

## 次氯酸钠水溶液体系稳定性研究

杨志祥<sup>1</sup>,王军明<sup>2</sup>,牛俊峰<sup>1</sup>,毛建卫<sup>1</sup>,曾 翎<sup>1</sup>

(1. 浙江科技学院 生物与化学工程学院,杭州 210023;2. 浙江大学 化工厂,杭州 310027)

**摘 要:** 通过初选,确定以  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  为工业次氯酸钠水溶液稳定剂组成,通过正交试验的方法确定了高效复合无机钠盐稳定剂配方, $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  比例为 0.3% : 0.1% : 0.1%。该配方用于工业次氯酸钠水溶液稳定,夏季常温 30 d 分解率由不添加稳定剂的 38.3% 下降到 12.7%。

**关键词:** 次氯酸钠水溶液;稳定剂;正交试验

中图分类号: TQ131.12

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2007)03-0202-03

## Study on Stabilization of Sodium Hypochlorite Aqueous Solution

YANG Zhi-xiang<sup>1</sup>, WANG Jun-ming<sup>2</sup>, NIU Jun-feng<sup>1</sup>, MAO Jian-wei<sup>1</sup>, ZENG Ling<sup>1</sup>

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Chemical Plant of Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Through the operation of primary process, the industrial sodium hypochlorite aqueous solution stabilizer is confirmed to be composed of  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . By means of the orthogonal experiment, the high efficient formulation of the inorganic sodium composite stabilizer is also confirmed, which is  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  :  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  :  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , with the respective proportion of 0.3% : 0.1% : 0.1%. This formulation of stabilizer will be added into the industrial sodium hypochlorite aqueous solution, which will make the decomposed rate descend from 38.3% to 12.7% under the normal temperature in summer time.

**Key words:** sodium hypochlorite aqueous solution; stabilization; orthogonal experiment

次氯酸钠  $\text{NaClO}$ <sup>[1,2]</sup>, 英文名 sodium hypochlorite, 是一种强氧化剂、漂白剂、消毒剂及防臭剂, 主要用于纸浆、织物等的漂白, 上下水的处理, 医院、饮食业、旅馆及家庭的消毒和杀菌, 也用作化工、医药的原料及有机合成或染料中间体等。

目前, 市售工业次氯酸钠常为有效氯  $\geq 10\%$  的水溶液, 次氯酸钠水溶液在常温下会发生自然分

解<sup>[3]</sup>。另外, 日照、受热、酸及重金属离子等均会导致次氯酸钠水溶液分解, 70℃ 以上温度时分解猛烈, 甚至可能发生爆炸, 有效存放期一般只有 2 周, 在夏季仅为 7 d。因此使该产品远距离销售受到限制: 产品的销售范围仅为产区附近 300 km 以内的地区, 容易导致销售不畅, 存放过久而报废排放, 既造成经济损失, 又严重污染环境。

收稿日期: 2007-04-09

作者简介: 杨志祥(1977—), 男, 江西弋阳人, 工程师, 硕士, 主要从事化学工程相关教学与科研工作。

提高工业次氯酸钠溶液的稳定性<sup>[4-6]</sup>,可以从生产工艺条件、次氯酸钠溶液的 pH 值、金属离子杂质去除、储存条件改善及外加稳定剂等几个方面加以考虑,而向次氯酸钠溶液中添加稳定剂是比较方便的办法。常见的稳定剂为六羟基环乙烷及其糖醇、柠檬醛、双氰胺和异氰胺等含氨基化合物等有机添加剂,或溴化物、磷酸盐、硅酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、两性氧化物盐类等无机添加剂。有机稳定剂的加入,影响次氯酸钠溶液作为原料在化学反应中的应用,单一无机稳定剂添加比例较大且效果不明显,常见复合型稳定剂效果一般,稳定期不长。

本文研究了基于复合无机钠盐稳定剂中不同组分对工业次氯酸钠溶液稳定性的影响,得到不同复合稳定剂体系对工业次氯酸钠溶液稳定性的影响,确定工业次氯酸钠水溶液高效复合无机钠稳定剂配方,为工业化应用提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

主要试剂有次氯酸钠(有效率含量大于等于 11%,杭州电化集团公司)、硅酸钠(AR)、磷酸钠(AR)、磷酸氢二钠(AR)、磷酸二氢钠(AR)、乙二胺四乙酸二钠(AR)。

### 1.2 次氯酸钠溶液分解率的测定

本实验中,采用分解率来考察次氯酸钠溶液的稳定性,分解率定义为:

$$\text{分解率} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%$$

式中, $C_0$  为次氯酸钠初始浓度, mol/L;  $C_1$  为次氯酸钠分解后浓度, mol/L。

次氯酸钠溶液的浓度采用 HG/T 2498—93<sup>[7]</sup>所规定的方法测定。

## 2 结果讨论

### 2.1 稳定剂初选

本实验初选稳定剂为:硅酸钠、磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、EDTA,添加量按( $M_x/M_{\text{NaClO}} \times 100\%$ )计,考察不同单一稳定剂对工业次氯酸钠溶液的分解率的影响,并初步找出较优无机钠盐稳定剂。

2.1.1  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  用量对次氯酸钠溶液稳定性的影响 数据列表如表 1。

