

二氧化氯杀菌剂的研究、生产及应用

诸爱士, 蒋家新

(浙江科技学院 生物与化学工程学院, 浙江 杭州 310023)

摘 要: 自二氧化氯(ClO_2)被发现具有强力的杀菌作用并使用安全可靠后,已得到了迅速的发展和其应用领域不断扩大。本文介绍了二氧化氯的性质、作用、生产方法及分析方法,对其在国内外的应用与发展趋势进行了分析,同时列出了其在应用过程中发生的问题,探讨了解决的措施。

关键词: 二氧化氯; 杀菌剂; 生产; 应用

中图分类号: TQ124.43

文献标识码: A

文章编号: 1671-8793(2005)02-0118-04

Research production and application of chlorine dioxide fungicide

ZHU Ai-shi, JIANG Jia-xin

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of
Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: After chlorine dioxide is found, it is strong fungicide and its use is safely and dependly, has been it quickly developed and is in wide use. In this text, the performances, functiones, produciton methods and analyses of chlorine dioxide are introduced, the domestic and foreign application and developmental trend are reviewed, listed its problemes in the application and studied the measures solved.

Key words: chlorine dioxide; fungicide; production; application

传统的水处理杀菌剂是氯气,它价格低廉且易得。但应用氯气消毒时,氯气会与水中的腐殖酸类物质反应形成卤代烃,与酚类反应形成怪味氯酚,与氨反应形成氯胺,对鱼类造成危害,并有环境安全问题,且其杀菌灭藻效果会随着 pH 值的升高而下降。近年来,二氧化氯(ClO_2)被众多科研与水处理人员所关注,并被作为氯的替代品,世界卫生组织已将稳定性 ClO_2 列为 A1 级高级安全消毒剂。

ClO_2 是一种强氧化剂,具有高效消毒与杀菌作用,它已被国际公认为性能优良、效果很好的杀菌消

毒剂、除臭防霉剂、食品保鲜剂及水质净化剂,作为高效消毒杀菌剂,对一切经水体传播的病原微生物均有很好的杀灭效果。使用 ClO_2 不易导致微生物产生抗药性,除对一般细菌有杀灭作用外,尤其对伤寒、甲肝、乙肝、脊髓灰质炎及艾滋病毒等也有良好的杀灭和抑制效果。 ClO_2 不与水中的有机物作用生成三氯甲烷等致癌物质,对高等动物细胞和染色体无致癌、致畸、致突变作用。 ClO_2 除具有除藻、剥泥、除色、防臭等作用外,还可消除水中可能存在的一些有害的还原物质,如酚、氰、 H_2S 及过量的铁、锰等^[1]。因此,国内外正在大力开发研究,其应用前景

收稿日期: 2004-09-06

基金项目: 浙江省科技计划项目(2004C31033)

作者简介: 诸爱士(1966—),男,浙江湖州人,副教授,主要从事化工教学与研究。

十分广阔。

1 二氧化氯的特性

常温下, ClO_2 是一种不稳定并有刺激性气味的气体, 其液体沸点为 11°C , 固体熔点为 -59.5°C , 分子量为 67.5, 比相对密度 2.37, 易溶于水, 溶解度是氯气的 5 倍, 约为 2 000 g/L。 ClO_2 的水溶液较稳定, 颜色为黄绿色。 ClO_2 易挥发, 在水溶液中以分子形式存在, 易气脱, 见光易分解, 在空气中质量浓度大于 10%, 或在水中浓度大于 30% 时会发生爆炸, 故应将其溶于水并尽快使用, 应在低温避光条件下保存。 ClO_2 杀菌能力较自由氯强, 一般认为是其 2.5 倍左右, 可在较广的 pH 值范围内杀菌灭藻, 用作氧化剂、脱臭剂和漂白剂等。它在氧化作用后, 其残留生成物为 H_2O 、 NaCl 和 CO_2 , 而且它不与酚类结合生成有毒的氯酚。由于它不稳定, 且有腐蚀性, 因此给生产、储存运输和应用带来一定困难, 不宜长期放置^[2]。

