

# 甲酸钠法草酸生产过程中的质量控制

王金民,王含渊,马光重

(中铁资源集团公司,北京 100039)

**摘要:**介绍了工业草酸的性质、用途、质量要求以及甲酸钠合成法生产草酸的工艺过程。针对实际生产中存在的问题,系统分析了合成、脱氢、铅化、酸化和吸附等工序中影响草酸质量的因素,并相应提出了在生产实践中解决草酸成品中铁、重金属、灰分等杂质超标的措施和办法。

**关键词:**草酸;质量;甲酸钠法;铁;重金属

中图分类号:TQ216

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)04-0138-03

## Brief talk on sodium oxalate method for quality control in the production process

WANG Jin-min, WANG Han-yuan, MA Guang-zhong

(China Railway Resources Group Co., Ltd., Beijing 100039, China)

**Abstract:** This article describes the nature of industrial oxalic acid, purpose, quality requirements as well as the production of oxalic acid sodium formate synthesis process. For practical production problems, analyzes the synthesis, dehydrogenation, lead, acidification and adsorption processes that affect the quality factor of oxalic acid, and propose practical solutions in the production of finished products of iron oxalate, heavy metals, ash and other impurities excessive measures and methods.

**Key words:** oxalate; quality; sodium; iron; heavy metal

草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )又名乙二酸,含2个结晶水,无色透明单斜晶体,熔点 $101.5^\circ\text{C}$ ,有毒。在水中的溶解度受温度的影响变化较大,饱和溶液物质的量浓度: $15^\circ\text{C}$ 时为 $0.75\text{ mol/L}$ , $90^\circ\text{C}$ 时为 $9.52\text{ mol/L}$ 。无水草酸的熔点因其结晶形态不同在 $182\sim 190^\circ\text{C}$ 之间变化,通常在 $187^\circ\text{C}$ 熔融并分解。草酸是一种用途广泛的化工产品,主要用于制药、冶金、染料、纺织、皮革、有机合成、金属清洗和处理以及稀土元素提取等,同时还是重要的容量分析试剂<sup>[1]</sup>。

工业草酸生产方法有甲酸钠法、淀粉氧化法、乙二醇氧化法和丙烯氧化法等。其中甲酸钠法曾是20世纪五六十年代生产草酸的主要工艺,但由于其连续性差、流程长、自动化程度低,质量波动性大等原因,现在发达国家已基本不再采用<sup>[2]</sup>。我国是世界上最大的草酸生产和出口国,但整体生产水平不高,还广泛采用甲酸钠法生产,某化工厂草酸生产也采用这种工艺。我国于1979年公布了第一个草酸产品质量标准,分别于1988年和2008年进行了修订。在GB 1626—2008中<sup>[3]</sup>,许多指标已等同或超过了西方一些国家的质量标准要求,但所采用的生产线却远落后于他们。同时用户对草酸的质量要求也比较高,一般要求草酸质量必须达到国标一级品以上。因此,解决好草酸质量问题是解决好草酸生产的一个重要课题。

## 1 某化工厂甲酸钠法生产草酸工艺介绍

某化工厂草酸生产线是20世纪80年代末建成投产的,具体工艺流程如图1所示。焦炭在煤气发生炉中不完全燃烧,产生煤气(主要成分 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 和灰尘等),经除尘、水洗、碱洗后除去其中的灰尘和酸性气体(主要是 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 等),再经空压机压缩至 $2\text{ MPa}$ 左右,与相同压力的摩尔浓度为 $5\text{ mol/L}$ 左右的烧碱在混合器中混合,预热至 $140\sim 160^\circ\text{C}$ ,进入反应器进行反应,生成摩尔浓度为 $5.15\text{ mol/L}$ 左右的稀甲酸钠( $\text{HCOONa}$ )溶液,在甲酸钠贮罐中沉淀 $10\text{ h}$ 以上,送至脱氢甲酸钠蒸发器蒸发浓缩至摩尔浓度为 $8.24\sim 10.29\text{ mol/L}$ ,放入脱氢釜中加热至 $400^\circ\text{C}$ 左右进行脱氢反应。生产的草酸钠呈絮状固体,经过洗涤,配制成草酸钠摩尔浓度为 $(6.0\pm 0.3)\text{ mol/L}$ 的悬浮液,用泵打入双化罐进行铅化(即草酸钠和硫酸铅反应生成草酸铅的过程)。对铅化后所形成的草酸铅沉淀进行多次洗涤,洗液中硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )质量分数 $\leq 0.04\%$ 时,加质量分数为 $92.5\%$ 的硫酸和草酸母液进行酸化。待反应完沉淀 $30\text{ min}$ 左右后,将酸化液(主要成分为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )带入选槽进行二次沉铅。之后,经过吸附、冷却、结晶、分离、洗涤、干燥、包装即可得到成品草酸。主要化学反应过程如下:

