

过氧化氢的制法及其在 漂白工程中的应用

紡織工業部华东供銷分局編

紡織工業出版社

过氧化氢的制法及其在漂白工程中的应用

紡織工业部华东供銷分局編

*

紡織工业出版社出版

(北京东长安街紡織工业部內)

北京市書刊出版业營業許可證出字第 16 号

五十年代印刷厂印刷·新华書店發行

*

787×1092 1/32 开本·18/32印張·11千字

1959 年 1 月初版

1959 年 1 月北京第 1 次印刷·印数 0001~2000

定价(9)0.09 元

目 錄

前言	(2)
过氧化氢的制法	(3)
一、电解法	(3)
1. 过硫酸法	(3)
2. 过硫酸钾法	(4)
3. 过硫酸铵法	(4)
制造实例	(6)
二、其他制法	(11)
1. 电气放电法	(11)
2. 以有机化合物为氧气的载体氧化为 过氧化氢的方法	(11)
3. 酒精氧化法	(13)
亞麻紗的过氧化氢漂白	(16)

前 言

在技术革命运动中，摆在纺织工业印染工作者面前任务之一是要在印染厂中把机械化与自动化的装置组织起来，并进行系统的调整，从而增加设备利用率和劳动生产率，提高质量，降低成本和改善工作条件。在国外织物漂炼工艺过程有了重大的改进，汽蒸煮炼过氧化氢连续漂白法代替了过去间歇性生产的煮布锅煮炼。过氧化氢漂白需要的时间比漂白粉少，不损伤纤维素，没有气味，除漂白作用外还能除去纤维上的杂质，兼有煮炼的效果。此外，如装置一些自动化的仪表后，整个漂炼工艺过程可以全部连续化起来，缩短工序和工时，大量减少在制品的数量，节约水电、蒸汽、化学品，保证产品质量，改善劳动条件，使漂炼工程从繁重的体力劳动中解放出来，并且提高了劳动生产率。在目前过氧化氢供应有困难，价格昂贵，但因它有如许优点，应是我们努力发展的方向。

过氧化氢汽蒸漂白，将日益发展代替旧的生产方式，但由于我国电化工业不发达，目前大规模生产尚有困难，如以国印一厂为例，以产品的80%须经漂炼工程加工计算，每年即需用30%的过氧化氢四百五十吨，全国推广后全年用量将达万吨以上。因此大量生产供应价廉的（每公斤不逾二元）过氧化氢，须在最近期内准备条件，配合印染厂的实际需要，使我国漂炼生产能达到世界的先进水平。

过氧化氢的制法

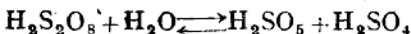
过氧化氢的制法自1910年起即采用电解法，电解法制造的过氧化氢比其他化学的过氧化物制法，纯度高，安定性强，浓度大，成本低。1940年后又有了许多更新的制法（特許專利）。其中以德国在战时采用的方案最多，例如有电气放电法，有有机化合物作氢气的载体，氧化为过氧化氢，循环运用的方法，有石油产品脂肪醇类自动氧化为过氧化氢的方法等等。

茲将有关资料分别介绍于后：

一、电解法 系先自硫酸盐制成过硫酸盐，然后水解蒸馏为过氧化氢。本法分为三种：

1. 过硫酸法(Consortium für Elektrochemische Industrie法, D.R.P.195, 811; 237, 764; 560, 538; 567, 542)

在低温下电解比重1.3~1.45硫酸，生成过硫酸，再水解而成过氧化氢与硫酸，其反应如下：



在理论上硫酸可以循环运用，并无损耗。

以58%硫酸用蛇管冷却，添加少量盐酸和氢氟酸，电解不用隔膜，在大的电流密度下用铂极电解，电位5.4伏特，电解液温度在20~25°C左右，过硫酸的电流效率为50~60%。

