

过氧化氢法制备亚氯酸钠的吸收工艺条件研究

文 竹 阁世媚 杨文渊 林 倩

(贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550003)

摘 要: 考察生产 NaClO_2 的最佳吸收工艺条件。采用过氧化氢法制备 NaClO_2 , 研究了不同工艺条件对 NaClO_2 含量的影响。结果表明, 过氧化氢法制备 NaClO_2 的最佳吸收工艺条件为: 吸收温度 $3\text{ }^\circ\text{C}$, NaOH 浓度 4.5 mol/L , H_2O_2 与 NaOH 的摩尔比为 0.75 , 吸收时间为 100 min , 在此工艺条件下, 可制得含量为 97.7% 的亚氯酸钠溶液。

关键词: 亚氯酸钠; 过氧化氢; 吸收工艺

中图分类号: TS262.5; TS261.7

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2010)09-0043-03

Study on the Absorption Process in the Preparation of Sodium Chlorite by Hydrogen Peroxide

WEN Zhu, GE Shi-mei, YANG Wen-yuan and LIN Qian

(School of Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550003, China)

Abstract: The optimum technical conditions for the absorption in the preparation of sodium chlorite were investigated. Sodium chlorite was prepared by hydrogen peroxide and the effects of different processing conditions on sodium chlorite concentration were studied. The experimental results showed that the optimum technical conditions for the absorption were summed up as follows: absorption temperature was at $3\text{ }^\circ\text{C}$, sodium hydroxide concentration was 4.5 mol/L , the absorption time was 100 min , and the molar ratio of hydrogen peroxide to sodium hydroxide was 0.75 . On this condition, sodium chlorite solution with its concentration as high as 97.7% could be prepared.

Key words: sodium chlorite; hydrogen peroxide; absorption process

稳定性二氧化氯 (ClO_2) 是国际公认的新一代高效、广谱、安全杀菌保鲜剂。啤酒生产过程中, 稳定性二氧化氯在制备无菌水、制麦过程杀菌、工艺管道以及生产车间设备杀菌方面优于传统杀菌剂(甲醛和漂白粉), 可避免传统杀菌剂强刺激性、腐蚀性和对身体有害的弊病。但二氧化氯液体的强氧化性、不稳定性、高浓度易爆等特点, 使其生产、包装、运输等受到限制。固载二氧化氯是采用物理或化学方法将稳定性二氧化氯溶液固化在载体上制备而成。固载二氧化氯不仅具有稳定性二氧化氯液体所有的优良特性, 克服了稳定性二氧化氯液体剂有效释放周期短、运输、贮存和使用不方便等缺点, 而且具有缓释功能, 能在较长时间内缓慢定量, 且可控地释放出低浓度的二氧化氯气体。

NaClO_2 是制备反应型固载二氧化氯的主要原料。 NaClO_2 的工业生产主要采用电化学法, 由于电解槽结构复杂, 生产过程中产生 Cl_2 尾气, 需要进行处理, 使得操作工艺繁琐复杂^[1], 制作成本和运行成本较高。相比之

下, H_2O_2 法制备 NaClO_2 ^[2] 生产过程安全, 操作简便, 环境污染小, 只要操作控制得当, 可制得高纯度的产品。在 H_2O_2 法制备过程中, ClO_2 的吸收过程控制对亚氯酸钠产品的纯度和生产成本至关重要, 本文就吸收工艺条件对 NaClO_2 产率的影响进行了研究。

1 材料与方法

1.1 试剂

氯酸钠、 30% 过氧化氢、尿素、焦磷酸钠、硫酸、氢氧化钠、碘化钾、可溶性淀粉, 以上试剂均为分析纯。

复合还原剂, 自制。

1.2 方法与仪器

1.2.1 溶液配制

反应液配制: 准确称取氯酸钠 53.22 g , 根据文献^[3]报道方法, 按实验配比要求加入适量自制复合还原剂, 于常温下搅拌使氯酸钠完全溶解, 制得反应液。

