

# 稳定性二氧化氯的制备方法

赵明刚 郝爱友\*

(山东大学化学与化工学院 济南 250100)

**摘 要** 二氧化氯不仅可广泛应用于水处理、漂白、食品防腐等领域, 还是国际上公认的、性能优异的 A1 级高效安全杀菌消毒剂。目前, 已被作为重要的抗“非典(SARS)”消毒液广泛使用。本文详细介绍了稳定性二氧化氯的制备方法。

**关键词** 二氧化氯 稳定性 杀菌消毒剂

## The Preparation of Stable Chlorine Dioxide

Zhao Minggang, Hao Aiyu\*

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

**Abstract** Stable chlorine dioxide which is known as a new type of safety disinfectant with excellent properties can be used as water treatment agent, germicide and disinfectant, bleaching agent, food antiseptis and abstersion agent. At present it has been widely used as disinfectant for “SARS”. The preparation of stable chlorine dioxide was introduced here.

**Key words** Chlorine dioxide, Stability, Germicide and disinfectant

二氧化氯不仅可用于纸浆、纺织品漂白等, 还是一种广谱、高效的理想消毒剂, 可广泛用于水处理、杀菌消毒、食品防腐、空气净化等领域<sup>[1]</sup>, 被世界卫生组织列为 A1 级安全消毒剂。目前, 生产二氧化氯主要有电解法和化学法两类<sup>[1,2]</sup>。电解法即离子膜法, 其生产设备复杂、一次性投资较大、运行费用高、易损坏, 故应用较少。应用最多的是化学法, 包括还原法和氧化法两类。还原法根据所选用还原剂可分为四类: (1) HCl 为还原剂<sup>[3]</sup>; (2) NaCl 为还原剂; (3) 醇为还原剂<sup>[4-6]</sup>; (4) SO<sub>2</sub> 为还原剂。氧化法用氧化剂氯气<sup>[7]</sup>或酸(盐酸、碳酸等)氧化亚氯酸钠来产生 ClO<sub>2</sub>。Roensch 等<sup>[8]</sup>将二氧化碳气体通入到亚氯酸钠溶液中, 制备了高安全性的二氧化氯溶液, 其特点是投资少、工艺简单、易于控制、应用领域广。

二氧化氯是一种呈黄绿色或桔黄色的气态物质(冷凝时为红色液体, 沸点 284K), 具有一种同氯气相似的强刺激性气味, 气体浓集到分压 6.66kPa 以上时有爆炸性。二氧化氯在水中溶解度很大, 但其水溶液很不稳定, 对光很敏感, 是一种难以储存、运输的危险物质。它的这种特点使其在很长的时间内只能现场配制、现场使用, 不利于散户使用, 严重阻碍了其推广应用。由于二氧化氯不与水发生化学反应, 也不以二聚和多聚状态存在, 因此可将其稳定在惰性溶剂或某些固态物质中, 形成一定浓度的液态或固态稳定性二氧化氯。

赵明刚 男, 24 岁, 硕士, 现从事有机合成等研究工作。 \*联系人

2003-05-01 收稿, 2003-10-08 接受

## 1 稳定性二氧化氯溶液的制备方法

稳定性二氧化氯溶液无色、无味、无腐蚀、不易燃、不挥发、不分解,性质稳定,便于储存和运输。其中 pH 对二氧化氯溶液的稳定性有较大的影响<sup>[4]</sup>,pH 越大,溶液的稳定性越好,保存期越长。根据溶液 pH 的大小,液态稳定性二氧化氯可分碱性和中性两种制剂。

### 1.1 碱性条件下稳定性二氧化氯溶液的制备

现在市场上普遍使用的是碱性的稳定性二氧化氯水溶液,其主要制备原料均为氯酸钠。根据所用还原剂的不同,其制备方法可分为以下两种。

1.1.1 以甲醇为还原剂制备稳定性二氧化氯溶液<sup>[4~6]</sup> 生产装置包括反应器、冷凝器、吸收和负压产生装置。以氯酸钠为氧化剂,甲醇为还原剂(物料比  $\text{NaClO}_3/\text{CH}_3\text{OH}=1/0.05 \sim 1$ ),在浓度为 26%~33%的硫酸介质中进行反应,甲醇连续滴加,生成的二氧化氯气体用 1%~3%的 NaOH 溶液(或 5%~8%的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液)与 0.5%~1.5%的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液进行稳定和吸收。该装置由水力喷射器产生 99.3~100.5kPa 的负压,保证反应器和吸收装置在负压条件下运行,循环吸收液在必要条件下采用冷却水冷却,控制吸收液温度在 30℃ 以下,最终可制成 pH 为 8.2~9.2、 $\text{ClO}_2$  含量在 2.0%以上的稳定性二氧化氯水溶液。