本法制成5%的过氧化氢液，每千克30% H_2O_2 需电20千瓦小时。

据最近的研究报道，制造过硫酸，阳极电流密度60~70

安培/分米²，电流浓度 55 安培/升，温度 3°~4°C，效率最高。

本法的缺点为电流效率不良，铂极虽溶解极微，但过氧化氢却因此而起接触分解，以致降低得量，目前已少应用。

2. 过硫酸钾法 (Pietzsch & Adolph 法, D.R.P. 241, 702; 243, 366; 256, 148; 257, 276; 293, 087;)

先电解氧化硫酸铵为过硫酸铵，然后与硫酸钾复分解，成过硫酸钾的结晶析出 (在 0°C 时，1000 份水可溶 (NH₄)₂S₂O₈ 58 份，而 K₂S₂O₈ 仅 1.76 份)，母液含硫酸铵，可重复使用。不含杂质的过硫酸钾结晶，加适量比重 1.4 的硫酸 (40~58% H₂SO₄) 行减压蒸馏，即得过氧化氢，残液的硫酸钾 (酸性硫酸钾) 仍可再用。本法可直接制成 20~30% 溶液。每千克 25% H₂O₂ 需电 14 千瓦时，但在制造过程中有分离结晶等手续，而非连续化的缺点，此法目前亦已少用。

3. 过硫酸铵法 (D.R.P. 510, 064; 567, 542; Löwenstein & Riedelde Haen A.G. 法)

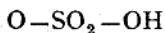
硫酸铵制造过硫酸铵的电流效率良好 (85% 以上)，因此不经结晶直接将电解制成的溶液行减压蒸馏，残液又可重复使用。用此法制造过氧化氢，每千克 30% H₂O₂ 仅需电 4~5 千瓦时。现为各国广泛采用。

过氧化氢制法的机理及要点：

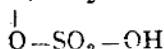
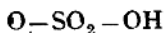
过氧化氢可视为二元酸 $\left[\begin{array}{l} \text{O}=\text{O} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right]$ 用其他酸根取代其氢原子而成之酸，称为过酸 (Peracid 或高酸)，过酸与水化合复分解，生成过氧化氢。



过氧化氢

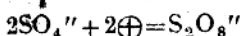
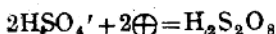
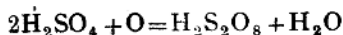
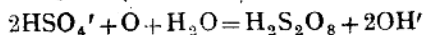
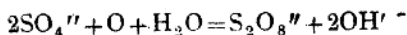


Caro 氏酸 (过一硫酸)

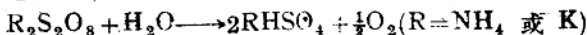


过硫酸 (过二硫酸)

当电解硫酸或硫酸盐时，过硫酸或过硫酸盐生成之反应匡計如下：

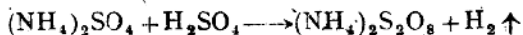


电解时温度須低于 20°C ，不然过硫酸可起分解生成 O_2 。



制造过酸及其盐类，必須借强力的电解氧化法，换言之，要有極高的阳極电位，平滑的鉛片电極，大的电流密度和充分冷却的降温設備为必需的条件，硫酸盐的溶液以濃厚为宜（过硫酸盐的得量随着硫酸盐的濃度而增加）。过硫酸及其盐类生成的机理，一說为系 SO_4'' 之阳極放电所成之 SO_4' 重合而成为过硫酸， $\text{SO}_4' + \text{SO}_4' = \text{S}_2\text{O}_8''$ ， SO_4'' 之放电，位置应非常接近，所以电解須用高电位和大电流密度即由于此。

过硫酸鉍之制法，系以平滑的鉛片、鉛網或鉛綫为阳極，电流密度常保持在 $30 \sim 50$ 安培/分米²（以大为佳），阳極电解液为硫酸鉍的飽和液，在低温（ $10^\circ \sim 15^\circ\text{C}$ ）进行电解。电解时如陆續补充硫酸鉍，則数小时后析出过硫酸鉍的結晶。

