

二氧化氯的发生与应用研究

李新柱, 陈雯

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 二氧化氯是目前使用的消毒剂中最理想的杀菌消毒剂, 国外称之为第4代消毒剂. 二氧化氯的应用领域涉及水处理、饮食、造纸、养殖、食品等行业, 其研究应用正在相关领域展开. 本文详细论述了二氧化氯的性质、制备和应用, 并得出制约二氧化氯使用的两大因素.

关键词: 二氧化氯; 性质; 制备; 应用

中图分类号: TQ085.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2003)05-0040-05

Production and Application of Chlorine Dioxide

LI Xing-zhu, CHEN Wen

(Faculty of Material and Metallurgy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Chlorine dioxide is the optimum disinfectant being used at present, which is called the fourth generation disinfectant from abroad. It is extensively applied to the aspects of disinfections, drinking water, hospital sewage, food antiseptis and retaining freshness. The properties, preparations and applications of chlorine dioxide are introduced, and the two factors that restrict the applications of chlorine dioxide are reported.

Key words: Chlorine Dioxide; property; preparation; application

0 引言

自19世纪初美国科学家Dary H.发现了二氧化氯气体^[1],人们对二氧化氯的研究几经起落,随着二氧化氯优良特性的确认,其应用研究也发展起来.20世纪80年代后期,二氧化氯作为食品消毒剂和饮用水杀菌剂得到了美国农业部(USDA)和美国环境保护局(EPA)的认可.世界卫生组织(WHO)确认,该物质完全没有致癌、致畸性,具有消毒、杀菌、防腐、除臭、保鲜、漂白等多种功能,是一种高效强氧化剂,把它排在安全消毒方法的首位.

1 二氧化氯的性质

二氧化氯(ClO_2)摩尔质量为67.453 g/mol,氯原子的标准氧化态是+4价,是自然界中完全或几乎完全以单体游离原子团体存在的少数化合物之一.二氧化氯是一种黄绿色的气体,具有与氯气相类似的刺激性气味,沸点11℃,凝固点-59℃,易溶于水,溶解度约为氯气的5倍.在水中以纯粹的溶解气体的形式存在,不易发生水解反应.其水溶液在较高温度与光照射下,生成 ClO_2^- 与 ClO_3^- ,应在阴凉避光处存放^[2].

在使用时,用空气将二氧化氯稀释到10%以下的浓度则比较安全;二氧化氯水溶液的浓度低于大约8~10 g/L,将不会产生足够引起爆炸危险的高蒸气压.另外气体难于长途运输,再加上长途运输稀释的二氧化氯水溶液的不经济性,决定了二氧化氯必须在使用地点制造,这就在一定程度上限制了二氧化氯的应用^[3].

2 二氧化氯的制备技术^[3~10]

二氧化氯的发生方法主要有两种—化学法和电解法,化学法又可分为亚氯酸钠法和氯酸钠法两种,电

收稿日期:2003-01-07; 基金项目:云南省创新人才培养项目基金(项目编号:2002PY12).

第一作者简介:李新柱(1975~),男,硕士研究生;主要研究方向:有色金属提取冶金. E-mail:lixinzh@ynmail.com

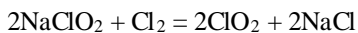
解法发生二氧化氯技术正处于发展中。

2.1 亚氯酸钠法制备二氧化氯

目前,以亚氯酸钠(NaClO_2)为原料的发生二氧化氯的方法主要有酸化法、氯气氧化法、过硫酸根离子($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)氧化法、电化学法和有机物或过渡金属氧化法等,其中多数使用的是氧化过程。在这种过程中以氯氧化法居多。

2.1.1 氯氧化法

氯气(或作为气体或在溶液中),其中氯气与亚氯酸钠反应为:



此方法的最新发展是二氧化氯发生器专利技术,气体氯与浓亚氯酸钠溶液在真空下反应,用一种气体水射器将产生的二氧化氯从反应室中喷走。这个体系以连续方式运行,在整个生产范围内达到高产额。缺点是含有过量5%的氯,二氧化氯纯度不高。

