

## 氯酸钠制备二氧化氯的研究

诸爱士,蒋家新,李建通

(浙江科技学院 生物与化学工程学院,浙江 杭州 310023)

**摘要:**考察了由氯酸钠和硫酸在双氧水作用下制备二氧化氯的反应温度、硫酸用量、30%双氧水用量、反应釜液量、压力这 5 个不同因素对产品转化率的影响,得出了较佳反应条件:反应温度 80 ℃,0.05 mol 氯酸钠下硫酸用量 0.25 mol、双氧水量 0.04 mol,反应液量 60 mL,加压。在此条件下氯酸钠转化率能达到 98%以上,产品纯度也能达到 96%以上。

**关键词:**氯酸钠;二氧化氯;反应条件;转化率

**中图分类号:** TQ124.43

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1671-8798(2005)04-0282-03

## Study on the preparation of chlorine dioxide from sodium chlorate

ZHU Ai-shi,JIANG Jia-xin,LI Jian-tong

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

**Abstract:** The influence on conversion ratio of the products by five different factors, such as the reaction temperature, sulphuric acid consumption, the consumption of 30% solution of hydrogen peroxide, liquid amount of the reaction cauldron and reaction pressure, at the reaction of sodium chlorate and sulphuric acid under hydrogen peroxide solution have been studied. The better reaction conditions: reaction temperature is 80 ℃, sulphuric acid consumption is 0.25 mol and hydrogen peroxide amount are 0.04 mol and reaction liquid amount is 60 mL under 0.05 mol sodium chlorate, pressurizing, have been obtained. Under this condition, the ratio of sodium chlorate conversion can reach more than 98%, and the purity of the products can reach more than 96%.

**Key words:** sodium chlorate; chlorine dioxide; reaction condition; conversion ratio

二氧化氯( $\text{ClO}_2$ )是一种黄绿色到橙色的气体,具有与  $\text{Cl}_2$  相似的刺激性气味,且易溶于水,溶解度约为氯气的 5 倍。与氯不同的是  $\text{ClO}_2$  在水中以纯粹的溶解气体的形式存在,不发生水解反应,具有高效的氧化能力和高效的杀菌性能。

$\text{ClO}_2$  消毒具有以下五大优势:①不与水中的腐殖酸(HA)或黄腐酸(FA)形成致癌的三卤甲烷(THMs)等卤代烃,能大大降低消毒后水中三卤甲烷等消毒副产物(DBPs)的含量;②不与水中的氨氮反应,其消毒效果不受水 pH 值和氨氮水中浓度的

收稿日期:2004-07-18

基金项目:浙江省科技计划项目(2004C310339)

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。

影响;③能有效地氧化水中的藻类、酚类、硫化物、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 等,对水的色、嗅和味具有极佳的去除效果;④能有效杀灭水中用氯消毒效果较差的病毒和孢子,可形成残余量,具有持续消毒作用;⑤不会与酚反应形成有讨厌气味的氯代酚。鉴于  $\text{ClO}_2$  独特的消毒效果,美国环保局(USEPA)将其作为替代的或补充的氧化消毒剂,列为控制三卤甲烷最适宜的技术之一。世界卫生组织(WHO)推荐其为安全消毒物质中的 A1 级产品。美国食品与药物管理局(USFDA)以及美国农业部(USDA)也指定  $\text{ClO}_2$  为食品加工处理的首选消毒剂。目前, $\text{ClO}_2$  已广泛用于自来水、二次供水、游泳池水、市政污水、循环冷却水、医院污水和中水回用等的消毒处理,以及食品加工储存、水产养殖等的除臭保鲜和食品生产过程设备、空气的杀菌消毒,还有纸浆漂白脱荧、油田解堵、口腔护理等等<sup>[1]</sup>。相信随着人们对  $\text{ClO}_2$  认识的不断深入, $\text{ClO}_2$  的应用会更加广泛。

自从美国 Mathies 化学公司在 1940 年实现工业化生产  $\text{ClO}_2$  以来, $\text{ClO}_2$  的制备方法已有十几种之多,据其化学原理可分为氧化法、还原法和电解法<sup>[2]</sup>。氧化法是氧化亚氯酸钠制备  $\text{ClO}_2$ ,有氯气氧化法与次氯酸氧化法,以及在酸性介质中亚氯酸钠发生自氧化还原反应生成  $\text{ClO}_2$ ;还原法是还原氯酸钠生产  $\text{ClO}_2$ ,有盐酸还原法、二氧化硫还原法,氯化钠还原法及甲醇、草酸还原法等等<sup>[3]</sup>;电解法是电解氯化钠制备  $\text{ClO}_2$ 。本文用双氧水在硫酸存在下还原氯酸钠,通过考察反应温度、硫酸用量、双氧水用量、反应釜液量、体系压力等因素,得到制备  $\text{ClO}_2$  的较适宜条件。

