

# 一步法合成次硫酸氢钠甲醛的 工艺研究及生产实践

田伟军, 易卫国

(湖南化工职业技术学院, 湖南 株洲 412004)

**摘要:**介绍了以焦亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ )、锌粉(Zn)、甲醛( $\text{CH}_2\text{O}$ )为原料,一步法合成次硫酸氢钠甲醛的新工艺,研究了合成原理及工艺条件; $m(\text{Zn}):m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5):m(\text{CH}_2\text{O})=9:10:8$ ,活化温度 $\leq 45^\circ\text{C}$ ,最高反应温度为 $95\sim 102^\circ\text{C}$ ,高温反应时间为 $90\text{ min}$ ,得到的次硫酸氢钠甲醛产品质量可达到HG2281—1992一级品标准,应用该工艺在湖南中成化工有限公司建成了国内第1套产能 $6\,000\text{ t/a}$ 生产装置。

**关键词:**次硫酸氢钠甲醛;合成;生产应用

中图分类号:TQ351.275

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)03-0084-03

## Study on synthesis and industrial production of formaldehyde sodium sulfoxylate by one-stage process

TIAN Wei-jun, YI Wei-guo

(Hunan Chemical Vocational and Technical College, Zhuzhou 412004, China)

**Abstract:** A new one-step synthetic process for formaldehyde sodium sulfoxylate with formaldehyde, sodium bisulfite and zinc powder as raw materials is introduced. Its reaction mechanism is studied, and the optimum operational conditions are as follows:  $m(\text{Zn}):m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5):m(\text{CH}_2\text{O})=9:10:8$ , activation temperature  $\leq 45^\circ\text{C}$ , the highest reaction temperature of  $95\sim 102^\circ\text{C}$ , and pyroreaction time is 90 minutes, the formaldehyde sodium sulfoxylate thus is got and its quality can reach the standard of HG 2281—1992. The new technology is successfully applied in Hunan Zhongcheng Chemical Company Ltd. with the formaldehyde sodium sulfoxylate production capacity of  $6\,000\text{ t/a}$ .

**Key words:** formaldehyde sodium sulfoxylate; synthesis; production practice

次硫酸氢钠甲醛俗称吊白块,具有很强的还原性,是一种吸湿性很强的白色块状物质,易溶于水,微溶于醇,是保险粉的第二代产品<sup>[1-2]</sup>。在合成橡胶工业中,次硫酸氢钠甲醛用作低温乳液丁苯的活化剂;在印染工业中用作拔色剂,在医药工业中用作汞、铋、钡的解毒剂等,以及在原子能工业上作为还原剂<sup>[3-4]</sup>。目前国内生产次硫酸氢钠甲醛主要有电化学法、三步法等,其中以三步法生产工艺较为成熟<sup>[1]</sup>。三步法以锌粉、二氧化硫、甲醛为原料经三次合成才能得到目标产物,该法工艺流程长、投入设备多、操作复杂,而且生产成本低、环境污染较严重,故此法的大规模推广应用受到了一定限制。电化学法虽然能避免消耗大量锌粉,但要消耗大量电能,而且设备一次性投资额巨大<sup>[5-6]</sup>。

本文中以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{O}$ 为原料,以Zn粉作为还原剂,探索了一步法制备次硫酸氢钠甲醛的新工艺,重点考察了反应原理,确定了合适的工艺条件,

制备了符合HG 2281—1992一级品要求的优质产品。该工艺已成功应用于湖南中成化工有限公司,建成了国内第1套产能 $6\,000\text{ t/a}$ 的生产装置。

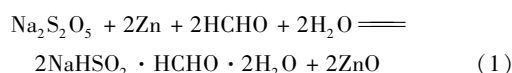
## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及主要仪器

焦亚硫酸钠:工业品,质量分数 $\geq 96\%$ ;甲醛,工业品,甲醛质量分数 $\geq 37\%$ 的水溶液;锌粉,金属锌质量分数 $\geq 96\%$ ;去离子水,实验室自制。1 000 mL三口烧瓶、磁力搅拌器、布氏漏斗、真空蒸馏装置、马弗炉。