2 二氧化氯的杀菌灭藻作用模式

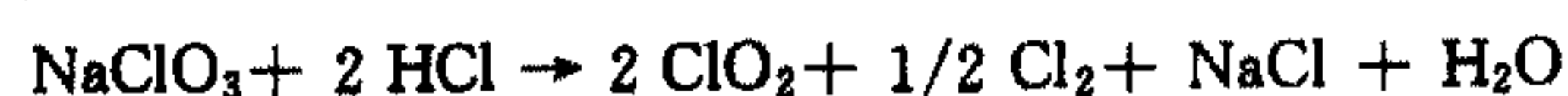
ClO_2 极易溶于水, 其分子的电子结构虽是不饱和和状态, 但在水中却基本上不与水发生化学反应, 也不以二聚或多聚状态存在。由于 ClO_2 在水中以中性分子存在, 因而它能够迅速扩散到带有负电荷的菌、藻细胞表面, 凭借其对细胞壁良好的吸附和穿透性能, 渗透到细胞内部, 通过强氧化作用破坏细胞中一定的功能性蛋白基团(如含巯基蛋白酶), 使细胞蛋白质的合成受到抑制, 细胞正常代谢终止, 从而使细菌藻类最终灭活^[3,4]。 ClO_2 的杀菌作用与温度有关, 温度越高, 杀菌能力越大, 这一优点弥补了因温度升高使 ClO_2 在水中溶解度下降的缺点。

3 二氧化氯的生产与成品分析

3.1 二氧化氯的生产

ClO_2 的生产方法有很多种, 一个大类是通过在强酸性介质存在下还原氯酸盐这一途径制得。按还原剂的不同可分为五类: 以盐酸作还原剂的开斯汀法、日曹法、开麦蒂法; 以二氧化硫作还原剂的马蒂逊法、新马蒂逊法、JOC 法、大曹法、霍尔斯特法、佩尔松法、R-1 法; 以甲醇作还原剂的索尔维法; 以氯化钠作还原剂的 R-2 法、R-3 法(又称 SVP 法)、R-6 法、R-7 法、R-8 法等; 以双氧水作还原剂的氯酸钠-双氧水法。另一大类是用亚氯酸钠来制备, 如用酸、氯、次氯酸钠等与亚氯酸钠反应制备 ClO_2 。目前比较有竞争力的是开斯汀法、R-2 法、R-3 法和氯酸

钠-双氧水法^[2,4~7]。主要反应式如下:



3.2 稳定性二氧化氯的制备

由于生产出的 ClO_2 不稳定, 只能现用现生产, 为了便于储存与运输, 一般对 ClO_2 进行加工处理, 制成稳定性 ClO_2 。其方法为将制备的含 ClO_2 的混合气体通入含有稳定剂的过碳酸钠水溶液中进行吸收, 制成含 2% 的 ClO_2 溶液, 常用的稳定剂有硼酸钠、过硼酸钠、硅酸钠等, 吸收液中过碳酸钠、碳酸盐和水的主成分比控制在 1:0.5:9^[5]。此时, ClO_2 在溶液中不是以分子型态存在, 而是以亚氯酸根 ClO_2^- 离子型态存在, 此时不发生歧化, 溶液中未检出 ClO_2 与 ClO_3^- , 并处在缓冲的偏碱性溶液中^[8]。

3.3 二氧化氯的生产设备

生产设备主要有 ClO_2 发生器(或电解槽)、吸收塔(喷射器)、换热器、储槽、计量槽、计量泵、控制器、分析监测装置等, 设备及管路等要求耐腐蚀^[2,7]。

3.4 二氧化氯的含量分析

水中 ClO_2 含量的测定常采用碘量法、DPD 分光光度法、紫外可见分光光度法等。碘量法不需要特殊的分析仪器, 是一种常用的分析方法^[9]。空气和废气中的 ClO_2 测定, 可用 KI 作吸收剂, 采样后加标用紫外分光光度法分析^[10]。

4 国内外发展与应用

4.1 国外发展与应用概况

18 世纪 50 年代初, 欧洲曾有人试用 ClO_2 消除水中臭味, ClO_2 真正被大量用于消毒是在 30 多年前, 现欧美已有数百家水厂采用 ClO_2 处理饮用水^[5]。后来德国、法国、美国、澳大利亚、日本等国将其作为杀菌、消毒、防腐剂在食品行业上加以应用, 对食品表面、食品加工设备用具进行消毒。美国已应用于医院、实验室、医药部门的消毒和防霉, 以及用于牙科仪器、口腔等消毒, 还用于农产品、饮用水、动植物饲养场的消毒。在造纸工业中, ClO_2 能有效驱散纸浆中的黏液及某些无机沉淀物, 提高产品质量等。 ClO_2 还被用作口腔护理剂^[11], 主要用于嗽口水、牙膏或假牙清洁剂等, 它对龋牙、牙龈炎及牙周病有很好的预防和治疗效果, 并能治疗和预防口臭。目前, ClO_2 在杀菌洗涤剂、空气新鲜剂、白发治疗剂等方面应用被大力开发。