吸收液配制: 根据实验要求配制不同浓度的 NaOH

收稿日期: 2010-07-14

标准溶液,按吸收反应要求的摩尔比,取所需浓度 NaOH 标准溶液与 30% H₂O₂ 进行混合,制得吸收液。

1.2.2 亚氯酸钠的制备

采用图 1 所示实验装置,将实验所需原料酸及原料液按文献^[9]所述实验方法加入到反应器 1 中。自反应器产生的气体经冷凝器 3 冷凝后稳定地通入置于低温冷凝槽 4 内的吸收液中,进行三级吸收反应,制取 NaClO₂ 溶液。整个反应在负压条件下进行,并严格控制反应装置 2 中酸的加入速度以及恒温水浴 1、低温恒温槽 4 的温度。亚氯酸钠溶液含量按 HG/T3250—2001《工业亚氯酸钠》标准测定^[10]。按下式计算亚氯酸钠溶液含量:

$$X_1 = \frac{(V-V_0)c \times 0.02261}{m \times \frac{25}{500}} \times 100 = \frac{45.22(V-V_0)c}{m}$$

式中: X₁——亚氯酸钠(NaClO₂)含量, m %;

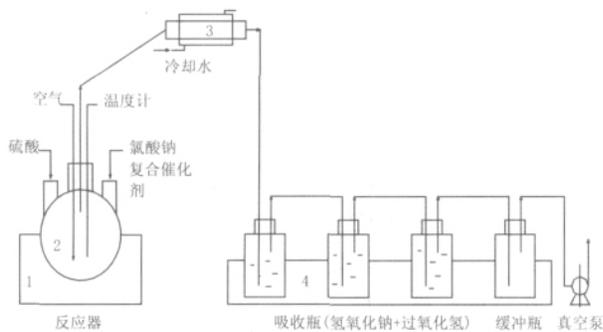
V——滴定试验溶液所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V₀——滴定空白溶液所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

C——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

M——试样的质量, g;

0.02261——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [c(Na₂S₂O₃) = 1.000 mol/L] 相当的亚氯酸钠的质量。



1.恒温水浴;2.四口烧瓶;3.冷凝器;4.低温恒温槽

图 1 亚氯酸钠的制备装置图

2 结果与讨论

2.1 吸收液温度对 NaClO₂ 含量的影响

按 1.2.2 实验方法,在一定吸收时间、料液比、氢氧化钠浓度下,考察吸收温度对亚氯酸钠浓度的影响,实验结果见图 2。

由图 2 可见,在吸收温度为 0 °C 时,吸收液中亚氯酸钠含量浓度达最大值 62 %;随吸收温度的增加,亚氯酸钠含量逐渐减少,在 0~13 °C 之间,亚氯酸钠含量减小幅度较为显著;当吸附温度大于 13 °C 后,亚氯酸钠含量减小幅度减缓并逐渐趋于平衡。可见,温度对吸收过程有较大影响,低温有利于亚氯酸钠吸收。其原因可能是吸收温度越低,吸收液中的过氧化氢越稳定,稳定且足量