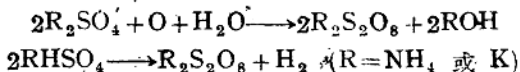


阳極电解液必須純淨无杂质，如有微量重金属离子，即起接触分解，当蒸餾时，最好用石英制的蒸餾器，殘液中的硫酸盐必須随时結晶精制。

銅制导綫須用鉛包复，或用鉛及鋁制的連接条片，阳極可用純淨不含鉍的銅箔包复在鉍制或鋁制（預先經电解氧化处理）的导条上。

电解法分为两种，隔膜法与无隔膜法。为了防止阴极还原有用隔膜法的（电流效率85~95%），隔膜用极薄层的无釉素烧瓷、硅藻土或合成树脂制成。阴极可用铅制，一般用铅制的蛇形管中通冷水或冰盐水兼作冷却之用，阴极液用40~50%之硫酸溶液。

无隔膜法(Miller & Friedberger法)，两极电位差6~7伏特，电解液加铬酸钾0.2%以防止阴极还原作用，电极用平滑的铂片，阳极电流密度为50安培/分米²，电解液为浓硫酸铵液，电流效率为80%。用无隔膜法电解时，溶液会成碱性，必须时时加硫酸中和之，否则用酸性硫酸铵，其反应如下：



此外，增加阴极的电流密度，以减少还原作用，阴极铅管表面缠绕石棉丝，使与电解液隔断，则效率亦高。

工业用的电解槽，电流约为1500安培，长2.6米，高1~1.3米，宽1~1.5米。1千克过硫酸铵约需电2.1千瓦小时。

新法，系用极少量阳极液，在10°~15°C时，不断流入阳极与隔膜间进行氧化，效率最高。

如以过硫酸铵或过硫酸钾结晶，加入适量的硫酸(1.4)进行减压蒸馏时(不断以少量蒸馏水补充加入)，即生成酸性硫酸盐与过氧化氢(20~30%)的溶液。减压蒸馏温度在80°C以下。

另法，将过硫酸盐的硫酸溶液，加热至50°~60°C后，喷成细雾，过氧化氢即为真空蒸馏所除去，而残液(NH₄HSO₄)冷却后重行电解，此法的蒸馏效率可达95%。

制造实例

1. 隔膜法

需用的器械 电源为 12~14 伏特、安培計 0.5~5 安培、伏特計 2~10 伏特、变阻器、銅庫倫計、电解槽各一个。

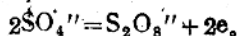
容量 500 毫升玻璃燒杯一个，內置同样高度 130~150 毫升的素燒瓷筒以作隔膜之用，瓷筒与玻璃間的空隙，作一适当大小的蛇形弯鉛管阴極，中通冷水，兼作冷却器。蛇形管的兩端出杯外弯成直角，一端用銅綫焊住，以供通电之用。

阳極为不含鐵的純粹鉛絲，浸漬于电解液中，在应用以前，先用火燒过，卷繞为極松的螺旋形，电流强度为 2.5 安培。选用鉛絲的直徑在 0.05 厘米左右，不要太粗，較細長的鉛絲，电解时發生一些細小的氧气泡，可作充分攪拌之用。鉛絲的一端熔接于玻璃管內后，玻璃管內灌以水銀穿过木塞，連同鉛絲一起置放素燒瓷筒中，木塞鑲在筒盖的石棉板上，素燒瓷筒內即为阳極室，并插入溫度計一支。

阳極液为 100 毫升饱和的硫酸銨溶液（10°C 时，100 毫升水可溶硫酸銨 76.3 克），阴極液为 硫酸溶液（ H_2SO_4 500 克/升）。

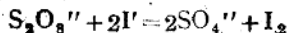
充分冷却后开上电流，不用庫倫計，保持电流强度为 2.5 安培，电解液的溫度尽可能低，不得超过 20°C。在阳極可發生少量氯气和臭氧的臭味，約 4~6 小时后，素燒瓷筒內析出过硫酸銨結晶，于是停止电流，將內容物及附于筒壁的結晶刮下，用玻璃絲过滤，母液吸滤除去，剩下的結晶，在素燒盆上置干燥器內干燥，此結晶不作計量之用。