4.2 国内发展及应用

ClO_2 的研究和应用在我国始于 20 世纪 80 年

代,目前发展迅速,已有多家厂家生产,产品有稳定性 ClO_2 、 ClO_2 消毒液及 ClO_2 即时发生器,应用领域也很广泛,主要有以下几个方面。

4.2.1 饮用水处理^[1,2,12] 目前,国内已有多家中小型水厂与企业、铁路等用稳定性 ClO_2 或即时 ClO_2 发生器制备的 ClO_2 代替 Cl_2 消毒自来水。另外,在纯净水生产中应用 ClO_2 消毒液来杀菌消毒,效果好,大大提高了水质,且无 Cl_2 消毒带来的遗留问题。因此,预计今后新建饮用水生产企业将采用此法。

4.2.2 废水处理 陈建华等人^[13]及伍大元^[14]采用厌氧-接触氧化- ClO_2 消毒法或复合生物反应池+ ClO_2 消毒法对医疗生活污水及医院污水进行处理,处理后污水可达一级排放标准。赵书勤等人^[15]采用水解酸化- ClO_2 消毒工艺处理医院污水,当水解酸化池的 HRT 为 2.4 h,消毒池的 ClO_2 投加浓度为 3~6 mg/L,且接触 2 h 的时候,对大肠菌群有 100% 灭活,出水水质达到 DB 31/199—1997 的三级标准。鲁秀国等人^[16]利用絮凝- ClO_2 消毒氧化法对洗浴废水进行了以回用为目的的实验研究,结果表明洗浴废水在适当的反应条件与 ClO_2 投加量下,能够达到回用的要求。王九思等人^[17]采用絮凝- ClO_2 氧化法对造纸废水进行处理,废水 COD 与色度去除率均达 95% 以上,出水达到排放标准。梁玉兰等人^[18]用 ClO_2 对矿山含氰废水进行处理,在 pH 8.5~11.5, $\text{ClO}_2/\text{CN}^- \geq 3$ (质量比) 下搅拌 30 min,结果使氰化物去除率达 99% 以上,出水达一级排放标准,处理效果明显优于传统次氯酸盐处理法。由此可见, ClO_2 用于污水处理有明显的优点,投药量少,效果好,既可杀菌消毒,又可氧化分解某些有机物,降低 COD、BOD、浊度等,处理成本低,预计 ClO_2 用于废水处理将越来越广泛。

4.2.3 杀菌灭藻 孙长文等人^[19]将 ClO_2 用于刺参幼参的消毒灭菌,效果明显。张珩等人^[20]研究表明, ClO_2 对球形棕囊藻有明显的抑制和杀灭作用。刘昕等人^[21]用 ClO_2 杀灭存在于工业循环冷却水系统中的异养菌、铁细菌、硫酸盐还原菌、亚硝化菌及反硝化菌和藻类等,杀菌力强,药效持久,使用剂量低,杀菌力不受水中 pH 值影响,使用安全,无环保问题。杨怡艳等人^[22]研究了用 ClO_2 对微生物的杀灭效果及对饮用水水源、医院污水的杀菌情况,结果表明,对各种细菌有很好的灭活作用。另外,它还被用于食品(如啤酒、牛奶等)生产设备、空气的消毒与食品的保鲜,养殖业的灭菌。而且 ClO_2 还具有无药

品残留、可提高产品品质的优点。

4.2.4 医疗卫生 魏兰芬等人^[23]及王丽等人^[24]分别用 ClO_2 对枯黑芽胞和乙肝表面抗原进行灭活试验,结果表明,灭活效果好,速度快, pH 值适应范围广。另外, ClO_2 还可用于公共场所的消毒等,药效持久,是优良的灭菌消毒剂。