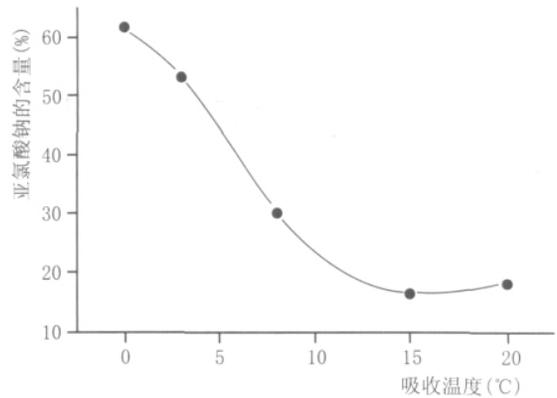


图 2 吸收液温度对 NaClO₂ 含量的影响

的 H₂O₂ 可避免 ClO₂ 在碱性水溶液中发生歧化反应,有利于 ClO₂ 转化为亚氯酸钠,增加亚氯酸钠含量。

2.2 氢氧化钠浓度对 NaClO₂ 含量的影响

按 1.2.2 实验方法,在一定吸收时间、料液比、氢氧化钠浓度下,考察吸收液氢氧化钠浓度对亚氯酸钠含量的影响,结果见图 3。

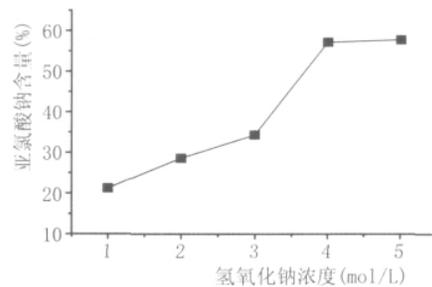


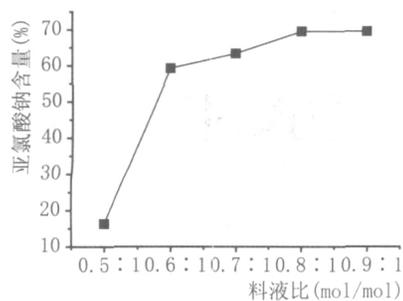
图 3 吸收液氢氧化钠浓度对 NaClO₂ 含量的影响

从图 3 可知,随吸收液中氢氧化钠浓度的不断增加,亚氯酸钠含量增加;当氢氧化钠浓度在 1~3 mol/L 时,亚氯酸钠含量增加较为平缓,当氢氧化钠的浓度大于 3 mol/L 时,亚氯酸钠含量的增加幅度明显,在 4 mol/L 时达最高值;当浓度大于 4 mol/L 后,亚氯酸钠的含量趋于稳定。可见,吸收液中氢氧化钠浓度对亚氯酸钠含量有较大的影响,较高浓度的氢氧化钠有利于吸收过程的进行。其原因可能是碱量的增加,可防止 ClO₂ 与吸收溶液中的碳酸盐反应^[11],有利于 ClO₂ 的吸收完全,促进亚氯酸钠含量的增加。

2.3 吸收液物料比对 NaClO₂ 含量的影响

按 1.2.2 实验方法,在一定吸收时间、料液比、氢氧化钠浓度下,考察吸收液物料比 (H₂O₂:NaOH) 对亚氯酸钠含量的影响,结果见图 4。

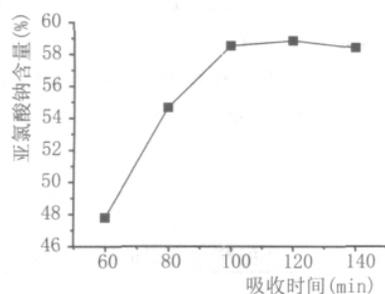
从图 4 可知,亚氯酸钠的含量随着物料比的增大而增加;吸收液物料比为 0.5~0.6 时,亚氯酸钠的含量增加幅度较大;当物料比大于 0.6 之后,亚氯酸钠含量的增加幅度变得比较平缓,且在 0.8 时,亚氯酸钠含量达到最大

图4 吸收液过氧化氢与氢氧化钠比对 NaClO₂ 含量的影响

值。其原因可能是由于过氧化氢易于分解,配料时略过量,可防止歧化反应生成氯酸钠(降低收率)。氢氧化钠过量可维持产品的稳定性,因此过氧化氢和氢氧化钠之间的配比适宜,有利于亚氯酸钠含量的增加。

2.4 吸收时间对 NaClO₂ 含量的影响

按 1.2.2 实验方法,在一定料液比、氢氧化钠浓度、吸收温度不变的情况下,考察吸收时间对亚氯酸钠含量的影响,结果见图 5。

图5 吸收时间对 NaClO₂ 含量的影响

从图 5 可知,亚氯酸钠的含量随着吸收时间的延长而增加,在 60~100 min 之间亚氯酸钠含量增加幅度较大,在吸收时间大于 100 min 后,亚氯酸钠含量随吸收时间的增加较为平缓,并略有下降的趋势。可见吸收时间为 100 min 时反应趋于完全,延长反应时间对提高产品浓度意义不大,过度延长反应时间反而会使得已生成的亚氯酸钠部分分解,影响最终产品亚氯酸钠含量。

2.5 吸收过程工艺参数的优化

上述单因素实验结果表明,吸收温度、氢氧化钠浓度、物料比、吸收时间均对亚氯酸钠含量产生影响。以此 4 因素为变量,进行 4 因素 3 水平的正交实验^[9],以优化吸收过程工艺参数。正交实验设计见表 1。正交实验结果见表 2。