### 1.2 反应原理

一步法合成吊白块以焦亚硫酸钠、锌粉、甲醛为原料,在水中进行氧化还原反应,总反应式见式(1)。



吊白块合成反应中,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  为氧化剂,  $\text{Zn}$  粉为还原剂, 反应产物为  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{HCHO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{ZnO}$ 。为促进反应完全, 不影响  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{HCHO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的纯度, 采用  $\text{Zn}$  粉和  $\text{H}_2\text{O}$  过量。  $\text{HCHO}$  为理论量, 另外考虑  $\text{Zn}$  粉表面容易为氧化物保护膜覆盖, 实验中添加了活化剂对氧化膜进行剥离, 以更好地发挥  $\text{Zn}$  粉的反应活性。

### 1.3 实验步骤

(1) 在三口烧瓶中加入  $0 \sim 2^\circ\text{C}$  的蒸馏水 100 mL, 并一次性加入 50 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 启动搅拌, 转速控制在  $100 \sim 150 \text{ r/min}$ 。

(2) 一次性加入 45 g 锌粉, 同时加入 1 g 活化剂, 温度控制在  $38 \sim 45^\circ\text{C}$ , 保温 30 min。一次性加入 40 mL 质量分数 37% 的甲醛水溶液, 温度控制在  $45 \sim 55^\circ\text{C}$ , 保温 15 min。

(3) 升温至  $60 \sim 70^\circ\text{C}$ , 开启冷却水冷凝气态  $\text{HCHO}$ , 保温 15 min。继续升温至  $95 \sim 98^\circ\text{C}$ , 再保温  $60 \sim 90 \text{ min}$ 。在此过程中, 每隔 15 min 测定一次料浆中  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{HCHO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的含量, 质量浓度大于  $400 \text{ g/L}$  时即可停止保温, 采用冷却水间接降温至  $45^\circ\text{C}$ 。停止搅拌, 关冷却水, 静置分层。

(4) 将料浆倒入布氏漏斗抽滤, 用 200 mL 蒸馏水分 2 次对滤饼进行洗涤。第 1 次洗液回收至母液中待用, 第 2 次洗涤时洗液中  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{HCHO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  质量浓度小于  $1 \text{ g/L}$  为洗涤合格, 洗液舍弃。

(5) 将母液和第 1 次洗液 2 次过滤后倒入真空蒸馏瓶中, 采用水浴加热, 水浴温度  $98 \sim 100^\circ\text{C}$ , 滤液蒸发温度  $65 \sim 78^\circ\text{C}$ , 真空度  $0.080 \sim 0.098 \text{ MPa}$ , 浓缩时间  $30 \sim 40 \text{ min}$ 。  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{HCHO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  水溶液由无色透明转为白色、且几乎没有水分蒸发出来时, 停止加热, 破真空, 将料浆倒入铝制容器中。自然冷却后, 取样分析, 将吊白块装入试剂袋, 并放入干燥器中保存。

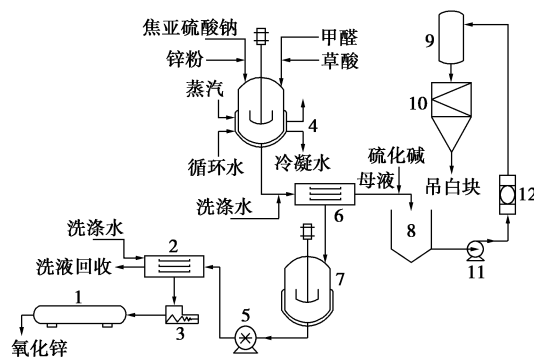
(6) 将滤渣放入瓷坩埚并置于马弗炉中升温, 控制煅烧温度在  $800 \sim 900^\circ\text{C}$ , 煅烧时间为  $3 \sim 4 \text{ h}$ 。煅烧完成后将马弗炉逐步降温冷却至  $100^\circ\text{C}$  以下, 取出物料, 自然冷却, 即得氧化锌产品。