此滤液再加硫酸銨饱和后，放入筒中，接上阴極已秤量的銅庫倫計后，通入 2.5 安培的电流，时时以石蕊紙試驗阴極液是否是强酸性，不然，則須調換新液，約 3~4 小时后，阳極室內又生成很多的过硫酸銨結晶，于是停止电流，將庫倫計的阴極取出，同上將全部結晶干燥后分別秤其重量，根据，



則 $2F = 63.6 \text{ 克 Cu} = 2 \times 26.86$ 安培小时, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的理論产量为 228 克。按此可計算电流效率或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的得量为多少。

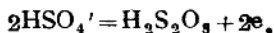
再用硫酸銨溶入母液, 近飽和后, 同样繼續試驗測定三次。最后分离的母液, 加工为过硫酸鉀結晶, 要小心地加入适量的碳酸鉀溶液后, 难溶的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 即析出。以上所得的过硫酸盐結晶, 多少含有些硫酸盐, 所以称取 0.5 克加入 25 毫升 NaOH 的規定液及 2 克碘化鉀, 加热至沸点三分鐘, 用水冷却后, 加硫酸至呈酸性, 釋出的游离碘, 即以硫代硫酸鈉規定液滴定之。



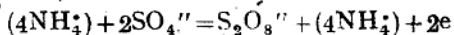
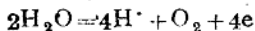
1 毫升 $N/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 0.0114 \text{ 克 } (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。

欲得精制的过硫酸銨, 可将粗制品在極少量水中重行結晶。水的溫度不要超过 $40^\circ \sim 50^\circ\text{C}$ 。溶解后再在冰中冷却結晶, 在加热时过硫酸盐液有少量 O_2 發生, 但在 $40^\circ \sim 50^\circ\text{C}$ 时, 分解速度不大。

說明 过硫酸盐的生成, 系由于 HSO_4' 放电的結果,

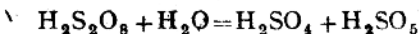


其机理应如下式进行:

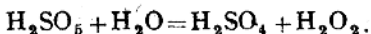


上面的反应表示了全部在阳極所起的反应, 由于隔膜分离了阴阳二室, 因此起初阳極是中性的, 式中右面 4NH_4^+ 两个与 $\text{S}_2\text{O}_8''$ 結合, 其他两个 NH_4^+ 部分移入阴極室, 其余的为移入阳極室的 SO_4'' 所結合; 事实上, 第一个反应即 O_2 气体發生的反应亦在进行, 使阳極液呈酸性, 在酸性溶液中, 过硫酸即

起加水分解：

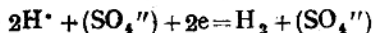


过硫酸分解为 Caro's 酸，最后生成过氧化氢。

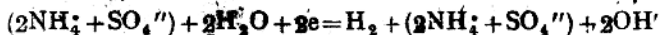


由此可见，酸性逐渐增强，当阳极液分离过硫酸铵时，可加 NH_3 中和其酸性，但必须指出不能有过多的 NH_3 存在，因 NH_3 亦要被氧化。

过硫酸盐在阴极极易还原为硫酸盐，由于用了隔膜，仅有少量的部分扩散过去，因此在阴极几乎完全发生的是 H_2 的气体。



从上面的反应说明，当 H_2 消失后，剩余的 $\text{SO}_4^{''}$ 部分就和移进的 NH_3 结合起来，这就导致 H_2SO_4 浓度的不断减少，但并不全等于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的增加。由于浴的阻力限制，发生了对反应不利温度的升高，因此，适当时间后要调换新的阴极液，否则最后阴极液将成为碱性，在没有硫酸而只剩下 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 存在时，即起下列的反应：