表1 正交试验设计表

水平	吸收温度 (°C)	氢氧化钠浓度 (mol/L)	物料比 (mol:mol)	吸收时间 (min)
1	0	3.5	0.75	90
2	3	4	0.8	100
3	5	4.5	0.85	110

从表 2 中极差分析结果可以看出,各因素对亚氯酸钠含量的影响由大到小的顺序依次是:氢氧化钠的浓度(B) > 反应液的料液比(C) > 反应时间(D) > 反应温度(A)。

表2 正交实验结果表

实验号	反应温度 (A)	氢氧化钠浓度 (B)	料液比 (C)	反应时间 (D)	NaClO ₂ 含量 (%)
1	0	3.5	0.75	90	32.70
2	0	4	0.80	100	53.14
3	0	4.5	0.85	110	75.63
4	3	3.5	0.80	110	32.75
5	3	4	0.85	90	59.27
6	3	4.5	0.75	100	97.70
7	5	3.5	0.85	100	38.84
8	5	4.0	0.75	110	81.75
9	5	4.5	0.80	90	66.22
I _j	161.47	104.29	212.15	158.19	
II _j	189.72	194.16	152.11	189.68	
III _j	186.81	239.55	173.74	190.13	
R _j	28.25	135.26	60.04	31.94	
S _j	160.96	3159.13	616.44		

取表 2 中正交试验结果计算分析获取的最佳工艺条件,进行亚氯酸钠制备实验,结果见表 3。

表3 最佳工艺条件验证

项目	含量 (%)		
	97.69	97.73	97.92
绝对误差	-0.01	0.03	0.22
相对误差 (%)	-0.10	0.03	0.23
平均相对误差 (%)	0.05		
平均含量 (%)	97.70		

由表 3 可以看出,在最优工艺条件下的平行实验相对误差较小,在允许范围内,而且比较稳定。说明本实验条件下亚氯酸钠制备最佳工艺条件合理。

2.6 讨论

①通过正交实验的极差分析可知,NaOH 浓度对 NaClO₂ 的含量影响最大,吸收液的料液比影响次之。其原因是在进行亚氯酸钠制备时,主要发生如下的反应:



按照反应式(1),碱液过量可以使得反应向正方向进行,有利于亚氯酸钠的生产。同时吸收液中的碱液过量,不仅可以保证吸收完全,而且避免未反应的 ClO₂ 随着尾气排走,污染操作环境。此外,碱液过量使得溶液呈碱性,而碱性环境有利于增加溶液中亚氯酸钠的稳定性^[6]。综合以上几点可以看出,碱液过量有利于 NaClO₂ 含量提高。

②吸收制备亚氯酸钠宜于在低温下进行,这主要是由于在碱性的吸收液中 ClO₂ 与过氧化氢发生如(1)式所

(下转第 47 页)

益微生物的生长,窖泥的营养也能得到及时补充,窖泥质量就会越来越好。若糟醅发酵不正常,由于营养物质比例失衡,造成窖泥有益微生物生长不正常,这样,即使是优质窖泥经过几轮后也会出现老化现象。糟醅对窖泥的保养和复活起着关键作用。酒鬼酒压醅池老化窖泥能不能很快复活成功的关键是做好投料糟醅。公司采用以下措施,复活压醅池老化窖泥。

2.1 对整个窖池彻底清扫后,用含酒精 10 %vol 的尾酒反复清洗浸润

先将窖壁和窖底残糟清扫干净,然后将窖池上部打孔,用尾酒清洗和浸润窖壁,补充窖池水分,清洗掉残糟和白色结晶,除去异味。笔者不赞同用菌液和大曲粉等营养物质补充窖泥营养,这些物质会给酒中带来杂味。

2.2 双轮底糟作为母糟进行配料投料

为使老化窖泥尽快复活,投料的母糟采用取酒后的双轮底糟作为母糟进行配料,达到以糟养窖的目的。

① 双轮底糟酸度较高,可适当提高母糟酸度,投料糟醅的入池酸度可达 2.0~2.5。由于窖池长期不用,窖内杂菌多,适当提高入池酸度,可以抑制部分杂菌的生长繁殖,而不影响酵母菌的发酵能力。双轮底糟中酸度很高,阻碍发酵的物质也很多,在使用前双轮底糟要经过一定的处理,才能作为母糟使用。