2.1.2 亚氯酸钠/电化学法

常规的用氯气或液氯和亚氯酸钠,或者是盐酸和亚氯酸钠溶液发生二氧化氯工艺需要过量的氯气或酸使亚氯酸钠转化率达到最大值,其超过的量与发生器设计有关,可能是计量数的10%~15%。另外,这些系统中两种或三种原料进料的控制是困难的,容易使未反应的亚氯酸钠或过量的氯气留在系统中,进而形成氯酸钠或氯气相关的消毒副产物。这样便需要开发一种不用氯气或盐酸,只用亚氯酸钠发生二氧化氯的技术,无元素氯(Element Chlorine-Free, ECF)技术研究正基于此,电化学反应如下:



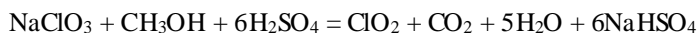
此技术有意义的进展是在加拿大的斯特林研制出能够耐二氧化氯的膜材料之后。利用这种材料的电位选择性开发出只允许溶液的某些组分通过,而剩余组分留在另一侧的新工艺,即斯特林 ECFTM工艺。此工艺亚氯酸钠的转化率较高,二氧化氯的纯度可达98%以上,而且只用一种原料,易于调节控制,是很有发展前途的新工艺。

2.2 氯酸盐法制备二氧化氯

自1964年加拿大第一个纸浆厂用二氧化氯漂白以来,氯酸盐法发生的二氧化氯在纸浆漂白工业中的应用得到了迅速的发展。以氯酸盐为原料化学合成法生产二氧化氯已有十几种方法,基本上都是通过强酸介质存在下还原氯酸盐这一途径来实现的。

2.2.1 甲醇法-索尔维法

由美国布莱特/威尔逊(Albrught & Wilson American)公司开发,反应式:



此法生产设备简单,操作较为方便。缺点有少量氯气产生,而且甲醇有毒,其蒸气易燃易爆,需注意安全。另外甲醇价格较高,使用受到限制。

2.2.2 R1法和R2法

这两种方法由加拿大Rapson相继发明,R1法以二氧化硫和氯酸钠为原料,反应式: $2\text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 = 2\text{ClO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。此法副反应较多,产品中夹有二氧化硫气体,限制了它的应用。R2法以氯化钠、硫酸和氯酸钠为原料,此法的优点是效率高、投资少、操作简单,但废液量大,回收难。

2.2.3 R3法

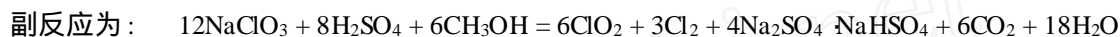
美国布莱特/威尔逊公司在甲醇法工艺基础上,开发出R3法,R3法和R2法反应原理相同,反应式为: $\text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ClO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。但二氧化氯的生成、水分蒸发和无水硫酸钠结晶析出等都在同一容器进行,也称单容法。此法副产硫酸盐少,成本低(较R2法降低约25%),在二氧化氯生产工艺的研制开发历程中具有里程碑的重要地位。其工艺流程如图1。此后,该公司又相继开发出R3H法、R4、R5、R6和R7法。

目前,R3法是二氧化氯的主要工业化生产路线之一,该法是将氯酸钠和食盐溶液按一定比例混合,在35~40℃,采用质量浓度为93%的硫酸还原氯酸钠制得二氧化氯,工业生产中反应液的酸度一般为4.5~

5.0 mol/L. 反应的最佳条件是氯酸钠在溶液中的质量浓度为350 g/L, 硫酸的质量分数是93%, 反应温度为35℃, 氯酸钠与氯化钠之比为1:1.05, 硫酸与氯酸钠之比为2:7, 在此条件下二氧化氯的产率可达96%. 前苏联和日本在1973年10月建厂, 转化率提高到97%. 目前世界上仍有几十套装置采用该工艺生产, 生产规模可达5~300 t/d, 其产品的应用范围很广, 并且硫酸法副产硫酸钠而不产氯化钠, 这种盐在纸浆厂可用于造纸黑液的处理, 尤其适用于采用二氧化氯漂白的纸浆厂, 这样可以利用副产物硫酸钠, 减少黑液造成的环境污染.