## 2 生产应用

以上述工艺为基础在湖南中成化工有限公司建成了国内第 1 套次硫酸氢钠甲醛产能为  $6000 \text{ t/a}$  的生产装置, 运行状况稳定, 效果良好。其具体生产工艺及相关技术经济指标如下。

### 2.1 工艺流程

采用焦亚硫酸钠、锌粉、甲醛为原料, 以草酸作活化剂, 一步法生产次硫酸氢钠甲醛的主要工艺流程如下。生产工艺流程如图 1 所示。



1—煅烧窑; 2—压滤机; 3—捏合机; 4—合成反应釜;  
5—泥浆泵; 6—压滤机; 7—打浆锅; 8—沉降槽; 9—高位槽;  
10—蒸发器; 11—送料泵; 12—过滤器

图 1 一步法生产次硫酸钠甲醛(吊白块)工艺流程图

(1) 合成反应。反应在带有锚式搅拌的不锈钢反应釜里进行, 按照一定的配料比将焦亚硫酸钠、水、锌粉、甲醛溶液和一定量的活化剂加入反应釜内。在密闭的搅拌釜内间接通入蒸汽进行加热, 并不断搅拌, 当反应釜内溶液温度升至  $95^\circ\text{C}$  时进行恒温, 恒温  $90 \sim 120 \text{ min}$  后, 取样分析,  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{HCHO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  质量浓度大于  $400 \text{ g/L}$  后反应结束, 向反应釜夹套通冷却水降温至  $45^\circ\text{C}$ 。

(2) 固液分离。将反应釜内物料送板框压滤机过滤, 滤液送母液槽, 加入硫化碱沉降 48 h 再经二次过滤送蒸发系统; 滤饼采用去离子水分 4 次套洗, 洗液回收(当最后 1 次洗液中  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{HCHO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  质量浓度小于  $1.0 \text{ g/L}$  可达标排放)送母液槽一并静置沉降。滤饼主要成分为  $\text{ZnO}$  和  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , 送煅烧窑煅烧分解生产氧化锌产品。

(3) 蒸发浓缩。母液和洗液沉降合格后, 经板框压滤机过滤送高位槽, 加料至蒸发器中, 控制蒸发温度为  $65 \sim 70^\circ\text{C}$ , 真空度  $0.080 \sim 0.098 \text{ MPa}$ , 浓缩时间  $40 \sim 50 \text{ min}$ 。当蒸发器中溶液浓缩达到要求后, 将完成液放入铝槽中冷却结晶, 即得吊白块产品。

### 2.2 主要生产设备

一步法生产次硫酸氢钠甲醛的主要生产设备见表 1。

表1 主要生产设备一览表

序号	设备名称	规格型号	材质	数量
1	合成反应釜	φ2000 mm × 2000 mm × 10 mm	SUS316L	2
2	板框压滤机	XA(M)Y32-120/1000-UB(K)	PP	4
	板框压滤机	XA(M)YJ20-80/800-UB(K)	PP	2
3	打浆锅	φ2200 mm × 2400 mm × 8 mm	SUS304	2
4	母液槽	1200 mm × 1200 mm × 2000 mm	Q235A/FRP	4
5	洗液槽	1200 mm × 1200 mm × 2000 mm	Q235A/FRP	6
6	沉降槽	1600 mm × 1600 mm × 2000 mm	Q235A/FRP	10
7	蒸发器	φ1200 mm/1000 mm × 6000 mm × 8 mm	SUS316L	1
8	捏合机	NH-1500	SUS304	1
9	煅烧炉	φ1200 mm × 24000 mm × 16 mm	Q235A/ 耐火内衬	1

### 2.3 产品质量及主要技术经济指标

一步法同时生产次硫酸氢钠甲醛和氧化锌2种产品,次硫酸氢钠甲醛产品质量与部颁标准对比见表2。

表2 次硫酸氢钠甲醛化学成分 质量分数/%

成分	分析结果	HG2281—1992 一级品
次硫酸氢钠甲醛	≥98	≥98
水溶物	≤0.05	≤0.1
铁	≤0.0005	≤0.01

由于一步法所用锌粉质量高,杂质少,氧化锌产品质量分数≥99.5%甚至更高,构成一步法竞争力的重要因素。生产1t次硫酸氢钠甲醛需消耗焦亚硫酸钠740kg,金属锌粉610kg,工业甲醛(质量分数37%)630kg,氧化锌总回收率在95%以上。