② 双轮底糟经微生物长时间代谢,积累的营养成分十分丰富,有利于窖泥营养物质的补充。

③ 双轮底糟中酸酯等呈香呈味物质含量丰富,有利于投料车间下一轮酒质的提高。

2.3 适当加大投料糟醅入池水分

投料时,适当加大投料糟醅的入池水分,将入池水分较正常投料提高 2%~3%。发酵时产生更多的黄水,通过黄水的淋浆让窖泥水分和营养物质得到补充。

2.4 适当减少配糟量 增加入池淀粉浓度

每个池配糟量由 2 甑半减为 2 甑,入池淀粉由 15% 提高到 17%。通过减少配糟量,以此来适当降低入池酸度,增加投料糟醅的营养,保证投料糟正常发酵,也有益窖泥营养物质的补充。

3 结论

经过 3 轮生产,新车间糟醅发酵状态越来越好,出酒率第一轮为 29%、第二轮为 42%、第三轮达到 46%。新投产车间窖泥营养和水分得到了充分补充,香气越来越好,取 10 个窖泥样进行检测,结果见表 2。

表 2 复活应用后窖池窖泥指标分析结果

项目	指标
水分 (%)	38
腐殖质 (%)	8
氨态氮 (mg/100 g 干土)	90
有效磷 (mg/100 g 干土)	150
芽孢杆菌数 (万个/g 干土)	15

从表 2 数据可以看出,经 3 轮复活保养,窖泥水分和芽孢杆菌数大幅上升,窖泥质量明显好转,新投料车间优质品率也不断上升,第一轮优质率为 42%,第二轮的优质品率为 77%,第三轮的优质品率为 85%,达到了老车间的水平。●

(上接第 45 页)

示的反应。由于系统中的还原剂 H_2O_2 受温度的影响较大,温度过高,会使得体系中的 H_2O_2 分解,这时部分 ClO_2 会由于 H_2O_2 的量不足,在碱性水溶液中发生歧化反应,生成氯酸盐和亚氯酸盐:



最终造成 ClO_2 的损失,从而影响 $NaClO_2$ 的含量。但吸收温度又不能低于 $0^\circ C$,因为在实验时发现温度低于 $0^\circ C$ 时,吸收液中出现浑悬液,影响吸收的进行,同时过低的操作温度,会增加整个工艺的生产成本。因此,制备亚氯酸钠的温度控制适当也非常关键。

3 结论

3.1 较低的吸收温度,有利于 $NaClO_2$ 含量的提高;较高的氢氧化钠浓度有利于亚氯酸钠含量的增加。

3.2 摩尔比值在 0.5~0.8 范围内,较高的摩尔比,有利于亚氯酸钠含量的增加;吸收时间在 60~120 min 范围

内,增长吸收时间,有利于亚氯酸钠含量的增加。

3.3 $NaOH$ 浓度对 $NaClO_2$ 的含量影响最大,吸收液的料液比影响次之。最佳工艺条件为:吸收温度 $3^\circ C$, $NaOH$ 浓度 4.5 mol/L, H_2O_2 与 $NaOH$ 的摩尔比为 0.75:1,吸收时间为 100 min。

参考文献:

- [1] 方贤达.氯的含氧化合物生产与应用[M].北京:化学工业出版社,2004.200-208.
- [2] 卢云,乔成忠,陈天朗,肖慎修.二氧化氯制备方法及相关产品在我国的研究进展[J].化学研究与应用,2008,20(4):9-14.
- [3] 杨文渊.稳定性二氧化氯的制备研究[D].贵阳:贵州大学,2009.
- [4] HG/T3250—2001,工业亚氯酸钠[S].
- [5] 吴翊,李永乐,胡庆军.应用数理统计[M].北京:国防科技大学出版社,1995.236-239.
- [6] 高磊红,雷和稳,郭光美,等.固体二氧化氯的制备方法和稳定性研究[J].河南化工,2003,(4):29-30.