 10M（约 30%），草酸钠为 50℃ 下饱和溶液，在电解过程中不断加入固体草酸钠并不断搅拌，试验结果见表 4。

表 3. 草酸钠不同洗涤时间试验

试验 编号	洗涤时间 (分)	草酸钠饱和溶液 (ml)	洗水 (ml)	洗涤后草酸钠			
				湿重(g)	干重(g)	含水率(%)	含量(%)
H-0	10	250	0	132.4	98.0	34.69	98.96
H-1	10	250	30	131.7	96.9	35.91	99.89
H-2	20	250	30	132.0	97.0	37.01	99.92
H-3	30	250	30	132.0	56.4	39.93	99.89

表 4. 不同阴阳膜组成的试验

试验 编号	阳膜	阴膜	平均槽 电压(V)	平均电流效率(%)		制草酸电耗 (kWh/T)	阴膜外观 情况
				草 酸	烧 碱		
N ₃ -1-	C423	NF-2	9.86	93.50	92.40	4480	完好
M ₂ -2-	C423	C422	7.25	05.00	80.81	3216	通电一次 膜不平整
M ₃ -3-	C423	E205	7.52	93.50	90/02	3301	膜有白点
M ₆ -1-	C423	AM	6.94	87.72	89.15	3321	膜完好
M ₁ -1-	f423	NF-2	13.70	91.29	90.53	6051	膜完好
M ₁ -2-	f423	C422	7.75	93.05	95.06	3514	膜不平整
M ₁ -3-	f423	E205	9.97	92.38	89.95	4524	膜有白点
M ₂ -1-	NF-1	NF-2	9.95	94.28	94.00	4489	膜完好
M ₁ -2-	NF-1	C422	7.50	94.30	92.15	3402	膜不平整
M ₁ -3-	NF-1	E205	10.09	94.82	93.91	4510	膜有白点
M ₄ -1-	F101	NF-2	8.45	94.52	91.16	3908	膜完好
M ₁ -2-	F101	C422	7.14	93.22	87.70	3225	膜不平整
M ₄ -3-	F101	E206	7.45	93.80	87.15	3386	膜有白点

②结果讨论

I 从表 4 可以看出,我们所选用的几种膜都有较高的电流效率。

II 从外观看,在电解过程中四种阳膜没有明显的变化。

III 从表中看出,槽电压的高低与电耗的多少主要取决于阴膜。

IV 结论:由于 NF-1、NF-2 及 C422 都没有商品膜是试产品,同时在性能方面也不太理想,所以不选用。F101 有商品膜但物理性能不好;E205 随电解时间增加膜电阻增加,所以也不能用。C423 与 Nf425 性能差不多,我们选用 C423。AM 膜虽然电流效率略低一些,但总电耗最低,而且经较多时间电解实验性能变化不大。因此在后面的试验中选用的膜为 C423、AM 和 Nf 901。

5.2.3 电解复分解过程条件试验

①不同草酸原料液浓度试验

I 条件:本试验所用膜为 C423、AM 和 Nf901,阳极液用 0.1M、1000ml 的硫酸,草酸的体积为 500ml,氢氧化钠体积为 500ml,浓度约为 10M,水浴温度为 50℃,草酸钠体积为 1000ml,浓度 50℃饱和,并在电解过程中不断加入固体和搅拌,各室的流量为每分钟 100~130ml,电流密度为 100mA/cm²,通电时间为 3 小时,可变条件是原料液的草酸浓度。

II. 结果及讨论,试验结果见表 5

表 5. 不同草酸浓度试验结果

试验 编号	槽压 (V)	草酸通电前后			碱通电前后、			电流效率(%)		制草酸电耗 (kWh/T)
		M 前	ml 后	M 后	M 前	ml 后	M 后	草酸	碱	
M ₆ -3-2	6.44	1.7392	575.5	1.9094	10.0045	567.3	9.6982	79.45	85.32	
M ₆ -3-3	6.43	1.7992	563.2	1.9134	10.0045	567.5	9.8786	75.42	84.24	
平均	6.44		572.9	1.9113		567.1	9.6881	774.44	85.03	3538
M ₆ -4-2	6.52	1.5132	576.6	1.6994	10.0045	570.7	9.5922	76.71	81.09	
M ₆ -4-3	6.57	1.5132	571.8	1.7046	10.0045	568.1	9.6904	74.93	86.44	
平均	6.55		574.2	1.7020		569.1	9.6413	75.82	84.26	3838
M ₆ -5-2	6.65	1.2342	576.4	1.4634	10.0045	571.2	9.5902	77.79	81.72	
M ₆ -3-3	6.55	1.2342	577.3	1.4539	10.0045	570.2	9.6158	76.36	82.58	
平均	6.55		576.3	1.4539		570.7	9.6030	77.08	8215	3642
M ₆ -6-2	6.61	1.0123	576.4	1.2740	10.0045	570.2	9.6197	78.40	82.96	
M ₆ -6-3	6.63	1.0123	579.1	1.2740	10.0045	568.7	9.8631	79.58	93.16	
平均	6.62		577.7	1.2740		568.5	9.7414	78.49	88.06	3566
M ₆ -7-2	6.72	0.7610	582.1	1.0862	10.134	508.7	9.7767	86.51	82.08	
M ₆ -7-3	6.85	0.7610	580.0	1.0710	10.134	569.4	9.7237	82.00	80.69	
平均	6.78		581.1	1.0786		568.5	9.7502	83.61	81.68	3408