这是不许可达到这样程度的。

特别是 $\text{S}_2\text{O}_8^{''}$ 在高温的时候，除了会生成 $\text{SO}_4^{''}$ 和 O_2 ，因此阳极电压如低下时，即自行分解，使过硫酸盐的得量减少以外，而某些杂质对电解反应是有影响的，微量铁盐的存在也是不利的，而 Cl^- 及 F^- 却能增进过硫酸盐的得率。

2. 无隔膜法 (Müller & Friedberger 氏法) 无隔膜的过硫酸盐制法是在电解液中加入 0.2% 的铬酸钾，从而达到防止阴极的还原作用，此外，没有隔膜的电槽在电解硫酸铵的中性溶液时，会生成游离的 NH_3 ，必须不断加入 H_2SO_4 中和，因为 NH_3

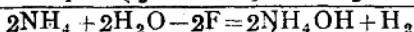
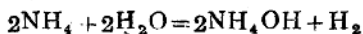
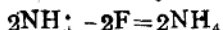
被氧化將消耗大量電流，損失過硫酸鹽，還浪費了 NH_3 。

電槽的裝置與製造過氯酸鹽相同，陽極用鉛片，面積為 50 厘米²，用兩個大小相當的陰極，放在陽極兩旁，用 $\frac{1}{2}$ 毫米粗細的鉛絲編成窗格形製成，電解液為 2 升，飽和硫酸銨液，加入鉻酸鉀 20 克，在電槽的一角，裝置滴加酸液所用一端拉細的漏斗管。

電流效率約為 75%，電流強度為 10 安培，約略計算出一小時生成的 NH_3 多少，準備要用多少硫酸來中和，這就要準備進行一系列的試驗，而使漏斗流出滴加的硫酸量剛剛適度。

在電解前，電解液須於充分冷卻後，不斷攪拌，通入電流，使維持在 10 安培左右，隨時抽樣以 $\text{N}/10$ KOH 規定液滴定，或以剛果紅試紙試驗電解液的酸量，如酸量不足，則電解液即呈黃色 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$)，應及時加以校正，溫度應不超過 20°C 。當過硫酸銨結晶析出時，停止通入電流，抽取試樣，以硫酸亞鐵—過錳酸鉀法滴定之。減除鉻酸鉀的部分後即可計算過硫酸鹽在溶液中的總量，硫酸銨的母液可重複使用於電解，連續生產過硫酸銨，反復數次，最後將母液中剩余的過硫酸銨，加入相應量 K_2SO_4 ，全部轉化為過硫酸鉀而析出。

說明 無隔膜法在電解硫酸銨時生成 NH_3 的机理如下：



在陽極生成過硫酸鹽時，電解液中不產生游離酸。



電解液的 NH_3 ，必須避免用過多量的 H_2SO_4 中和。為防止陰極還原作用，加入鉻酸鉀（如酸量不足或呈鹼性時， CrO_4^{2-} 呈黃色），惟如酸量太大，鉻酸鹽對防止陰極還原即失去保護作

用，最好能保持溶液为中性，如不能严格保持宁可溶液为弱酸性，因为在高的阴极电流密度下，还原作用在弱酸性时比弱碱性少，并可减少氧化游离 NH_3 的后果。

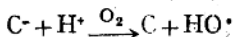
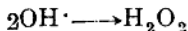
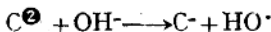
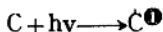
上述实例系介绍过硫酸盐的具体制造方法。为了防止一切意外事故，进行试验时，最好先制成结晶的过硫酸盐，然后加酸蒸馏，这样，既可制得较浓的 H_2O_2 ，又可精确计算得量（电流效率和蒸馏损耗都可以算清楚）。根据 Victor Engelhardt: *Handbuch Der Technischen Elektrochemie, Zweiter Band, 2 Teil* 中介绍的过硫酸制法是在饱和硫酸铵液中直接加 H_2SO_4 400克/升进行电解，电解后的过硫酸及过硫酸盐液直接蒸馏。

