

图 2

1. 母液贮罐 2. 压滤器 3. 阳极液贮罐 4. 阳极液循环泵 5. 阳极液高位槽 6. 流量计 7. 电解槽 8. 流量计 9. 循环泵 10. 阴极液高位槽 11. 阴极液贮罐

极室：阴极室=3:2。线速度为 11 毫米/秒。

电解时间按公式 $T = 126.5 \frac{g}{I}$ 计算，式中 g 为 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的公斤数， I 为总电流强度安培数。在中试 22 个批号中，平均电流效率为 81.7%，最高可达 85.83%。据计算，回收 1 公斤赤血盐钾耗电 0.37 度，按工业电计算，约 0.037 元/公斤。

电解槽是本工艺关键设备。生产中使用的电解槽单槽面积为 850×650 毫米²，膜有

效面积为 0.3 米²，共用 25 个电解槽。每天有有效电解时间为 21 小时，可以回收 130 公斤赤血盐钾，折合 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 含量为 13.3% 的母液 800 升，可氧化酰肼 40 公斤。

电解液可直接循环套用。其配料比为：

物 料	含 量	下 料 量	克 分 子 配 比
酰 肼		29.875 公斤	1
电解液 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	10.29%	500 升	2.5
NH_3	1%		
补赤血盐		29 公斤	
补 氨		12 公斤	7.1
苯(反应)		300 升	

将赤血盐钾和氨按克分子配比补加后，作为滴加液。在一反应罐内加入苯，搅拌下加入酰肼，再在 20—25℃ 下滴加电解液。TMP 氧化吸收率可做到 70.99% (标准号为 72.91%，醛的熔点为 69.5—70.5℃，含量为 94%)。

通过中试我们认为此工艺是可行的。对于解决赤血盐钾原料的来源，消除污染，保护环境，综合利用都是有一定意义的。目前此工艺也存在一些问题，如膜的寿命及有效面积的利用、极室材料、阴极液的利用等等，尚需进一步研究。

太原制药厂电解氧化会战组供稿

在双氧水生产中消除氰氢酸污染的新工艺

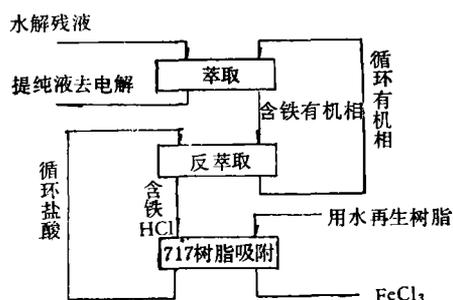
中国科学院上海有机化学研究所和所办七·二一大学在毛主席革命路线指引下，以阶级斗争为纲，坚持开门办科研和开门办学的方针，于 1975 年 4 月和江阴化工一厂协作，在电解法双氧水生产中采用萃取法除铁新工艺试验成功，并于 1976 年 3 月作了技术鉴定。

我国生产双氧水绝大多数采用电解法。为了保证产品质量，须将电解液的主要杂质

铁除去。过去采用的沉淀除铁提纯工艺，就是把黄血盐加到电解液中使铁生成普鲁士蓝沉淀，然后再除去。此法缺点较多，如设备庞大，土建要求严而造价高，另外腐蚀严重，每年损耗大量铅材。应该特别指出的是，在加黄血盐过程中产生氰氢酸(HCN)废气，严重危害工人的健康，这是全国近四十家电解法生产双氧水工厂普遍存在而长期未能解决的“老大难”问题。

在近一年的厂所协作中，科研人员和工人实行“三同”。在工人阶级的再教育下，他们的立场和思想感情都发生了变化。他们批判了“工艺问题没有水平”的谬论，提高了对治理废气的认识。然而，要在浓酸中除铁是比较困难的。通过实践，他们从工人老师傅那里学到了书本上不能学到的知识，在数百次试验过程中，找到了适合除去双氧水水解残液中含杂质铁的萃取体系，即 PK 酸—P204—煤油体系。萃取铁的主要成分为 PK 酸，PK 酸在煤油中的溶解度较小，所以用 P204 作为助溶剂而煤油用作稀释剂(有机相)。

萃取除铁工艺的流程简图如下：



操作：

萃取除铁工艺由萃取，反萃取及吸附再生组成。萃取和反萃取均采用四级混合澄清槽。

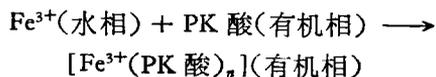
萃取：料液或水解残液进入萃取槽与有机相接触，使铁离子由水相进入有机相后，经提纯去电解。

反萃取：含铁有机相进入反萃取槽与盐酸接触，有机相中铁进入盐酸中，有机相可循环使用。

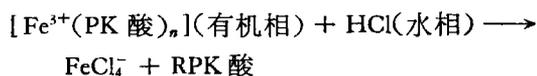
吸附再生：反萃取液盐酸中铁离子用 717 阴离子交换树脂吸附后，更新盐酸。而含铁 717 树脂用水洗后即可再生。

萃取过程的化学反应式可表示如下：

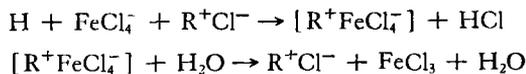
萃取：



反萃取：



吸附再生：



在双氧水生产中采用萃取法除铁经过八个月的小型试验和三个多月的扩大试验，其结果是满意的。它不仅消灭了氰氢酸废气，还减轻了劳动强度，节约了投资，降低了生产费用。萃取法新工艺比沉淀法除铁的老工艺降低了产品成本。

年产 300 吨双氧水采用萃取法和沉淀法提纯工艺主要技术经济指标对比如下表：

指标	沉淀法	萃取法
蒸汽	加热除氧化剂 2 吨/天	无
试剂	用黄血盐沉淀铁材料费 7.5 元/吨 H ₂ O ₂	不用黄血盐，改用萃取剂等材料费 1.62 元/吨 H ₂ O ₂
铅板	维修及更新每年消耗一吨左右	不用
槽电压变化	产生铁蓝，有堵塞素瓷隔膜微孔现象，槽电压增高，电耗增大	无铁蓝，槽电压、电耗不变
提纯液量	有时夹带铁蓝，污染料液，使含铁超过规定指标 (3ppm)	操作清洁，不产生铁蓝夹带，含铁指标在 3ppm 以下
投资设备	要用提纯青铅锅价值 4.2—4.9 万元	不用青铅锅，投资可以节省 2.5 万元
三废情况	有 HCN 废气和铁蓝废渣	有微量煤油气味
腐蚀情况	严重	轻微
操作方法	高温，间歇式	常温连续式
提纯液处理	每批必须处理	不需每批处理，有时可 2—3 天不处理
成品质量	符合部颁标准	符合部颁标准

这一项技术革新之所以能在较短的时间内进行鉴定，是科研人员走与工人相结合的道路，坚持开门办科研，贯彻群众路线的结果。我们还要进一步研究，使萃取法这一新工艺更加完善，为环境保护作出更大的贡献。

中国科学院上海有机化学研究所供稿