从表 5 试验结果看,随着草酸浓度降低,电流效率有所提高,而槽压略有升高。但对制取草酸的总电耗影响不大。当草酸原料液为 0.75M 时,电流效率最高,电耗最低,但完成液的草酸浓度只有 1M。为了提高完成液草酸浓度及考虑母液平衡等问题,草酸原料液还是以 1M 为好。

②不同原料液碱浓度的试验

该条件试验是为了考察不同原料液碱浓度对制酸、制碱电流效率的影响,进行这个试验固定条件是:草酸浓度(原料)为 1M,通电时间为 2 小时,其余条件与不同草酸原料浓度试验相同。

试验结果见表 6。从表中看出,碱浓度在 25%时,电流效率都较低;而碱浓度在 30%时,制酸制碱的电流效率都较高,制草酸的电耗也较低。

表 6. 不同碱浓度试验结果

试验 编号	平均槽压 (V)	草酸电解前后			碱电解前后			电流效率(%)		制草酸电耗 (kWh/T)
		M _前	ml _后	M _后	M _前	ml _后	M _后	草酸	碱	
M ₈ -3-1	7.12	1.0106	552.9	1.1818	7.9128	536.1	6.9682	78.13	81.19	
M ₈ -3-2	7.06	1.1006	553.6	1.2042	7.9128	536.8	6.0014	83.29	87.39	
平均	7.09		553.4	1.1930		536.5	7.9848	80.70	84.28	3777
M ₈ -5-2	6.97	1.0284	551.7	1.2147	7.7613	537.8	8.7951	90.09	89.74	
M ₈ -5-3	7.00	1.0284	552.0	1.2132	8.7613	537.6	8.8011	80.13	90.37	
平均	6.93		551.9	1.2140		537.7	8.7981	80.25	90.06	3724
B-2-4	7.10	1.0219	550.6	1.2221	10.056	547.1	9.8272	85.46	85.71	
B-2-5	7.07	1.0219	552.7	1.2210	10.056	548.3	9.8134	84.47	92.68	
平均	7.00		551.7	1.2216		547.7	9.8203	84.90	89.22	3595

③不同脱盐率的试验结果

Ⅰ. 条件:草酸原料液浓度 1M,体积 500ml;硫酸浓度为 0.75M,体积 1000ml;碱原料液浓度为 8M(约为 25%),体积 500ml;电流密度为 100mA/cm²;通电时间为 2 小时;草酸钠浓度为 50℃饱和,约 0.35M,以加入不同体积来改变脱盐率;流量同前。

Ⅱ. 结果讨论:不同脱盐率的试验结果见表 7。从表中可以看出随着脱盐率的降低,平均槽电压降低,制酸制碱电流效率变化不大,因此,脱盐率不能控制太高,即草酸钠完成液浓度不能太低,最好始终保持在 50℃饱和,以防止槽电压因草酸钠浓度降低而升高,由于草酸钠溶解度在 50℃时只有 0.35M 左右,溶液的电阻较大。

表 7. 不同脱盐率试验结果

试验 编号	平均槽压 (V)	草酸电解前		草酸钠电解后		脱盐率 (%)	电流效率(%)		草酸钠利用率 (%)
		体积(ml)	浓度(%)	体积(ml)	浓度(M)		草酸	碱	
M ₈ -1-1	7.27	1000	0.3738	910	0.2218	45.86	85.54	85.71	
M ₈ -1-2	7.31	1000	0.3738	910	0.2225	45.69	84.11	85.85	
M ₈ -1-3	7.27	1000	0.3723	901	0.2170	47.23	85.85	84.78	
平均	7.28			908	0.2206	46.26	85.17	85.45	95.76
M ₉ -2-1	7.20	1500	0.3508	1412	0.2521	32.35	85.34	81.02	
M ₉ -2-2	7.17	1500	0.3503	1410	0.2528	32.26	88.88	86.21	
M ₉ -2-3	7.22	1500	0.3551	1418	0.2584	31.21	30.43	83.74	
M ₉ -2-5	7.18	1500	0.3551	1420	0.2616	30.26	82.14	84.47	
平均	7.21		0.3530	1415	0.2582	31.18	31.20	83.86	97.79
M ₉ -3-1	7.12	2000	0.3536	1920	0.2863	22.27	78.13	81.17	
M ₉ -3-2	7.06	2000	0.3536	1920	0.2863	22.27	83.20	87.39	
平均	7.09			1920	0.2863	22.27	80.70	84.28	93.22