1 实验部分

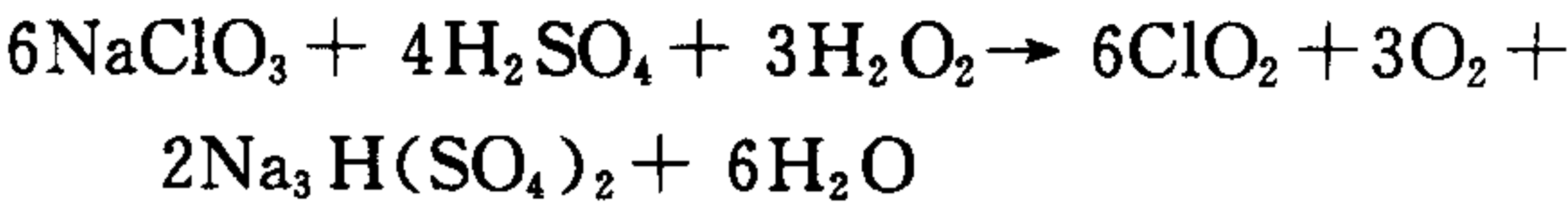
1.1 试剂与仪器

主要试剂:氯酸钠 AR,过氧化氢 AR,磷酸氢二钠 AR,磷酸二氢钠 AR,盐酸 AR,溴化钾 AR,硫酸 AR,碘化钾 AR,硫代硫酸钠 AR,氮气 AR 等。

主要仪器:空气压缩机 ZB-0.10/8,泉州恒德集团有限公司;恒温水浴缸 PK-S24,上海精宏实验设备有限公司;循环水真空泵 SHZ-ⅢB,浙江省临海市精工真空设备厂;二氧化氯发生装置,由实验室自搭。

1.2 实验反应方程式

当硫酸的浓度为 2.5~5.5 mol/L 时,产生倍半硫酸钠<sup>[4]</sup>:



1.3 实验步骤

- (1)打开恒温水浴调至一定温度。
- (2)待水温稳定后,将装有反应液的三口烧瓶浸入水浴锅,同时,打开空气压缩机控制在比较小的气体流量,反应开始,产生的气体产物用 2 L 去离子水吸收。
- (3)观察反应的变化,反应至预定时间时,结束反应。
- (4)分别取出反应釜液和产物吸收溶液,分析其组成。
- (5)关闭水浴锅和压缩机,整理,将设备等恢复原状。

1.4  $\text{ClO}_2$  含量的测定

用五步碘量法<sup>[5]</sup>测定  $\text{ClO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$  等的含量。

2 结果与讨论

2.1 温度对氯酸钠转化率的影响

取 0.05 mol 氯酸钠、0.3 mol 硫酸、0.04 mol 双氧水(30%),加去离子水使反应釜液总量为 80 mL,反应 40 min,考察反应温度对氯酸钠转化率的影响,结果见表 1。

表 1 反应温度对氯酸钠转化率的影响

反应温度/℃	60	70	75	80	85
转化率/%	80.33	96.04	96.76	97.18	97.21
产品纯度/%	96.67	97.57	97.16	97.01	96.32

由表 1 可知,产品的纯度均在 96% 以上;随反应温度的升高,氯酸钠转化率提高,但 70℃ 后转化率提高幅度下降。对吸热反应,温度的提高有益于反应速率的增大,当反应温度达到 80℃ 以上时,反应速率及转化率的提高幅度均不大,且反应太快,反应产物的吸收也跟不上。综合考虑能耗和反应的控制,本实验将反应温度控制在 80℃。

2.2 硫酸用量对转化率的影响

取 0.05 mol 氯酸钠、0.04 mol 双氧水(30%)、硫酸、加去离子水使反应釜液总量为 80 mL,反应温度 80℃、反应 40 min,考察硫酸用量对氯酸钠转化率的影响,结果见表 2。

表 2 浓硫酸用量对氯酸钠转化率的影响

硫酸/mol	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35
转化率/%	83.27	88.35	96.77	96.92	97.03
产品纯度/%	92.05	95.37	97.17	98.01	97.53



由于在酸度较低时有副反应发生： $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{ClO}_3^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{ClO}_2 + 0.5\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。因此，硫酸必须过量，并且要在反应的全过程保持较高的酸度<sup>[6,7]</sup>。为此，在实验中把硫酸在反应开始时一次性加入，以使整个反应过程中硫酸维持较高的浓度。硫酸过量较少时，氯酸钠的转化率与产品的纯度均较低，这是因为副反应无法得到完全抑制造成的，随着硫酸用量的增加，副反应得到抑制，氯酸钠的转化率与产品的纯度均有所提高，但硫酸用量到一定的比例后，转化率提高幅度不大，出于经济的考虑，硫酸过多也无必要。因此，确定硫酸与氯酸钠的摩尔比为 5 : 1。