本生产工艺与现有生产技术相比具有甲醇连续加料、原料利用率高、设备投资少、二氧化氯浓度高等优点。

1.1.2 以盐酸为还原剂制备稳定性二氧化氯溶液<sup>[3]</sup> 生产装置包括发生器、纯化器、吸收塔、水射器和残留罐。以氯酸钠为氧化剂,盐酸为还原剂,亚氯酸钠为纯化剂。将氯酸钠配制成 25%~40%的水溶液,并与盐酸(物料比  $\text{NaClO}_3/\text{HCl}=1/0.7 \sim 1.4$ )在负压条件下向二氧化氯反应器中加料,将发生器中生成的二氧化氯和氯气的混合气体在负压条件下通过浓度为 20%~40%的  $\text{NaClO}_2$  水溶液进行纯化。将纯化的二氧化氯气体用浓度为 1%~3%的 NaOH 溶液(或浓度为 5%~8%的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液)与浓度为 0.5%~1.5%的  $\text{H}_2\text{O}_2$  混合溶液进行吸收。同时残液罐和纯化器顶部设有防爆塞,以保证生产过程的安全性。为保证生产过程的连续性,残液罐和纯化器与  $\text{ClO}_2$  的发生器的连接采用二级并联方式。

该工艺具有生产连续化、无残留液排放、不污染环境、设备投资少、占地面积少和二氧化氯浓度高等优点。

### 1.2 中性条件下稳定性二氧化氯溶液的制备

使用碱性的稳定性二氧化氯溶液时,需加酸化剂进行激活,才显示出高效杀菌、除臭和漂白的效能。中性稳定性二氧化氯溶液的稳定性略差,但用前无需活化,可直接使用。根据主要原料的不同,其制备方法可分为以下三种。

1.2.1 以亚氯酸盐制备稳定性二氧化氯溶液<sup>[9]</sup> 在常温常压下,将 160g NaOAc 和适量的 HOAc、80g  $\text{NaClO}_2$  溶于 1L 的水中,经充分搅拌混合均匀即可获得中性长效型二氧化氯水溶液。使用时,可用水将本品稀释到所需浓度(pH 控制在 6~8,  $\text{ClO}_2$  含量控制在  $10^{-5} \sim 10^{-1}\text{mg/L}$ ,产品稳定性一年以上),用于浸泡、淋洗、泼洒等需要消毒、除臭、防霉、保鲜的对象,还可用于口腔含漱、消炎、除臭以及通过喷雾方式对空气和环境进行消毒、杀菌和除臭。

1.2.2 以氯酸盐制备稳定性二氧化氯溶液<sup>[10,11]</sup> 该制备方法的原料包括主剂氯酸盐(4%~6%)、

酸化剂(2% ~ 3%)、还原剂(3% ~ 10%)和复合控制剂(5% ~ 16%)及水(67% ~ 86%)。还原剂是亚硫酸盐；酸化剂是乙酸、柠檬酸、酒石酸、乳酸和硼酸等。复合控制剂是可溶性弱酸强碱盐、过氧酸盐等。

其制备步骤为：将主剂和还原剂及部分水按计量投入混合槽，升温至 50 ~ 55℃，启动搅拌，进行混合溶解 15 ~ 20min，降至室温，获得混溶物 A；将复合控制剂和部分水按计量投入另一混合槽，升温 50 ~ 55℃，启动搅拌，进行混合溶解 15 ~ 20min，降至室温，获得混溶物 B；将酸化剂和部分水按计量投入溶解槽中，升温 40 ~ 60℃，启动搅拌，进行混合溶解 15 ~ 20min，降至室温，获得混溶物 C；将混溶物 A 和按计量剩余水投入反应器内，搅拌，在维持 25 ~ 30℃的情况下，投入混溶物 B，反应 20min，缓慢地加入混溶物 C，将 C 加完后，继续搅拌 10 ~ 30min，停止搅拌，卸料、包装，即获得稳定二氧化氯的缓释水溶液产品，使用时不需添加任何助剂。

本工艺简便、反应温和、容易控制和操作、无三废排放、工艺清洁。

1.2.3 以氯化钠制备稳定性二氧化氯溶液<sup>[12]</sup> 溶液有三部分组成：(1) 15 ~ 60 份的氯化钠水溶液；(2) 0.1 ~ 0.5 份 pH 为 3.3 ~ 4.0 的盐酸溶液；(3) 0.1 ~ 1.0 份  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和 0.1 ~ 0.5 份  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  的混合溶液。三种组分混合即得到 pH 为 6.5 ~ 7.5 的稳定性二氧化氯溶液。该溶液具有很强的氧化性和漂白作用，用于饮用水的杀菌消毒，效果很好。

## 2 固体型稳定性二氧化氯

固态稳定性二氧化氯<sup>[13]</sup>指在一定条件下能够挥发出二氧化氯气体的固体制品，它可以是胶体、膏体、片剂<sup>[14]</sup>、粉状以及其它各种形状的固体。