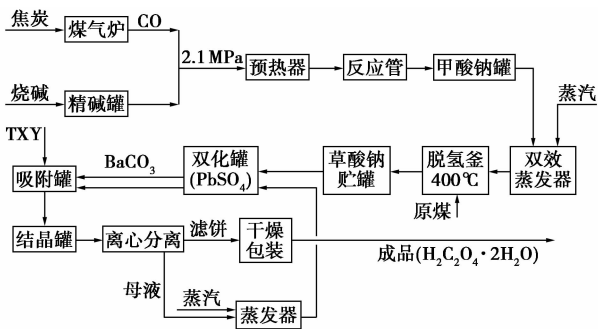
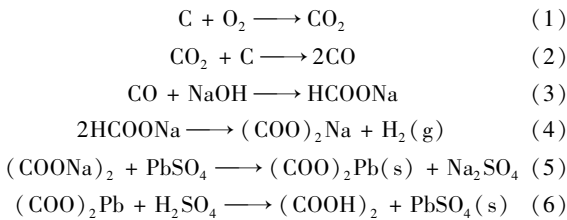


图1 草酸工艺流程图

## 2 影响草酸质量的因素及解决办法

甲酸钠法生产工艺性质决定了影响草酸质量的因素是多方面的。生产的每一个环节(包括原料和操作)若控制不当都有可能质量出现波动。笔者对某年全年检出的未达到 GB 1626—2008 一级品标准的 157 批草酸的影响质量的指标项目进行如下归类分析(见表 1),发现造成草酸质量不理想的指标有 6 项,发生的频数分布依次为铁、重金属、灰分、主品位、酸根、外观等。氯离子由于其可溶性及含量有限,基本没发生过超标现象。

表 1 某年化工厂草酸一级以下品统计表

序号	影响项目	频数	累计频数	比率/%	累计比率/%
1	铁	79	79	70.7	40.7
2	重金属	52	131	26.8	67.5
3	灰分	43	174	22.2	89.7
4	主品位	10	184	5.2	94.8
5	硫酸根	8	192	4.1	99.0
6	外观	2	194	1.0	100.0

### 2.1 造成铁超标的主要原因及对策

铁的主要来源有二:一是原料中带入的铁,主要是酸、碱中的杂质铁;二是铁制容器和管道被腐蚀后进入系统的铁。对于前者,一定要采用符合国标 GB/T 534—2002 一级品要求的硫酸和国标 GB/T 209—2006 隔膜法 I 型要求的烧碱(NaOH)或杂质含量与之等价的烧碱。而对于后者一方面主要采用衬塑防腐的办法解决,另一方面则需要通过沉淀和吸附等工艺去除。

#### 2.1.1 合成岗位对铁的控制

在合成系统,由于预热器、反应管内是高温高压

介质,采用衬里防腐是不现实的。但由于介质属强碱性的,对铁的腐蚀程度不严重,且其中铁以沉淀的形式存在,只要将稀甲酸钠溶液沉淀足够的时间,铁可以除至合格范围之内。实践证明,将沉淀时间延长到 10~12 h,对降低稀甲酸钠溶液中铁的含量有明显的效果。