5.3 蒸发结晶试验

由于草酸的蒸发结晶工艺是成熟的。因此,对蒸发结晶只试验了不同草酸浓度的结晶率和收率,以便考究整个工艺中草酸母液的平衡。

试验方法是在 50℃下,4 种不同浓度的草酸溶液(电解完成液),用水冷却到 15℃并保持 30 分钟,然后过滤,记录母液体积,分析浓度,将滤饼称重、烘干、分析纯度,试验结果见表 8。

表 8. 不同草酸浓度的结晶试验

试验 编号	原料组成		结晶过滤				以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
	体积	浓度	母液		草酸固体		含量	含水率	结晶率	收率
	(ml)	(ml)	体积(ml)	浓度(M)	湿重(g)	干重(g)	(%)	(%)	(%)	(%)
J-2-1	500	1.2350	468	0.7803	32.7	26.2				
J-2-2	500	1.2350	465	0.7620	35.8	30.6				
J-2-3	500	1.2350	467	0.7768	35.5	30.8				
平均			566.7	0.7730	34.7	23.2	108.74	9.28	51.58	98.15
J-3-1	500	1.3500	450	0.7680	41.9	36.5				
J-3-2	500	1.3503	455	0.7468	44.9	37.7				
平均			456.5	0.7549	43.4	37.1	196.71	9.63	48.96	95.06
J-4-1	500	1.4935	450	0.7820	52.8	43.0				
J-4-2	500	1.4935	452	0.8083	51.2	43.6				
平均			451	0.7852	52.0	43.3	110.88	8.31	52.58	97.05
J-5-1	500	1.7597	435	0.7895	71.3	63.3	102.10	11.10	60.97	95.62
J-5-2	500	1.7597	437	0.7702	71.8	68.3	190.03	5.01	61.75	98.81
平均			436	0.7799	71.8	65.8	101.96	8.00	61.36	97.72

从表 8 中可以看出,随着草酸原料液浓度增加,草酸的结晶率也增加,考虑到电解时母液平衡,草酸电解完成液浓度为 1.25M 蒸发浓缩至 1.5M,然后冷却结晶分离出草酸,母液送回电解。

本试验草酸成品在 40℃烘 3 小时,以 2 水草酸计,部分结晶水被烘失,草酸的烘干条件未做。

6 全工艺流程试验

全流程工艺试验主要考察杂质的积累及物料的平衡,以估算该工艺原材料消耗及成水的估算。

6.1 工业草酸钠的精制循环试验

方法:每次取固体工业草酸钠 100 克(含量见表 2),第一次洗涤液用工业草酸钠在室温下用水配制成饱和溶液,其组成见表 9 中 N-2-0 项。洗涤液以固:液比等于 1:2.5(重量)加入,搅拌 20 分钟,然后过滤。滤饼用 60ml 水洗涤三次,抽干后称湿重,洗涤水并入母液,计量母液体积和重量。滤饼在 105~110℃烘干 4 小时,称干重,分析草酸钠含量及甲酸钠和碱含量。母液取出三个 5ml 以测定母液中草酸钠,甲酸钠和碱的含量。第二次洗涤取第一次洗涤后的母液 250 克,以后依此类推,操作与第一次洗涤方法相同。试验结果见表 9。用 60ml 水洗涤后的滤饼烘干分析甲酸钠和碱含量都是零。母液组成的变化见图 4。