表 1  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  对次氯酸钠溶液稳定性影响

天数/d	不同用量(%)下的分解率/%			
	0.25	0.5	1	2
0	0	0	0	0
30	26.2	25.8	23.6	21.7

2.1.2  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  用量对次氯酸钠溶液稳定性的影响 数据列表如表 2。

表 2  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  对次氯酸钠溶液稳定性影响

天数/d	不同用量(%)下的分解率/%		
	0.25	0.5	1
0	0	0	0
30	23.1	19.2	18.6

2.1.3  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  用量对次氯酸钠溶液稳定性的影响 数据列表如表 3。

表 3  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  对次氯酸钠溶液稳定性影响

天数/d	不同用量(%)下的分解率/%			
	0.1	0.25	0.5	1
0	0	0	0	0
30	24.8	21.4	20.9	20.4

2.1.4  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  用量对次氯酸钠溶液稳定性的影响 数据列表如表 4。

表 4  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  对次氯酸钠溶液稳定性影响

天数/d	不同用量(%)下的分解率/%			
	0.25	0.5	0.75	1
0	0	0	0	0
30	22.3	22.1	21.7	21.4

2.1.5 乙二胺四乙酸二钠用量对次氯酸钠溶液稳定性的影响 数据列表如表 5。

表 5 EDTA 对次氯酸钠溶液稳定性影响

天数/d	不同用量(%)下的分解率/%	
	0.1	0.25
0	0	0
30	25.4	28.9

### 2.2 复合稳定剂优化正交实验

由初选实验数据可知,硅酸钠作为稳定剂单独使用,其稳定效果并不十分明显,且用量较大,单独使用成本偏高,缺少应用价值。由于次氯酸钠的强氧化性,添加乙二胺四乙酸二钠后易被氧化,没有明显效果。磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠均有一定的效果,且不会引入杂质阳离子,因此对该 3 种稳定

剂进行  $L_9(3^3)$  正交试验, 以确定最佳的高效复合无机钠稳定剂各组分分配比。其具体设计方案见表 6。

表 6 正交试验因素及水平 %

水平	A	B	C
1	0.1	0.1	0.1
2	0.2	0.2	0.25
3	0.3	0.3	0.5

注: A 代表  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; B 代表  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; C 代表  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 。

进行  $L_9(3^3)$  正交试验, 分析得到表 7。

表 7 正交试验设计结果分析

项目	A	B	C	分解率/%
1	1	1	1	15.4
2	1	2	2	16.3
3	1	3	3	15.3
4	2	1	2	15.3
5	2	2	3	15.1
6	2	3	1	15.5
7	3	1	3	15.3
8	3	2	1	14.7
9	3	3	2	15.2
$K_1$	15.67	15.33	15.20	
$K_2$	15.30	15.37	15.60	
$K_3$	15.07	15.33	15.23	
R	0.60	0.04	0.40	

根据极差分析, 对次氯酸钠水溶液稳定性影响因素的秩序为:  $A > C > B$ , 最优组合为  $A_3B_1C_1$ , 即 0.3%  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、0.1%  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  和 0.1%  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  的含磷无机钠盐有较好的稳定效果。

### 2.3 复合稳定剂重复实验

按照正交体系确定的组合  $A_3B_1C_1$  下进行 2 组重复实验, 并与同组空白样进行对比, 夏季常温放置 30 d 后, 次氯酸钠分解率结果如表 8 所示。

表 8 复合稳定剂次氯酸钠溶液稳定性影响 %

存放天数/d	1# 分解率	2# 分解率	空白样
0	0	0	0
30	12.8	12.6	38.3

由表 8 可知, 添加稳定剂后的平均分解率为 12.7%。

## 3 结 语

通过对工业次氯酸钠水溶液稳定的初选和正交试验, 确定了工业次氯酸钠水溶液高效复合无机钠稳定剂配方, 其中  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  这 3 种稳定剂成分的配比为: 0.3% : 0.1% : 0.1%, 并通过重复实验验证了该配方应用于工业次氯酸钠水溶液的稳定效果, 结果表明, 添加高效复合无机钠稳定剂, 工业次氯酸钠溶液(有效氯含量大于等于 11%)的夏季常温 30 d 分解率由不添加稳定剂的 38.3% 下降到 12.7%, 保存期大大延长。

### 参考文献:

- [1] 陈冠荣. 化工百科全书(第 11 卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991-1998.
- [2] 俞福良. 日用化工原料手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1993.
- [3] 邵黎歌, 陈卿. 次氯酸钠的分解特性及提高其稳定性的途径[J]. 氯碱工业, 1997(4): 21-24.
- [4] 苏瑜, 罗鑫龙, 薛仲化. 次氯酸钠水溶液稳定性及增稠体系研究[J]. 精细化工, 2000, 17(12): 708-710.
- [5] 杨卫国. 次氯酸钠水溶液的稳定技术[J]. 中国氯碱, 2002(11): 20-21.
- [6] 刘积灵, 董薇, 张玉坤. 次氯酸钠水溶液稳定性的研究及应用[J]. 中国氯碱, 2004(6): 8-10.
- [7] HG/T 2498—93, 次氯酸钠溶液[S].