2.2.4 R8法

R8法的巧妙之处在于使用R3法的单容器二氧化氯发生器, 而采用索尔维法的反应机理, 即以甲醇为原料. 其主反应:



其工艺流程如图2. 此法一般采用在酸度2~11 mol/L、氯酸钠浓度大于2 mol/L、温度50~100℃及负压0.079~0.526 Pa条件下发生二氧化氯, 其工艺简单, 容易控制, 生产效率高, 加拿大1985年投产后, 生产装置迅速扩大. 现在R8法已成为生产二氧化氯较为成熟的工艺, 许多新建的还原法生产二氧化氯的大型装置多采用甲醇作还原剂, 其产品的应用范围也不断扩大, 但R8法在饮用水处理领域不太适用, 因为采用有毒且挥发性强的甲醇作还原剂, 使制备的二氧化氯混有甲醇而不能加到饮用水中.

2.3 电解法

用氯酸钠、亚氯酸钠或氯化钠为电解质在有隔膜电解槽均可制备二氧化氯. 但由于亚氯酸钠较贵, 大规模生产没有竞争力, 主要用氯化钠或氯酸钠为原料. 以氯化钠为原料, 电解后阴极室得到烧碱溶液, 阳极室得到含有氯、二氧化氯、过氧化氢和臭氧的混合消毒剂. 此法操作简便, 成本低, 但产品纯度低, 电效率低; 以氯酸盐为原料时, 电耗较高, 但二氧化氯纯度高, 是一种很有发展前途的生产方法.

3 二氧化氯的应用

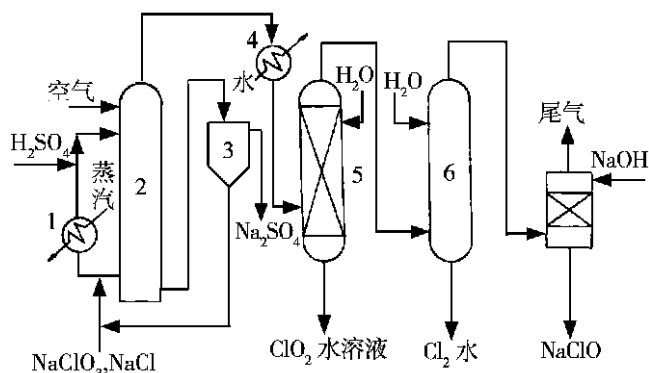
现在世界各国对二氧化氯应用领域的研究比较活跃, 二氧化氯在工业生产、日常生活的各个领域的应用也越来越广泛.

3.1 水处理剂

3.1.1 饮用水消毒、杀菌

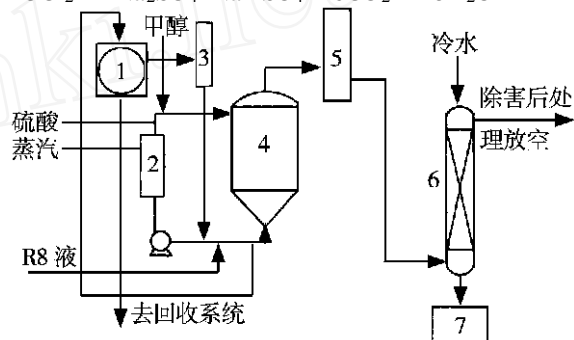
氯气一直广泛用于饮用水的消毒, 但用氯气处理的水常生成三氯甲烷等对人体有毒的物质, 二氧化氯作为氧化剂能选择地与无机物、有机物反应, 它不与被处理水源中的腐植酸(HA)反应, 因此不会产生TM、MX、KMX等有害物质^[11,12], 同时, 二氧化氯还能将某些致癌物如3,4-苯并芘氧化成无致癌的醌式结构^[13].