表 9. 草酸钠冷精循环试验结果

试验 编号	母液重量和组成(M)					滤饼重量(g)及组成(%)				草酸钠 收 率 (%)
	重量	比重	Na ₂ CaO ₄	NaHCO ₃	碱度	湿重	干重	含水率	纯度	
N-2-0	250	1.0417	0.2933	0.01106	0.002537	100			92.72	
N-2-1	268.5	1.0327	0.2479	0.08525	0.002674	140.0	96.0	45.83	100.41	102.7
N-2-2	274.0	1.0538	0.1214	0.1537	0.04974	134.9	93.9	43.66	100.82	97.16
N-2-3	274.4	1.0677	0.1116	0.2017	0.06880	134.1	93.6	43.27	101.13	99.18
N-2-4	277.5	1.0798	0.07880	0.2504	0.08675	130.0	92.5	40.54	101.36	98.91
N-2-5	279.5	1.0875	0.07135	0.1841	0.1023	129.5	92.5	40.00	100.93	99.76
N-2-6	275.0	1.0784	0.00235	0.2176	0.1200	133.5	92.5	44.32	100.77	99.71
N-2-7	200.0	1.1037	0.05225	0.2473	0.1393	140.3	92.0	92.72	100.63	98.94
N-2-8	278.5	1.1140	0.05390	0.2480	0.1460	129.3	91.4	42.12	100.48	98.58
N-2-9	278.0	1.1165	0.05270	0.3452	0.1620	130.2	90.7	43.55	100.84	97.82
N-2-10	267.5	1.1287	0.04874	0.2430	0.1743	139.5	92.5	50.81	100.95	99.68
N-2-11	275.5	1.1245	0.04542	0.2463	0.1838	133.6	92.6	14.28	100.51	99.87
N-2-12	273.0	1.1375	0.04356	0.2472	0.1898	134.5	92.0	46.26	100.86	99.23
N-2-13	276.0	1.1311	0.04511	0.2442	0.1990	130.9	91.4	43.22	100.55	98.58
N-2-14	277.5	1.1327	0.04356	0.2456	0.2118	129.8	92.0	41.09	100.96	99.22
N-2-15	274.0	1.1117	0.04253	0.2394	0.2159	133.0	91.5	45.36	101.03	98.68
N-2-16	274.5	1.1438	0.04079	0.2379	0.2179	132.5	91.5	44.81	100.92	98.68
N-2-17	273.0	1.1519	0.04252	0.2375	0.2186	133.2	94.7	45.26	100.85	98.90
N-2-18	280.0	1.1523	0.04957	0.2344	0.2338	127.0	92.5	37.30	100.85	99.76
N-2-19	275.5	1.1570	0.05935	0.2306	0.2318	131.0	91.4	43.76	100.86	98.58
N2-20	280.0	1.1523	0.4255	0.2485	0.2358	128.9	91.3	40.31	100.80	98.47
平均						132.8	92.3	43.92	100.83	99.16

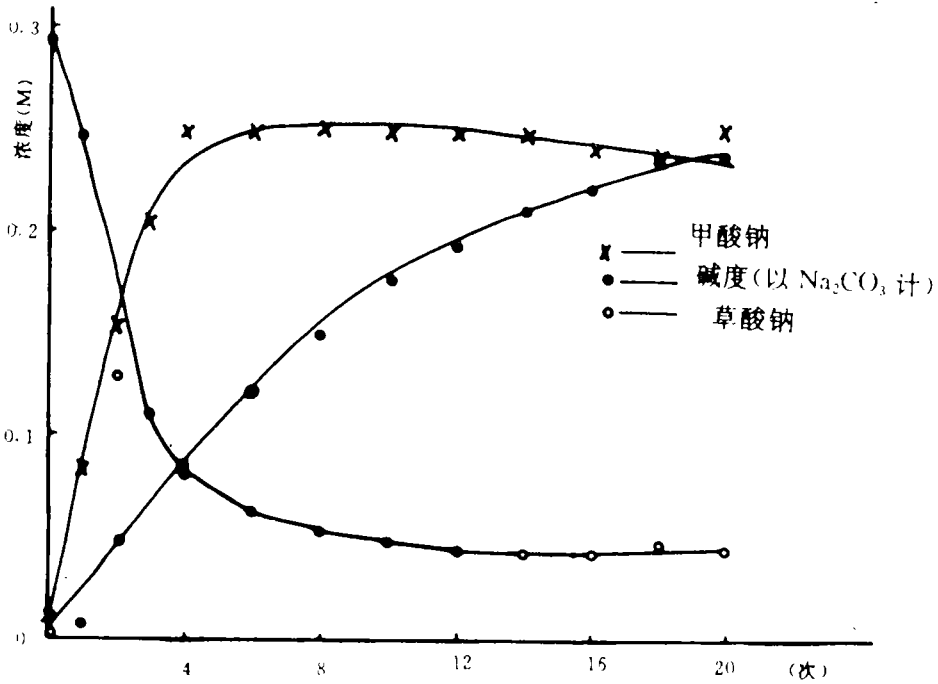


图 4. 母液组成与循环次数关系

结果讨论:从试验结果表明经 20 次循环草酸钠纯度达 100%,草酸钠中甲酸钠和碱含量都等于零,母液含草酸钠量随循环次数增加迅速降低,当循环十次以后,基本趋向平衡,保持不变,而甲酸钠含量急剧增加,经 6 次循环后趋于平衡,碱度变化也是随循环次数增加而缓慢的增加,浓度的波动是由于每次滤饼含水率的不同而引起的。