二、其他制法

1. 电气放电法 氢气和氧气的混合物，当通过高週波、高电压的离子化反应室，即得高纯度的过氧化氢。

PB Report 中记载，德国曾将在 60°C 时饱和水蒸汽的氢、氧气体混合物，通过加热至 160°C ，电压为 12000 伏特，9500 週波/秒的石英板间隙，可得 10% 的过氧化氢，如折合 100°C H_2O_2 ，每千克需耗电 40 千瓦小时。

2. 以有机化合物为氢气的载体氧化为过氧化氢的方法——Pfleiderer 氏法，具有活性（自动氧化）的有机化合物 (C)，通过下列机轉生成过氧化氢：

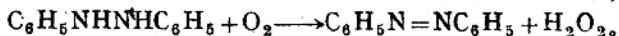


由上列反应生成的氢氧游基和 HO_2^\cdot 游基，可使 H_2O 氧

①② C 为处于活性状态的有机物。

化为过氧化氢。HO⁻ 离子可由水或碱性溶液供应。

自动氧化的有机物有氯化偶氮苯 C₆H₅NHNHC₆H₅，葱醌及 2-乙基葱醌等。例如氯化偶氮苯在非活性的溶剂中，过氧化氢的获率可达 97% 左右。

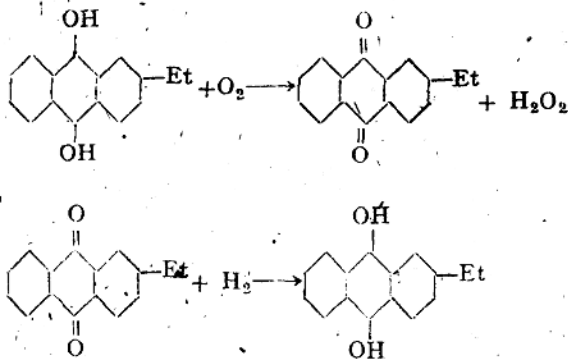


生成的偶氮苯，继续还原为氯化偶氮苯，循环使用。

选择有机化合物时，要注意它对有机溶剂的溶解度及进行自动氧化的速度，氯化偶氮苯氧化的速度比葱醌的隐色体为小，又还原不慎可导致生成苯胺，故不如 2-乙基葱醌较为适宜。

溶剂必须为水不溶性和对有机物的氧化型和还原型物都能溶解。这样生成的过氧化氢，就可以少量水萃取而得 H₂O₂ 的濃厚溶液。溶剂一般用苯与碳数 C=7-11 的高级脂肪醇 1:1 比例的混合物最为适宜，称为 Paralk 溶剂。

实例 2-乙基葱醌的隐色体 100 克溶于 Paralk 溶剂 1000 毫升中，吹入空气氧化约 30 分钟后，得过氧化氢 5.5 克/升，加入少量水萃取可得 20~25% H₂O₂。



2-乙基蒽醌再还原时，残存少量过氧化氢为 Ni-Ag 触媒所分解后，在 1~2 气压氢气流下，以 Raney Nickel 为催化剂，还原为其隐色基的化合物，反应运转一次，约二小时，每日生产折合为 100% 的 H_2O_2 一吨，须用反应液 15 立方米，过氧化氢的得量为氢气耗用量的 90%。