### 3 结语

一步法合成次硫酸氢钠甲醛新工艺,技术先进,操作控制指标简单,原料利用率较高,“三废”排放少;联产氧化锌质量高,用途广泛,是一种值得推广的新工艺。

### 参考文献

- [1] 化学工业部天津化工研究院. 化工产品手册[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 1993: 1013-1014.
- [2] 杜宝安, 赵小俊. 一步法制备次硫酸氢钠甲醛的研究[J]. 河北大学学报, 1996, 16(3): 76-78.
- [3] 王真琴. 吊白块的研制[J]. 兰化科技, 1996(6): 74-77.
- [4] 肖全贵, 谢建刚, 冯新瑞, 等. 次硫酸氢钠甲醛生产新工艺[J]. 北京矿冶研究总院学报, 1993, 2(3): 73-75.
- [5] 黄力群, 陈宜政. 甲醛合次硫酸氢钠清洁生产工艺的研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(1): 54-56.
- [6] 谭靖辉. 吊白块实验室小试介绍[J]. 广西轻工业, 2007(5): 15-16. ■

## 煤的液化技术(CTL)世界大会将在北京举行

煤的液化技术世界大会将于2010年4月13—16日在北京举行,此次世界会议将关注碳氢燃料的生产,天然气以及用煤和生物质为原料的化学制品。大会将讨论煤的液化技术(CTL)和其他能源转换工艺的巨大战略前景;同时也对技术,可持续发展和竞争能力提出迫切要求。会后将安排参观位于内蒙古的3所煤炭转换工厂。

晋煤集团,内蒙古九台集团,山西潞安集团,内蒙古神华集团,内蒙古伊泰煤炭股份公司,以上新兴煤业集团都位于中国,其中甚至有世界业内领先代表。此次煤的液化技术世界大会邀请了上述企业的负责人士,他们将分享各自企业的实践经验。能源界的相关领导和煤炭液化专家也是大会的邀请方,在大会结束时将向神华液化集团副董事长张继铭先生颁发2010年度煤的液化技术世界大奖。以表彰他致力于了解和改善煤的液化技术工艺并为之做出的努力。

为期3天的会议结束后,与会人员将于4月16日参观内蒙古的煤炭工厂。参观内容包括:神华集团的“直接转换”煤炭液化机组,伊泰集团的“间接转换”煤炭液化机组,甲醇制造工厂,以及内蒙古九台集团的以煤炭为原料的二甲醚(DME)制造厂。

如今煤炭液化技术带来了持续增长的利益。目前,在南非大陆所消耗的30%的柴油和汽油都来源于煤炭原料。

美国空军继续用这种碳氢燃料进行飞行试验,并将于2011年前对其整个舰队进行测试。

从战略上讲,减小对原油和煤气的依赖成为了今后的首要问题。因为二者储备有限,在世界上的分布不均,而煤炭和生物质资源的情况则截然不同。目前的技术可以使煤炭和生物质资源转换成液态和气态碳氢化合物。诚然此工艺使用还不广泛,经验的分享和交流对于研究人员和工业家来说就相当重要。

煤炭的使用,这种含碳量最高的化石燃料,本质上就会导致重大环境问题。对温室气体排放越来越精确的客观评估,在把煤炭与其他几种能源比较之后,认为把煤炭的液化技术和“二氧化碳的捕捉和储存”(CCS)联系并用,将会给环境带来显著利益。保护环境的新兴突破性技术正在研究之中,本次大会的会议计划见证了这方面的技术努力。该转换工艺,由于其复杂性,要求大力投资。而项目的赢利大小不仅与企业自身定位有关,还在于石油和煤炭的价格行情。

战略,技术,环境和经济:每个人都很清楚对以上4个方面的有效解决方案,只有合作伙伴共享意见和成功经验时才能得出,并且往往必须放眼于国际范围的合作。2010年的世界煤的液化技术大会的使命就是推进彼此的交流。(张玉涛)