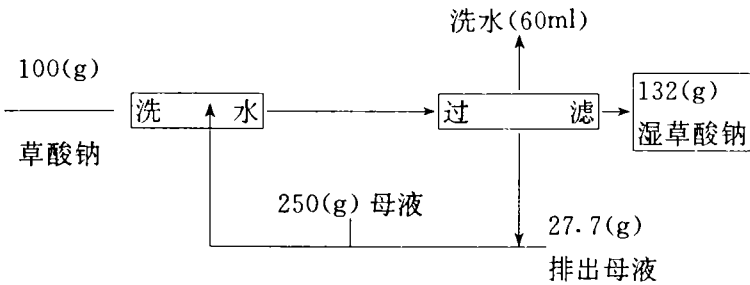


图 5. 草酸钠洗涤物料衡算

草酸钠洗涤物料衡算见图 5。洗涤草酸钠收率 99%，含水率为 43.9%，固液比为 1：2.5 计，滤饼以加入草酸钠的 80% 的水洗涤，洗水与母液混合。每次排出母液量为 27.7(g)，返回流程合成甲酸钠工序。

6.2 电解复分解过程试验

本试验主要考察了同一张 Am 膜经长时间多种条件下的平均电流效率的情况。另外还考察了阴极侧的阳膜由 901 换成 Ni 423 进行不同碱浓度及不同电流密度的试验。试验用的溶液,草酸经电解后稀释至规定的浓度,氢氧化钠和硫酸也是重复使用,草酸钠是由电解后的稀溶液加入固体草酸钠配成 50℃ 饱和滤去水不溶物后作电解原料液的,因此,本流程没有进行单个样品全流程考察。

6.2.1 同一张 Am 阴膜通电时间与电流效率的变化试验

固定条件,草酸浓度约 1M,500ml;硫酸浓度为 0.75M,500ml。其他条件,电流密度,流量,温度及膜同前,用 Am I 阴膜时碱浓度约为 10M,用 Am II 膜时碱浓度有变化。试验结果见表 10、表 11。

表 10. 聚氯乙烯阴膜 Am I 通电时间与电流效率

试验 编号	时间 (hr)	槽压 (V)	草酸通电后			碱调电前后			电流效率(%)		草酸电耗 kWh/T
			M 前	ml 后	M 后	M 前	ml 后	M 后	草酸	碱	
B-1-	6	7.30	1.0152	555.2	1.2413	10.042	547.5	9.7964	93.57	88.28	3340
B-2-	10	7.00	1.0212	552.1	1.2221	10.042	548.1	9.8050	84.79	90.04	3513
B-3-	6	6.96	1.0395	552.9	1.2287	10.056	537.9	9.9374	82.28	81.84	3600
B-4-	6	7.00	1.0395	548.7	1.2287	10.056	528.2	9.8862	80.02	78.81	3712
B-5-	4	5.72	1.0395	550.1	1.2381	10.056	531.9	9.9689	83.15	78.56	3438
B-6-	4	6.87	1.0281	549.0	1.2212	9.899	549.0	9.0253	80.34	86.20	3648
B-7-	10	6.89	1.0281	549.0	1.2242	9.899	540.0	9.6253	80.34	86.20	3648
B-8-	4	7.26	0.9933	548.4	1.1836	9.899	55.13	9.5428	78.56	80.11	3931
平均	50	7.01	1.0271	550.9	1.2254	10.013	544.5	9.7893	83.33	83.11	3588

表 11. 聚氯乙烯阳膜 Am II 通电时间与电流效率

试验 编号	合计 时间 (hr)	平均 槽压 (V)	草酸通电前后			碱通电前后			电流效率(%)		草酸电耗 kWh/T
			M 前	ml 后	M 后	M 前	ml 后	M 后	草酸	碱	
N ₈ -0-	10	6.94	1.0526	565.9	1.2017	9.9939	532.8	9.9646	80.11	80.49	3726
N ₈ -1-	6	7.28	1.0065	557.9	1.1982	7.9128	538.6	7.9708	85.17	88.88	3637
N ₈ -2-	10	7.19	1.0020	554.6	1.1941	7.9122	539.4	7.9287	84.21	83.86	3691
N ₈ -3-	4	7.09	1.0106	553.4	1.1962	7.9128	536.5	7.9848	80.71	84.31	3735
N-8-4-	8	6.93	1.2685	549.0	1.4212	1.9128	534.4	8.0094	74.17	84.01	3918
N ₈ -5-	6	6.98	1.0234	552.4	1.2118	8.7513	534.9	8.8007	79.98	85.42	3730
N ₈ -6-	4	7.02	1.0284	551.0	1/2145	8.7613	537.9	8.8151	79.88	9.309	3738
平均	48	7.06	1.0568	554.9	1.2340	.84525	536.4	8.4976	80.60	85.72	3738