#### 2.1.2 脱氢岗位对铁的控制

在脱氢岗位,铁进入系统的原因有二:一是浓甲酸钠贮罐因腐蚀而使铁进入系统,这个因素不是主要的,所占的成分比较小;二是脱氢釜因搅拌器与釜壁机械摩擦而使铁屑进入系统,带入成品岗位,在酸化时进入草酸溶液,这是脱氢岗位引入铁的重要渠道。解决办法主要是改进脱氢釜搅拌系统,确保在使用过程中不变形,不与釜壁发生直接接触。

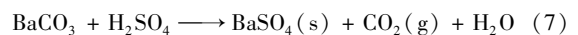
#### 2.1.3 成品岗位对铁的控制

成品岗位所有的设备都必须是耐酸(包括草酸和硫酸)的。一般泵选用陶瓷泵,输送酸性介质的管道采用紫铜材质,所有的贮槽、贮罐都采取 PVC 衬里防腐。如此,避免由于设备腐蚀使铁进入系统,但要特别注意衬里破损的情况。

在成品岗位,铁质进入系统的主要渠道是由不合格硫酸带入,或由于铁质器物不慎掉入双化罐内,由酸溶解使铁进入系统。为此,对于硫酸要严把质量关,严格限制其中铁的质量分数,使之不能超过 0.010%。同时要加强岗位操作人员责任感,加强管理,注重动作规范,对掉入的杂物及时捞出。

#### 2.1.4 吸附岗位对铁的控制

控制铁的最后道工序在吸附岗位。2 价铁离子  $\text{Fe}^{2+}$  由于能和草酸根  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  形成草酸亚铁  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  沉淀,在草酸沉铅槽和吸附罐中能经沉淀除去。3 价铁离子  $\text{Fe}^{3+}$  由于与  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  形成溶于水的三草酸络铁(III)酸根离子  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ,仅靠沉淀不能除去,只有通过吸附工艺去除。在吸附过程中加入  $\text{BaCO}_3$ ,使之与草酸溶液中的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应生成硫酸钡  $\text{BaSO}_4$ 。化学反应如下:



新生成的硫酸钡晶体具有强列的吸附离子的性能,吸附了三草酸络铁(III)酸根离子  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  的硫酸钡晶体被加入的助沉剂聚丙烯酰胺凝聚成较大的颗粒沉淀下去,从而达到除铁的目的。在这个过程中条件控制要求很为严格,必须严格遵守,否则所加的药剂就起不到应有的作用,达不到除铁的效果。

### 2.2 重金属超标的原因及对策

草酸中重金属的主要成分是  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等,从

理论上讲它们与  $C_2O_4^{2-}$  均能形成沉淀,通过吸附都可以除至合格范围。但如果带入吸附罐的量超过了吸附罐的吸附能力,吸附罐对这些重金属的去除就会不彻底,会有部分重金属离子进入结晶罐,成为草酸结晶的晶核,在离心甩干洗涤过程也很难除去,从而影响草酸质量。为此在前道工序严格控制这些重金属离子的量对提高草酸质量是必不可少的。

### 2.2.1 铅的来源及去除

铅主要是由于酸化后沉淀不充分,进入酸化液沉铅槽,同时在酸化液沉铅槽中二次沉淀又不够彻底,从而带入吸附罐中。在吸附罐中,或由于带入的量超过了吸附罐的承受能力,或由于操作不当又带入结晶罐中,致使铅超标。从根本上解决这个问题的措施是,确保酸化液在双化罐、酸化罐、沉铅槽中有足够的沉淀时间(实践证明每一处最少需要 30 min 以上),同时在带料过程中动作要缓、稳、均,谨防把沉淀带入下道工序。