另外二氧化氯对水中的致病菌和非致病菌均有非常好的灭菌效果, 例如黄俊礼^[14]选用金黄色葡萄球



1. 再煮器; 2. 发生器; 3. 分离器; 4. 冷凝器; 5、6. 吸收塔

图1 R3法生产二氧化氯的工艺流程图



1. 过滤器; 2. 加热再生器; 3. 气液分离器; 4. 反应结晶器; 5. 间接冷却器; 6. 吸收塔; 7. 贮槽

图2 R8法生产二氧化氯的工艺流程图

菌、大肠杆菌和枯草芽孢菌等纯菌种,进行二氧化氯消毒剂鉴定,结果表明,二氧化氯的灭菌效果明显好于氯气,并可在 pH 值 3~9 范围内有效的杀菌.同时,二氧化氯的杀菌效果能持续很长时间.美国得克萨斯州 Texarkana 水厂^[15],其原水取自 Wright Patman 湖,水源富营养化严重,高发期藻类含量可达 $1 \sim 3 \times 10^7$ 个/L,其常规净水工艺如图 3 所示.在采用氯消毒时,总三卤甲烷含量达到 80 $\mu\text{g/L}$,有时还高于此值,超出了美国环保局水质标准对消毒副产物的规定.后来为避免氯消毒带来的三卤甲烷以及卤乙烷等消毒副产物,采用二氧化氯消毒,由亚硝酸盐和液氯在加压状态下制得,纯度一般在 95% 左右,检测结果表明,采用现工艺总三卤甲烷的量只有 25~30 $\mu\text{g/L}$ 远低于国家标准,在过去的 5 年中,也从没有发生过细菌、大肠杆菌超标事故.

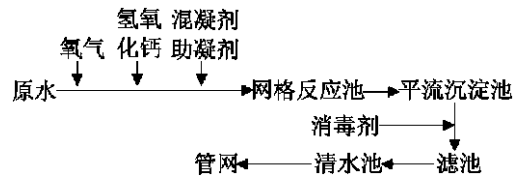


图 3 Texarkana 水厂净水工艺流程图

3.1.2 工业水处理

二氧化氯可与废水中的许多无机物反应,如将硫化物离子迅速氧化成硫酸根离子,把 CN^- 氧化成二氧化碳和氮气,也可将废水中含量较多的氯化物转化为硝酸盐等.同时也可去除多种有机物,如将苯酚氧化成醌,所以,二氧化氯可用于处理含酚废水^[16].二氧化氯还可除去由有机胺类及有机硫化物等所产生的臭味^[17,18].

二氧化氯在工业冷却水循环系统中主要用于杀菌、灭藻,防止管道生物污垢的出现.研究得出^[5]:在各种水源情况下,较低的投加量(0.05~0.2 mg/L)就可有效的防止生物污垢.

3.1.3 城市生活和医院污水处理

二氧化氯对城市生活和医院污水的杀菌效果明显好于氯气,能有效防止疾病的传播.在同样条件下^[19],考察二氧化氯和氯气对志贺氏菌属、沙门氏菌属和大肠杆菌属杀菌效果,二氧化氯投量为 10.0 mg/L,灭菌 40 min,三种菌全部杀死,而氯气量为 25.0 mg/L 时,才能全部杀死.二氧化氯对水中有机物的去除效果也要好于氯气.

3.2 漂白剂

据报道,国外二氧化氯产量的 95% 用于纸浆漂白,但在 90 年代以前,纸浆主要用液氯或次氯酸钠作漂白剂.只是后来人们发现废水、废渣,会产生对人体有害的物质,如二恶英等,国外许多原来用氯或次氯酸钠漂白的纸浆厂纷纷改用二氧化氯作漂白剂.二氧化氯的强氧化性使其具有很强的漂白能力,同时二氧化氯漂白不损伤纤维,成本低.尤其适用于木纸浆漂白,其产品洁白,牢固且光滑.此外,二氧化氯也可用于织物、谷物制品的漂白,但因为二氧化氯的氧化电位与水溶液 pH 值变化有关,pH 值过高会加速二氧化氯的分解,因此使用中应注意 pH 值的调节^[20].

3.3 食品加工

研究表明,二氧化氯杀菌迅速,广谱高效,且副产物无致畸致癌性,可广泛应用于食品加工.美国食品药品监督管理局(FDA)已对国家食品加工协会(NEPA)的申请批复:允许加工水果和蔬菜洗涤水中使用二氧化氯.标志二氧化氯正式应用于食品加工.二氧化氯用于食品消毒保鲜可以延长食品的贮运期.在我国卫生部也有意推广二氧化氯,广东、上海的卫生防疫部门均已批准二氧化氯用于食品工业的管道、设备、容器及餐具、饮具等的杀菌消毒.

3.4 其它

随着研究的深入,二氧化氯的应用领域不断扩大.已有二氧化氯用于水产养殖^[21]和泳池水净化的报道^[22],二氧化氯对乙肝病毒、三种流感病毒等传染性病毒具有好的灭活效果,也可用于传染病的家庭预防、洗涤和空气杀菌^[23,24].二氧化氯也可用于医疗,已有二氧化氯治疗皮肤病和配制滴眼液的报道^[25].