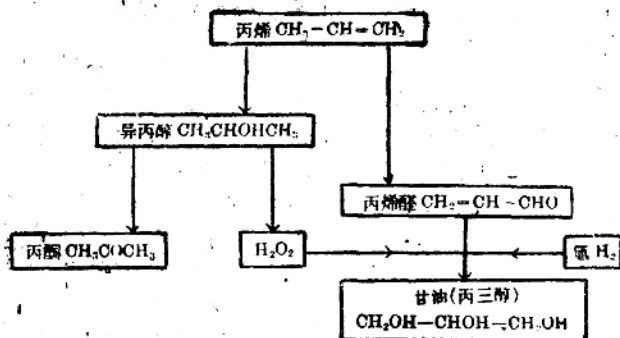
8. 酒精氧化法 脂肪族伯醇或仲醇与空气或氧气氧化时，生成相应的醛或酮类及过氧化氢。例如异丙醇与空气的混合物在 $48.5^\circ C$ 气相反应，氧化物导入冰水中，反应率为 50%，过氧化氢得量为 81%，丙酮得量为 96%。



反应不仅可在气相中亦可在液相中进行，例如用仲醇如仲丁醇，与氧气在温度 $70^\circ \sim 160^\circ C$ 反应亦得过氧化氢。

美国壳牌石油公司在 1956 年设计一个用异丙醇液相氧化法年产 100% H_2O_2 3000000 磅，及丙酮 50000000 磅的工厂，杜邦公司用气相氧化法，原料采用石油裂解时的气体丙烯 (Propylene $CH_2=CH=CH_2$)，建立下列的一系列有机合成化学工业的体系：

石油裂解气利用有机合成化学工业体系



此外尚有氫氣、氧氣直接合成過氧化氫的方法；及低級烴類不完全燃燒等合成方法，因內容不詳故不贅述。

過氧化氫的安定性：

充分精制的 H_2O_2 濃厚溶液，在 $50^\circ C$ 時，分解速度在 $0.0008 \sim 0.0002\%$ / 小時以下者稱安定的過氧化氫制劑。

促使 H_2O_2 分解的因素為（1）溫度；（2）重金屬離子如 Fe、Cu、V、Ni、Cr、Mn 等的作用很大；（3）活性表面；（4）塵埃等懸浮物；（5）pH 值；（6）光綫（紫外綫）。

溫度的影響，分解速度溫度每高 10 度，分解速度增 2.2 倍（見下表）：

90% H_2O_2 分解溫度表

溫度 ($^\circ C$)	30	66	100	140
分解率	1%/年	1%/週	2%/日	沸騰急速分解

金屬粉末如 Ag、Pt 和 Hg、Mn 及其氧化物，Co、Fe、Cu 活性炭等物能促使 H_2O_2 完全分解，內中作用最強的為鉑族中的膠態的 Os。

鋁及鋁合金分解作用少，故過氧化氫貯槽多用鋁或鋁合金製成，如用鋁板，則純度必須在 99.5% 以上。

OH 離子可促使 H_2O_2 分解，玻璃中鹼質如溶入 H_2O_2 中可促進分解作用。pH 值的影響，根據報告 (Schumb, Roth d Shanley)，90% H_2O_2 以在 pH 值 = 4 左右最為安定。

安定劑的作用之一，是除去觸媒的分解作用，如與重金屬離子作用生成金屬復鹽化合物，或將重金屬離子吸附等等（汽蒸煑煉連續漂白，將織物在肥皂、雙氧水、硅酸鈉的溶液中，一浴處理，使煑煉與漂白的工序合而為一，肥皂的安定作用即系

此理)。前者的安定剂如焦性磷酸盐、氟化物、氰化物、乙酰苯胺、8-羟基喹啉、羟基吡啶等等；后者的安定剂如沉淀氧化铝、硅胶、锡酸钠；水合氢氧化锡等等。无机物中锡酸钠、水合氢氧化锡、焦性磷酸钠；有机物中8-羟基喹啉、羟基吡啶等最为有效。有机安定剂，能耐高温 H_2O_2 氧化的，其有效期限达6个月以上。

一般以二种或二种以上的安定剂混合使用，如焦性磷酸钠、磷酸与8-羟基喹啉混用，使用的浓度为10pp.m以下，多量使用安定剂反会不利。稀 H_2O_2 比浓 H_2O_2 分解率高，事前加入安定剂是完全必要的。