### 2.2.2 铜的来源与去除

铜主要是由于草酸母液蒸发器中的铜加热管被母液腐蚀而进入系统的。草酸母液中硫酸摩尔含量在 1.0 mol/L 左右,草酸摩尔含量在 1.6 ~ 2.0 mol/L。草酸具有还原性,整个溶液是非氧化性的,因而铜在其中是稳定的。但所用原料烧碱中含有一定量的氯离子,因此系统中存在氯离子。尤其当采用隔膜法,烧碱(NaOH)质量分数为 30% 时,其氯离子含量非常可观。在这种介质环境中,铜能与氯生成  $CuCl_4^{2-}$  络离子进入系统。为此要尽量避免使用质量分数为 30% 的烧碱,而应当采用质量分数至少为 45% 以上的液碱或固碱,以减少对铜管的腐蚀。这不但有利于提高草酸质量,同时还有利节约铜管的消耗。在采用质量分数为 30% 液碱时,铜管消耗每年达 18 t 之多。改用质量分数为 45% 碱后,每年只需 5 t 左右,铜离子对质量造成的影响到了很小的程度。另外为降低铜离子对草酸质量造成的影响,还必须定期清洗母液蒸发罐。

### 2.3 灰分的来源与去除

造成灰分高的原因除了受重金属影响外,主要成分是硫酸钠及钙、镁等离子,其中硫酸钠是主要的。造成硫酸钠偏高的原因有:①铅化完后水洗不彻底,最后一次洗液中硫酸钠的指标未控制到  $Na_2SO_4$  质量分数  $\leq 0.04\%$ ;②铅化液与酸化液的输料管混用,使硫酸钠进入了酸化液;③误将铅化液带入草酸沉淀槽。

凡此种都将是造成灰分超标的重要原因。吸附过程中对硫酸钠的去除无能为力;结晶过程对钠

的去除也不会彻底,因为母液是循环使用的。所以必须要加强管理,杜绝上述 3 种情形发生,如此才能防止灰分超标。发生上述现象后,解决的唯一办法只有重新更换母液,浪费极为严重。

### 2.4 主品位对草酸质量的影响及对策

由于草酸的熔点为 101.5℃,在此温度下释放结晶水,并开始升华。因此温度控制是一个难点,技术要求比较高。采用气流干燥,热空气温度要控制在 80 ~ 90℃。温度过高,草酸容易失去结晶水,造成主品位质量分数超过 100%,同时引起部分升华,释放出呛人的气味,造成物料损失和环境污染;温度控制太低,又会降低干燥效果,导致主品位不够。比较理想的做法是在此加一自动控温设备。

### 2.5 硫酸根离子超标的因素及对策

硫酸根超标主要是在甩干洗涤工序上出了问题,或是洗涤方法不当,或是洗涤程度不够。当然不能为降低  $SO_4^{2-}$  含量而用大量的水去洗,这样会增加母液蒸发器的负荷,造成能源浪费。在洗涤过程中应当采用少量多次的方法,加完一次水后必须把母液甩干后再加水。

### 2.6 外观影响及对策

造成外观不合格的因素主要是吸附操作失误,将黑沫带入结晶罐中所致。

(1)黑沫若被草酸晶体吸附形成共沉淀,则在甩干洗涤过程无法洗去黑沫,出来的物料颜色必然发黑。解决这个问题的办法是从源头上彻底杜绝黑沫,加硫酸速度不能过快,以防止形成碳化物,在吸附过程出现黑沫要及时捞掉。

(2)对未形成共沉淀的黑沫一般可通过甩干洗涤除去,但会造成洗涤工作量加大,降低母液浓度,增加蒸发负荷。同时,定期清洗吸附罐,对提高草酸外观也有着决定性的作用。

## 3 结语

要稳定草酸质量,就必须严把原料关和加强操作责任心,尤其要在吸附岗位上多做文章,严格控制吸附工艺参数,科学操作,这一切均是提高草酸质量的关键所在。

### 参考文献

- [1] 翁世伟,陈松茂.化工产品实作手册(下册)[M].上海:上海交通大学出版社,1993.
- [2] 马淑蓉,迟秀珍,李汉铭.化工百科全书(第二册)[M].北京:化学工业出版社,1991.
- [3] GB/T 1626—2008,工业用草酸[S]. ■