4 结束语

二氧化氯的应用领域不断扩展,目前制约二氧化氯使用量的主要原因有两个,一是二氧化氯的生产成本,二是二氧化氯的储存和运输.在二氧化氯生产成本中,亚硝酸盐或硝酸盐占相当大比重.大规模工业生

产中,以氯酸钠为主要原料,其生产技术仍有很大的发展空间.因此,二氧化氯成本的降低很大程度上依赖于亚氯酸盐或氯酸盐制备技术的进展^[26].如前所述,二氧化氯的特性决定了只能现场配制,突破这一限制要得益于稳定性二氧化氯和固态二氧化氯研究取得有意义的成果^[27].

参考文献:

- [1] 乔勇. 给水处理中的二氧化氯与臭氧的应用比较[J]. 化工标准·计量·质量, 2001, 8: 21~22.
- [2] 陈循军. 二氧化氯的性质、制备及应用[J]. 广州化工, 2002, 30(2): 11~16.
- [3] 黄俊礼. 新型水处理剂 - 二氧化氯技术及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 5.
- [4] Douglas Rittman, Joel Tenney. Generating Chlorine Dioxide Gas: Chlorine Vs Chlorite[J]. Journal of Water Engineering & Management, 1998, 9: 15~18.
- [5] 吴玉华. 二氧化氯的生产工艺进展[J]. 二氧化氯技术资料, 1997(1): 18~20.
- [6] 林远球. 二氧化氯制备的发展与选型[J]. 二氧化氯技术资料, 1997(2): 15~17.
- [7] Larry F. Grauford. Novel Method of Generation of chlorine dioxide. [Ph.D. Thesis]. Miami University, Oxford, 1995.
- [8] Aieta E M, Roberts P V, Hernandez M. Determination of Chlorite and Chlorate[J]. J. AWWA, 1984, 76(1): 64~71.
- [9] 毛成坤. 二氧化氯及其发展趋势[J]. 氯碱工业, 2000(1): 42~46.
- [10] 孙伯文. 二氧化氯的开发与应用[J]. 中国氯碱, 2000(10): 16~28.
- [11] XHUKun. Study on Disinfection and Anti - microbial Technologies for Drinking Water[J]. Journal of Lanzhou Railway University, 2001, 20(1): 64~73.
- [12] Howard Mc Grainy. Safe Treatment of Drinking Water[J], New World Water, 1999, 10: 50.
- [13] Harried Otterholm, Gunilla Jadesjo. Chlorine Dioxides Water Treatment Promise[J]. Water, 2000, 21(10): 23~24.
- [14] 黄俊礼. 二氧化氯对水中细菌的灭杀效果[J]. 中国给水排水, 1996, 12(3): 13~16.
- [15] 张金松. 饮用水二氧化氯净化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 1.
- [16] 赵振业. 二氧化氯制备新工艺及其对酚类污染物去除效果研究[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2000. 5.
- [17] 彭明涛. 二氧化氯在水处理中对有机物的去除研究[J]. 广东化工, 2002(2): 37~40.
- [18] Manfred G Noack. The Chemistry of Chlorine Dioxide in Industrial and Wastewater Treatment Application[J]. em Oxidation, 1992(2): 1~19.
- [19] 黄俊礼. 二氧化氯处理医院污水[J]. 环境化学, 1999, 18(1): 63~69.
- [20] 劳嘉葆. 二氧化氯在造纸工业中的应用前景[J]. 中华纸业, 2001, 22(5): 43~44.
- [21] 李会生. 二氧化氯在水产养殖业中的应用[J]. 内陆水产, 2001(1): 39.
- [22] 韩香云. 二氧化氯在泳池水净化中的应用[J]. 盐城工学院学报, 2000, 13(3): 34~36.
- [23] 王丽. 二氧化氯对水中流感病毒的消毒效果[J]. 中国环境科学, 2001, 21(3): 256~258.
- [24] 郑成. 新型餐具杀菌洗洁精的研究[J]. 日用化学工业, 2000(5): 60~64.
- [25] 田为成. 二氧化氯对人体药用价值[J]. 南京军医院刊, 2001(6): 26~28.
- [26] 吴炳乾. 国内外氯酸钠的生产现状及发展前景[J]. 化工进展, 2001(8): 49~53.
- [27] 孙华林. 稳定性二氧化氯开发应用前景广阔[J]. 江苏氯碱, 2001(1): 14~17.