根据二氧化氯的释放原理，固态二氧化氯可分为两种类型：(1)反应型<sup>[15~17]</sup>，即将不同的固体反应原料按一定比例混合在一起，使之直接发生缓慢的化学反应，释放出二氧化氯气体；或直接生成比稳定性二氧化氯溶液浓度高出很多倍的固体二氧化氯，使用时加水配制成所需浓度的稳定性二氧化氯溶液，也可直接加水使用。(2)吸附型<sup>[18,19]</sup>，即把稳定性二氧化氯水溶液吸附到固体吸附载体上(如硅酸钙、二氧化硅微粒、活性炭、硅藻土、琼脂、火山灰、高岭土、分子筛、聚合物和无机多孔型材料等)，再加入其它辅助助剂制备成缓释型固体二氧化氯。固态的二氧化氯可缓慢释放出二氧化氯气体，能有效清除室内空气中的气味，杀灭空气中的病菌，它分解出的原子态的氧还能清新空气，并对人体无害，因此成为一种非常安全有效的室内空气净化剂。

### 2.1 反应型固体二氧化氯

反应型固态缓释稳定性二氧化氯<sup>[15]</sup>制造方法一般为：将硫酸铝盐水泥熟料、无水硫酸钙、氧化钙和稳定性二氧化氯溶液调合成浆，在成型模具中凝固后，形成含二氧化氯的结晶钙矾石。

使用时，将固定酸化剂直接淋在含二氧化氯的结晶钙矾石上，即可产生二氧化氯气体，用于消毒、杀菌和除臭。该制品吸水率高，不易失水，成型性好，便于包装和运输，使用时不污染环境。特别适合冰箱、冷库和储藏室等处的空气净化，且可防止串味。

### 2.2 吸附型固体二氧化氯

根据起始作用时间和有效作用时间，可将该产品分为快速型、中速型和缓释型。其制备方法是一般采用在液相吸收的基础上用吸附剂吸附后固化而成。常用的吸附剂有滑石、硅藻土、

硅酸钙、粒状二氧化硅和火山灰等。吸收液的 pH 一般控制在 8.5~9。若使用酸性吸收剂,吸收液的 pH 通常低于 3,使用时需用碱性物质调节溶液 pH 至 8.5~9。

其制备方法可根据用户的要求选择合适载体,计算出配制比例和固体二氧化氯<sup>[19]</sup>的制备方案。如中速型固体二氧化氯的制备:凝胶性载体 20g,加水 150mL,加热溶解后加入填充剂 200g,混合均匀冷却至室温。在 60mL 1%的稳定性二氧化氯溶液中加入 3g 超强吸水树脂,待其充分溶胀后加入到已配制好的载体中制成 A。将 20g 有机聚合物纤维浸入液态活化剂中 3min,取出即为 B。将 A 和 B 按一定比例混合均匀,按预先设计的包装方法装入包装盒内,并密封好。使用时,不需活化,打开密封包装即可。

### 3 小结

二氧化氯是高效、低毒的杀菌消毒剂,如浓度为  $2 \times 10^{-6}$ mol/L 稳定性二氧化氯在 30s 内就能全部杀死污水中的大肠杆菌,且处理的水中不会产生三氯甲烷,已被世界卫生组织列为 A1 级产品,在发达国家得到了广泛的应用<sup>[20]</sup>。随着生活的发展和社会的进步,稳定性二氧化氯的生产和应用将越来越重要。

### 参考文献

- [1] 邓玉良. 化学世界,2002,43(1): 46~49.
- [2] 鲍立峰. CN: 1196881A, 1998.
- [3] 施来顺, 刘清民, 戴震国 等. CN: 1261051A, 2000.
- [4] 尹长春, 赵小军, 王宝丰 等. 化学工业与工程, 1999, 16(3): 181~183.
- [5] 施来顺, 刘清民, 戴震国 等. CN: 1261050A, 2000.
- [6] 陆昱京, 王俊鹤, 李鸿瑞. CN: 1075298A, 1993.
- [7] A Kuniyone, T Hiraishi, K Hura. JP: 2002 220207, 2002.
- [8] R L Fred, R H Tribble, H Dick. USP: 6436345, 2002.
- [9] 卢 智, 罗健雄. CN: 1210807A, 1999.
- [10] 周成威, 姚宝书. CN: 1266017A, 2000.
- [11] C M Luis. CA: 2307818, 2000.
- [12] J C An, Y H Kim et al. KR: 9508965, 1995.
- [13] 王九思. 兰州铁道学院院报, 2000, 19(3): 76~78.
- [14] 曹国吾. CN: 1175350A, 1998.
- [15] 宋红安, 刘 煜 等. CN: 1238130A, 1999.
- [16] A R Pitochelli. WO: 0230203, 2002.
- [17] 赵 桓, 苏 欣, 李慧斌. CN: 1215552A, 1999.
- [18] 谢承卫. 贵州大学学报, 1998, 15(2): 120~123.
- [19] 周大军, 李国龙. CN: 1310941A, 2001.
- [20] 毛成坤. 氯碱工业, 2001, (1): 42~45.