从表 10 看来制草酸电流效率略有降低,制碱变化不明显,但平均电流效率制酸制碱都超过 83%,制草酸平均电耗为 3588kWh/T。

从表 11 看出经 48 小时运行,制酸电流效率略有降低。平均电流效率制酸为 80.6%,制碱为 85.72%。

6.2.2 对靠阴极阳膜 Nf423 进行不同电流密度及不同碱浓度进行考察

由于 Nf901 膜在电解过程中容易起泡,因此把 Nf901 膜换成 Nf423 膜,其余膜不变以考察该膜在本工艺流程中应用的可能性,固定条件:草酸原料浓度约 1M,500ml,酸浓度 0.75M,500ml,草酸钠 50℃ 饱和溶液 1000ml,碱 500ml,流量同前,其他条件见表 12。

Nf423 膜不同电流密度试验结果见表 12。从表中看制草酸的电流效率,电流密度在 100mA/cm² 与 75mA/cm² 时基本不变,而在 50mA/cm² 时制草酸电流效率降低,但制草酸的电耗随电流密度降低而降低,而制碱电流效率,在电流密度 100mA/cm² 时最高,电流密度在 75mA/cm² 与 50mA/cm² 时,比较低。

表 12 Nf423 膜不同电流密度试验结果

试验 编号	电流 密度	通电 时间 (hr)	平均 槽压 (V)	草酸通电前后			碱通电前后			电流效率(%)		草酸 电耗 kWh/T
				M 前	ml 后	M 后	M 前	ml 后	M 后	草酸	碱	
M ₁₀ -1-1	100	2	6.45	1.085	555.4	1.257	2.716	529.7	3.143	79.16	80.13	
M ₁₀ -1-2	100	2	6.46	1.085	555.7	1.265	2.716	528.8	3.173	82.64	82.42	
M ₁₀ -1-3	100	2	6.45	1.085	548.7	1.277	2.716	529.1	3.153	81.85	80.42	
平均	100	2	6.45	1.085	553.3	1.266	2.716	529.2	3.156	81.15	81.01	3388
M ₁₀ -2-1	75	2.67	5.81	1.047	551.0	1.230	2.782	533.8	3.135	80.71	72.89	
M ₁₀ -2-2	75	2.67	5.75	1.047	551.3	1.239	2.788	530.7	3.156	82.04	73.22	
M ₁₀ -2-3	75	2.67	5.75	1.047	551.0	1.238	2.782	532.6	3.135	80.03	72.41	
平均	75	2.57	5.77	1.017	550.1	1.238	2.782	532.6	3.142	80.93	82/94	3-3-
M ₁₀ -3-1	50	4	4.82	1.047	544.3	1.233	2.782	534.4	3.341	75.55	73.72	
M ₁₀ -3-2	50	4	4.82	1.047	543.5	1.221	2.782	534.0	3.125	71.98	71.59	
M ₁₀ -3-3	50	4	4.81	1.047	542.4	1.226	2.782	535.0	3.131	72.72	73.20	
平均			4.82	1.047	543.4	1.226	2.782	534.5	3.123	73.12	72.50	2780