4.2.5 造纸工业 陈嘉翔^[25]及劳嘉葆^[26]用 ClO_2 消除纸浆中的荧光增白剂,结果表明,用少量的 ClO_2 可以顺利消除废纸浆中的荧光增白剂,从而提高了废纸浆的质量和抄造效率。万金泉^[27]用 ClO_2 对废纸脱墨纸浆进行漂白处理,结果表明,不能提高纸浆的白度,但能大大减低脱墨浆中的荧光增白剂残留量。另外,很多人研究了用 ClO_2 对纸浆进行漂白,其中贺兰纸浆厂已在生产上进行了应用。总之,在造纸中, ClO_2 既可用来氧化分解荧光增白剂等物质而提高纸浆的质量,又可用于处理废水,使其达到回用的目的,估计今后应用 ClO_2 的造纸企业将愈来愈多。

4.2.6 油田解堵 林为民等人^[28]及吴月先^[29]分别报道了 ClO_2 体系作为油层污染解堵剂的应用效果,生产应用表明,效果良好,为解除油层污染提供了一条新途径。究其原因,主要是 ClO_2 能迅速杀灭细菌,消除地层微生物菌体及其分泌物形成的黏稠物,能有效降解钻井液体系中的有机物、有机凝冻胶,从而起到有效解堵的作用,且能同时消除 H_2S ,对管线设备腐蚀性小,对环境不造成任何污染。

4.3 应用中存在的问题与解决对策

ClO_2 应用中的问题是 ClO_2 不稳定、易分解、不便于储存与运输。解决此问题有两种办法:一种办法是生产后先将其溶于稳定溶液中制成稳定性 ClO_2 ,使用时再将其活化,缺点是成本增加;另一种办法是采用中小型 ClO_2 即时发生器,随制随用,根据用量及时调整制备量,可大大降低成本。目前,有些 ClO_2 生产厂的产品不纯,含 Cl_2 ,这样就会对设备造成腐蚀,影响使用。另一主要缺点是在 ClO_2 应用中产生无机副产物亚氯酸盐(ClO_2^-)和氯酸盐(ClO_3^-),其主要来源是由 ClO_2 与水中的可氧化物质反应形成,以及在碱性溶液中歧化而产生,其他还有光致分解及制备过程中产生的副产物。高浓度的 ClO_2 、 ClO_2^- 和 ClO_3^- 对动物具有潜在的毒性,但在饮用水消毒的低剂量下并没有产生毒性作用,因为通过实验证明,在相当于人饮用 ClO_2 、 ClO_2^- 和 ClO_3^- 混合浓度 160 倍的动物血液常规检测中未发现异常,Ames 试验显示试验浓度的 ClO_2 、 ClO_2^- 和 ClO_3^- 水溶液不

具有致突变作用^[30]。去除 ClO_2^- 与 ClO_3^- 可通过投加合适的还原剂来实现,常用的还原法有 Fe^{2+} 法、 SO_2 - SO_3^- 法与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 法^[31,32]。其他由于 ClO_2 具有腐蚀性,要求生产设备、管道等应采用耐腐蚀材料,但在应用中由于 ClO_2 浓度低,无此要求。

5 展 望

综上所述, ClO_2 作为灭菌消毒氧化剂,具有很好的效果,明显优于常用的 Cl_2 ,且具安全可靠、无环保问题等优点。因此,随着管理部门的重视,生产行业的规范化,产品的标准化以及使用问题的解决, ClO_2 的应用势必愈来愈广,在我国的应用亦有广阔的前景,预计在食品行业将有更大的发展。特别是 ClO_2 即时发生器的研究、生产与销售是一个具有较好经济效益的课题。

参考文献:

- [1] 徐鑫利,赵永全. RWS-A 型 ClO_2 发生器在我公司生活用水处理中的应用[J]. 渭化科技,2002,(2):56-58.
- [2] 黎少勇,杨泽贵. 化学法生产 ClO_2 及其在饮用水处理中的应用[J]. 江西电力,2003,26(3):10-12.
- [3] 胡文容,刘培启,裴海燕. O_3 和 ClO_2 杀菌作用特征与机理分析[J]. 科学通报,2003,48(5):429-434.
- [4] David L W, Kimberly A G, Kim S M. Removal of algal-derived organic material by preozonation and coagulation; monitoring changes in organic quality by pyrolysis-GC-MS[J]. Wat Res, 1996, 30(11):2621-2632.
- [5] 荣军士. 二氧化氯杀菌剂的生产及应用[J]. 淮南师范学院学报,2001,3(10):36-38.
- [6] 章穗芳. R6 法 ClO_2 制备生产线电解槽被腐蚀与用电化学保护法防护的原理[J]. 西南造纸,2003,(1):50-51.
- [7] 范丰涛,葛学勋. 综合 R6 法制备 ClO_2 生产技术[J]. 中华纸业,2002,23(11):19-23.
- [8] 王 丽,黄君礼. 过硼酸盐稳定的 ClO_2 型体研究[J]. 哈尔滨工业大学学报,2003,35(4):466-468.
- [9] 鲁秀国,黄君礼. 常用水处理药剂对碘量法测定 ClO_2 含量的影响实验研究[J]. 化工标准·计量·质量,2002,(4):46-48.
- [10] 朱英存,黄君礼. 空气和废气中 ClO_2 测定方法的研究[J]. 天津师范大学学报(自然科学版),2002,22(3):11-13.
- [11] DE 19854349 31/5 2000
- [12] 张树平. ClO_2 消毒在铁路给水中的应用[J]. 上海铁道科技,1998,(3):35-36.
- [13] 陈建华,罗陆平,冯志星,等. 厌氧-接触氧化- ClO_2 消毒法处理医疗生活污水[J]. 广州环境科学,2002,17(3):21-26.
- [14] 伍大元. 复合生物反应池+ ClO_2 消毒处理医院污水[J]. 中国给水排水,2002,18(8):16.
- [15] 赵书勋,吴星五. 水解酸化- ClO_2 消毒法处理医院污水[J]. 中国给水排水,2003,19(10):81-82.
- [16] 鲁秀国,于泊蓁,马艳然. 絮凝- ClO_2 消毒氧化法处理洗浴废水[J]. 河北大学学报(自然科学版),2002,22(3):253-256.
- [17] 王九思,赵红花,马艳飞. 絮凝- ClO_2 氧化法处理造纸废水[J]. 甘肃科学学报,2002,14(2):32-35.
- [18] 梁玉兰,李福仁. 二氧化氯处理矿山含氰废水的实验研究[J]. 环境污染与防治,2003,25(4):245-246.
- [19] 孙长文,谭福伟,唐永新,等. KMnO_4 、 HCHO 、 NaClO 、 ClO_2 对刺参幼参的毒性试验[J]. 齐鲁渔业,2003,20(6):5-6.
- [20] 张 珩,杨维东,高 洁,等. 二氧化氯对球形棕囊藻的抑制和杀灭作用[J]. 应用生态学报,2003,14(7):1173-1176.
- [21] 刘 昕,吴松年. S-7201(ClO_2)在工业循环冷却水上的应用[J]. 工业水处理,1995,15(3):30-32.
- [22] 杨怡艳,刘衡川. 二氧化氯发生器杀菌及消毒效果观察[J]. 现代预防医学,2001,28(4):454-456.
- [23] 魏兰芬,许 激. 枯黑芽胞和乙肝表面抗原对 ClO_2 抗力比较[J]. 浙江预防医学,1996,8(4):38-39.
- [24] 王 丽,黄君礼,孙荣芳. 二氧化氯对乙肝表面抗原的灭活效果[J]. 中国给水排水,2003,19(9):43-44.
- [25] 陈嘉翔. 用二氧化氯消除废纸中荧光增白剂的试验和生产实践[J]. 纸和造纸,2002,(1):43-44.
- [26] 劳嘉葆. 用二氧化氯消除再生纤维中的荧光[J]. 中华纸业,2001,22(9):44-45.
- [27] 万金泉. 脱墨纸浆的漂白特性[J]. 纸和造纸,1999,(6):33-34.
- [28] 林伟民,沈文平. 一种新的油层污染解堵剂—— ClO_2 体系[J]. 断块油气田,2000,7(4):62-63.
- [29] 吴月先. ClO_2/HCl 多功能解堵工艺及其在三次采油中的应用前景[J]. 低渗透油气田,2002,7(4):51-52.
- [30] 王 丽,段忠涛. ClO_2 消毒涉及毒性问题的探讨[J]. 青岛建筑工程学院学报,2002,23(1):1-3.
- [31] Gordon G. Minizing chlorite and chlorate ions in drinking water treated with chlorine dioxide [J]. JAWWA,1990,82(4):160-165.
- [32] Ondrus M. The oxidation of Fe(II) by chlorine in aqueous solution[J]. Inorg Chem, 1972,(11):985-990.