### 2.3 双氧水用量对转化率的影响

取 0.05 mol 氯酸钠、0.25 mol 硫酸、双氧水 (30%)、加去离子水使反应釜液总量为 80 mL，反应温度 80 ℃、反应 40 min，考察双氧水用量对氯酸钠转化率的影响，结果见表 3。

表 3 双氧水用量对转化率的影响

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{mol}$	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
转化率/%	72.80	92.14	96.77	96.88	96.93

其实，真正与氯酸钠起反应的并非硫酸而是双氧水，双氧水的用量多少对反应的影响非常大，还原 0.05 mol 氯酸钠理论上需要双氧水 0.025 mol。由表 3 可见，双氧水为 0.04 mol 时转化率较高，用量再增加转化率提高不多，而且不易于对釜液的分析。

### 2.4 釜液量对转化率的影响

取 0.05 mol 氯酸钠、0.25 mol 硫酸、0.04 mol 双氧水 (30%)、加去离子水、反应温度 80 ℃、反应 40 min，考察釜液量对氯酸钠转化率的影响，结果见表 4。

表 4 釜液量对转化率的影响

釜液量 /mL	40	50	60	70	80
转化率/%	98.56	98.51	98.47	97.66	96.77

由表 4 可知，釜液量对反应有一定影响，釜液量少，相对各反应物浓度增加，反应速率也快；但是也不能太少，因太少会造成两者浓度过高而使反应速率过快，产物吸收不好控制<sup>[8]</sup>，且会有硫酸钠晶体析出<sup>[4]</sup>。由表 4 得当釜液总量为 60 mL 时较好。

### 2.5 压力对转化率的影响

取 0.05 mol 氯酸钠、0.25 mol 硫酸、0.04 mol 双氧水 (30%)、加去离子水使反应釜液总量为 60 mL，反应温度 80 ℃、反应 40 min，抽真空使体系处在负压下，并与正压时的结果对比，考察负压对氯酸

钠转化率的影响，结果如表 5。

表 5 压力对转化率的影响

体系压力	正压	负压
转化率/%	98.47	98.55

实验结果表明，正压负压对氯酸钠转化率的影响不大<sup>[9]</sup>，负压下收率有所下降是由于在用真空泵抽真空时带走较多的  $\text{ClO}_2$  致使收率有所下降。本反应是液相均相反应，压力的变化对反应的影响不大，且反应压力的变化不大，考虑到收率问题以使用压缩机正压操作为宜。

## 3 结 论

实验结果表明，在相同的 40 min 反应时间里，氯酸钠与硫酸及双氧水反应，以反应温度 80 ℃、硫酸与氯酸钠的摩尔比为 5 : 1、双氧水与氯酸钠的摩尔比为 0.8 : 1、0.05 mol 氯酸钠反应时釜液总量为 60 mL，反应在正压下进行为宜，在此条件下氯酸钠转化率能达到 98% 以上，产品纯度也能达到 96% 以上。

### 参考文献：

- [1] 诸爱士, 蒋家新. 二氧化氯杀菌剂的研究、生产及应用[J]. 浙江科技学院学报, 2005, 17(2): 118—121.
- [2] 王九思. 稳定性二氧化氯的性质及其制备和应用[J]. 兰州铁道学院学报(自然科学版), 2000, 6(3): 76—78.
- [3] Deshwal B R, Lee H K. Kinetics and mechanism of chloride based chlorine dioxide generation process from acidic sodium chlorate[J]. American Chemical Society, 2001, 40: 5680—5685.
- [4] 陈 贇, 江燕斌, 钱 宇. 过氧化氢法制备二氧化氯的计算进展[J]. 环境保护, 2003, (7): 44—46.
- [5] 王 丽, 黄君礼. 水中  $\text{ClO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{ClO}_2^-$  和  $\text{ClO}_3^-$  的连续碘量法测定[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1997, 30(4): 66—71.
- [6] 彭清静, 傅伟昌. 氯酸钠—硫磺法制二氧化氯的研究[J]. 化学世界, 2001, (11): 347—350.
- [7] 黄艳娥, 刘会媛. 二氧化氯的制备及应用[J]. 唐山师范学院学报, 2003, 9(5): 41—43.
- [8] 冯代军, 周媛媛, 谢能泳, 等. 稳定性二氧化氯的合成方法研究[J]. 湖北大学学报, 1999, (4): 354—355.
- [9] 王奎涛, 张炳灿, 李彦红, 等. 高效、高纯稳定二氧化氯溶液生产技术关键因素的优化[J]. 河北科技大学学报, 2004(3): 88—90.