表 13 为 Nf423 在不同碱浓度下试验结果。从表中可以看出随着碱原料浓度降低,制草酸的电流效率降低,制碱的电流效率随碱原料液浓度降低而增加。

表 13. Nf423 膜不同碱浓度试验结果

试验 编号	平均槽压 (V)	草酸通电前后			碱通电前后			电流效率(%)		草酸电耗 kWh/T
		M 前	ml 后	M 后	M 前	ml 后	M 后	草酸	碱	
N ₁₀ -2-1	5.81	1.0473	551.0	1.2356	2.7816	533.9	3.1346	80.71	72.39	3051
N ₁₀ -2-2	5.76	1.0473	551.2	1.2386	2.7816	530.7	3.1561	82.04	73.22	2987
N ₁₀ -2-3	5.75	1.0473	548.1	1.2386	2.7816	533.3	3.1346	80.03	72.41	3057
平均	5.77	1.0473	550.1	1.2376	2.7816	532.6	3.1418	80.93	72.84	3032
N ₁₀ -4-1	5.54	1.0290	549.8	1.2376	2.0579	530.3	2.5065	78.85	77.30	2819
N ₁₀ -4-2	5.56	1.0290	548.7	1.2150	2.0579	535.0	2.480	73.73	82.06	3016
N ₁₀ -4-3	5.53	1.0290	543.3	1.2461	2.0579	534.4	2.4890	79.04	77.64	2808
平均	5.54	1.0290	546.3	1.2328	2.0570	533.2	2.4948	78.95	77.66	2881
N ₁₀ -5-1	5.76	1.0603	548.2	1.2395	1.2971	535.3	1.8238	76.95	84.45	31383
N ₁₀ -5-2	5.94	1.0603	547.4	1.2319	1.2371	533.1	1.3102	74.31	84.49	3400
N ₁₀ -5-3	6.01	1.0603	552.0	1.2225	1.3971	537.5	1.8121	75.01	88.87	3429
平均	5.90	1.0603	549.2	1.2313	1.2971	537.4	1.8151	75.44	84.27	3337

6.2.3 电解复分解过程结果讨论

(1)本过程的两张 Am 阴膜试验及料液反复循环使用制草酸的电流效率都在 80%以上,制碱的电流效率在 83%以上,草酸完成液的浓度达到 1.25M 左右,碱的浓度约 30%,直流电耗在 3588~3738kWh/T(草酸),从以上结果看 Am 阴膜可以作为制草酸选用的膜。

(2)当阴极侧的阳膜改为 Nf423 时,在不同的电流密度试验中,50mA/cm² 时制酸电流效率较低,在 100mA/cm² 时制碱电流效率较高,但是该膜回收碱浓度低,并且在组成膜堆时除电耗略低于 Nf901 外,其余情况没有什么大的好处,因此,可以考虑不选该膜为阴极侧的制碱阳膜。

6.3 蒸发结晶、烘干和成品分析

用上面经反复循环试验的草酸溶液进行蒸发浓缩至 4M,然后冷却结晶过滤烘干,试验结果见表 14。冷却温度为 16℃。

表 14. 蒸发结晶碱试验结果

试验 编号	原料组成			蒸发 去水 (ml)	冷却结晶过程				
	体积	重量	浓度		母液			草酸固体	
	(ml)	(g)	(M)		体积	重量	浓度	湿重	干重
Z-2-1	500	518	1.1839	185	295	283	0.8384	46	43
Z-2-2	1000	1036	1.1839	405	491	507	0.8874	101	90.7
Z-2-3	1000	1036	1.1839	415	483	501	0.8865	103.8	80.2
Z-2-4	1000	1036	1.1830	410	484	500	0.7730	108.2	100.2
Z-2-5	1000	1036	1.1830	400	494	510	0.8352	105.5	95.0
Z-2-6	1000	1036	1.1839	435	457	473	0.7413	113.5	105.8
Z-2-7	1000	1036	1.1839	400	498	514	0.3039	107.0	99.6

蒸发结晶过程共进行了 7 次,出于样品数量的原因,有四个样品分别合并为两个分析方

法,主成分根据 HGB3047-59^[6],以酚酞为指示剂,用氢氧化钠滴定,分析结果见表 15。

表 15. 草酸成品分析结果

项目试验 编号	二水草酸 (%)	灼烧残渣 (%)	Cl ⁻ (%)	铁(%)	SO ₂ ⁴ (%)	重金属 (Pb%)
Z-2-1S	100.84	0.020	<0.001	<0.0002	<0.1	<<0.0002
Z-2-2S	100.48	0.010	<0.001	<0.0002	<0.1	<<0.0002
Z-2-3S	100.02	0.022	<0.001	<0.0002	<0.1	<<0.0002
Z-2-4S	100.07	0.016	<0.001	<0.0002	<0.1	<<0.0002
Z-2-5S	100.13	0.016	<0.001	<0.0002	<0.1	<<0.0002
国家标准						
试剂一级	99.8	≤0.01	≤0.001	≤0.0002	≤0.001	≤0.0002
试剂二级	~	≤0.02	≤0.002	≤0.0002	≤0.002	≤0.0002
试剂三级	100.2	≤0.05	≤0.005	≤0.0005	≤0.005	≤0.0005
工业一级	≥99.40	≤0.01	≤0.005	≤0.002	≤0.002	≤0.002
工业二级	>99.00	≤0.20	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01
87 工厂质量						
上海大丰化工厂	99.71	≤0.017	≤0.0002	≤0.00051	≤0.04	≤0.00042
牡丹江化工总厂	99.70	≤0.012	≤0.0004	≤0.00015	≤0.040	≤0.00051

由表 15 可以看出各种杂质指标达到或接近化学试剂标准,重金属远低于试剂标准,硫酸根远低于 HG21626-79^[7]所规定的工业一级品标准,从成品分析结果看,本试验的产品质量远好于工厂 1987 年产品的质量。(1987 年产品质量是由牡丹江银溪化工厂刘荣金工程师提供)

7 膜法制草酸工艺技术经济指标

本工艺试验所取得技术经济指标见表 16。表中槽电压是在电流密度 100mA/cm² 下的试验数据平均值,电耗也是用这个值计算的。根据我们以往经验,在进行扩大试验时槽电压比试验值要低 1.5 伏左右,这样每吨草酸的直流电耗将降至 3000kWh/T 左右。

表 16. 主要技术经济指标

序号	项 目	单位	指标	备 注
1	工业草酸钠	(%)	92.72	牡丹江银溪化工厂产
2	精制后草酸钠	(%)	93.0	干基
3	精制过程草酸钠收率	(%)	99.16	洗水 60%
4	电解过程草酸钠利用率	(%)	99.2	以草酸计
5	电流密度	mA/cm ²	100	
6	平均槽电压	V	7.0	试验结果平均
7	制草酸电流效率	%	80.0	试验结果平均
8	制碱电流效率	%	85.0	试验结果平均
9	直流电耗	kWh/T	3738	以二水草酸计
10	产品纯度	%	100	以二水草酸计
11	产品质量	国标	工业一级品	
12	付产烧碱	T/T	0.635	折 100% 氢氧化钠
13	草酸蒸发结晶收率	%	97.72	

8 结论

(一)由试验结果表明,以工业草酸钠为原料采用三膜四室电槽制取草酸和烧碱是可行的。该工艺从技术和成本都优于其他工艺;并为草酸生产提供了一条较新的工艺路线。

(二)由小试验结果表明,本工艺路线可作为进行扩大试验的依据,具有工业应用前景。

(三)该试验取得了较好的技术经济指标,制草酸电流效率可达 80%以上。制碱电流效率达 83%以上,每吨草酸直流电耗为 3738kWh,并同时得 0.635kg(100%)的烧碱。车间成本比老工艺降低约一千元/吨。

(四)膜材料选择:阳极侧阳膜可选用南通膜材料所生产的全氟磺酸膜,代号 C423,本试验从开始到结束未曾调换过,阴膜选用四川晨光化工厂产的聚氯乙烯基体的阴膜,代号 Am,阴极侧的阳膜宜采用美国杜邦公司产的 Nf901 膜。

(五)电极材料:经探索试验钛基体镀二氧化铅阳极通电几次后槽电压就上升,因此,本试验选用钛基体镀铂金使用效果良好,阴极选用不锈钢板。

(六)本工艺与铅盐法比较有以下优点

1. 本工艺不用硫酸和硫酸铅,从而消除了含酸和含铅废水污染环境的问题,并且也不产生低价值的硫酸钠。

2. 本工艺在生产草酸的同时,回收了烧碱,烧碱可返回流程去合成甲酸钠,生产过程又不用硫酸从而节约了化工原料,降低了产品成本。

3. 由于不用硫酸铅,因此,产品不含铅,从而增加了产品的用途。

4. 膜法制草酸工艺全部为溶液操作,设备简单,投资省,操作方便,并缩短了草酸生产工艺,适合于老厂技术改造。

5. 本工艺产品质量高,成本低,经济效益显著。

参 考 文 献

- [1] 基本有机合成工艺学,化学工业出版社,1960.
- [2] 化工辞典,化学工业出版社,1979.
- [3] 化学世界,1953,2.
- [4] 辽宁化工,1990,2.
- [5] 化学便览日本化学会编基础编 I P811.
- [6] 有机化学试剂,化学工业出版社,1959,1.
- [7] 毛华萍编,主要有机产品各国标准对照手册,化学工业出版社.
- [8] 钟爽明,影响离子膜性能的各种因素探讨广东江门市电化厂,1990.
- [9] 程殿彬离子膜电解膜漏原因及预防,天津化工厂电解车间,1990,3.

The Research of Membrane Process making Oxalic acid and alkali from Sodium oxalic acid

Zhen Zhuling Chen Dafu

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, XiNing, QingHai 810001)

Wu Yongqin Li Shefan

(QingHai electrochemical Factory, XiNing, 810015)

Abstract

This paper gives a new ion membrane electrolysis process of oxalic acid, speculates new process factors about the purification of sodium oxalic acid and production of oxalic acid, supplies technical economic index. As a results pollution and poor quality problem existed in traditional process will be solved.

Keyword Ion exchange membrane Oxalic acid Electrolysis