

稳定型二氧化氯的性质与制备技术

林 倩, 罗新兵, 杨文渊

(贵州大学化学工程学院, 贵州 贵阳 550003)

摘要: 稳定性二氧化氯作为一种新型的水处理剂和消毒灭菌剂, 备受人们的关注。在国外, 20 世纪 80 年代就已被推广应用于各种场合的消毒、杀菌、除臭, 国内近几年才开始研究推广应用。阐述了二氧化氯的结构与性质、杀菌机理、制备技术以及稳定性二氧化氯在国内外的应用研究。

关键词: 酿酒行业; 二氧化氯; 性质; 应用

中图分类号: TS262.3; TS261.4 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2007)07-0042-03

Properties & Preparation of Stable Chlorine Dioxide

LIN Qian, LUO Xin-bing and YANG Wen-yuan

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

Abstract: Stable chlorine dioxide as a new -type water treatment detergent is of people's interest. In 1980s, it has already been used abroad in various situations as disinfectant, antiseptic and deodorant. However, its use in China started only in recent years. In this paper, its structure and properties, its antiseptic mechanism, its preparation and its use at home and abroad were illustrated.

Key words: brewing industry; chlorine dioxide; quality; application

稳定性二氧化氯溶液是高度精制的, 含有二氧化氯及衍生物成分的稳态溶液, 是一种优良的消毒剂和强氧化剂^[1], 也是目前国际上公认的最新一代高效、广谱、安全的杀菌保鲜剂。国外发达国家将其应用于饮用水、工业循环水、食品工业、医疗卫生业和石油工业等领域已有 10 多年的历史, 效果十分明显。稳定性二氧化氯具有适用面广、使用剂量低、反应快、效果好、持续时间长, 且无毒、副作用, 无致畸、致癌性, 对环境不产生有害影响等优点, 已被世界卫生组织(WHO)列为 A1 级安全高效的绿色消毒剂, 是漂白粉、液氯、二氯异氰尿酸钠等氯制剂的理想换代产品。

国内稳定性二氧化氯的应用, 近几年也引起了高度重视。国家专门成立了二氧化氯专家组进行专题研究, 部分大专院校、厂矿企业也在理论和实践方面做了许多工作, 并在啤酒生产、饮用水处理、工厂循环冷却水处理、造纸漂白、医疗卫生消毒、果蔬食品保鲜、日化等方面推广应用。特别是在啤酒生产过程中, 稳定性二氧化氯在制备无菌水、制麦过程的杀菌、工艺管道以及生产车间设备的杀菌方面, 与传统的杀菌剂(甲醛和漂白粉)

相比, 克服了传统杀菌剂的强刺激性、腐蚀性和对身体有害的弊病。随着国人环保和保健意识的日益增强, 以及二氧化氯制备及应用技术的不断成熟, 稳定性二氧化氯的应用前景将十分广阔。

1 二氧化氯的化学分子结构与性质

二氧化氯是一种黄绿色到橙黄色的气体, 具有不愉快的气味, 分子量 67.45, 沸点 11℃, 熔点 -59℃^[2]。其电子结构图可表示为 $\cdot\ddot{O}:\ddot{Cl}:\ddot{O}\cdot$, 它是一个具有 19 个价电子的分子结构, 有一个未成对的价电子, 该价电子类似一个游离基, 可以在氯与两个氧原子之间跳动, 这种特殊的分子结构决定了二氧化氯具有很强的氧化性和化学性质的不稳定性。二氧化氯在日光下分解, 空气中浓度超过 10% 时就可能引起爆炸; 25℃ 时, 在水中的溶解度为 0.3 g, 但其水溶液很不稳定, 对光敏感, 是一种难以贮存、运输的危险物质^[3]。

2 二氧化氯的消毒灭菌作用

二氧化氯能迅速地对病毒衣壳上的蛋白质中的酪氨酸起破坏作用, 从而抑制了病毒的特异性吸附, 阻止

基金项目: 贵州省科学技术基金项目(黔基合计字 2002)3005)资助。

收稿日期: 2007-06-14

作者简介: 林倩(1962-), 女, 副教授, 博士研究生, 从事化学工程研究。

了对宿主细胞的感染。二氧化氯能杀死细菌及其他微生物也是因为它能快速地控制微生物蛋白质的合成,与微生物蛋白质中的氨基酸发生反应,使其分解,从而导致细胞死亡。已知在众多的氨基酸中,某些氨基酸很容易被二氧化氯所氧化,最典型的是芳香族氨基酸和含硫氨基酸,反应能力最强的是酪氨酸、色氨酸、半胱氨酸、蛋氨酸^[4]。

二氧化氯对病毒、细菌具有强的杀灭作用,但它对动植物机体却不产生毒效。原因在于细菌的细胞结构与高等动植物截然不同。细菌是原核细胞生物,而动物及人类是真核细胞生物。原核生物细胞中绝大多数酶系统分布于细胞膜近表面,易受到攻击;而真核生物细胞的酶系统深入到细胞里面,不易受到二氧化氯的攻击,不会对其造成伤害。生物体对二氧化氯的敏感性顺序为:非细胞病毒>单细胞原核生物(细菌)>单细胞真核生物>多细胞真核生物>高等动植物。高等动植物不仅具有多细胞复杂的有机结构,而且体内还形成能抵抗各种氧化剂的保护系统。所以,二氧化氯对动植物和人类机体无碍^[5]。

3 二氧化氯的制备方法及其评价

3.1 电解法

用氯酸钠、亚氯酸钠或氯化钠为电解质均可制备二氧化氯。以氯酸盐为原料时,电耗较高,但能产生纯的二氧化氯。亚氯酸钠由于价格昂贵,一般实际生产上较少考虑以亚氯酸钠为原料^[6]。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。电解法速度快、操作简便,但生产能耗高,得到的气体不纯,且一次性投资大、易损坏、运行费用高,因此应用受到限制。目前,工业生产应用较多的仍为化学法。

3.2 化学法

3.2.1 氯酸钠法

氯酸钠-二氧化硫法

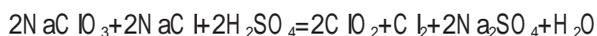
1946年加拿大的Rapson教授以二氧化硫为还原剂,由氯酸钠制得二氧化氯^[6],反应式如下:



该法生产成本低,氯酸钠转化率高,但二氧化氯气体中夹杂有二氧化硫气体,而且有大量的硫酸钠和废酸产生,回收比较困难,从而限制了它的应用。

氯酸钠-氯化钠法

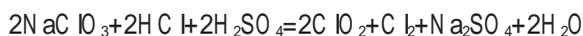
在氯酸钠-二氧化硫法的基础上,Rapson教授以氯化钠、硫酸和氯酸钠为原料,先由氯化钠和硫酸反应生成盐酸,再进一步还原氯酸钠而得到二氧化氯^[6],反应式为:



该法生产成本低,收率高,但产生大量的硫酸钠和废酸,而且二氧化氯气体中混有氯气难以分离。

氯酸钠-盐酸法

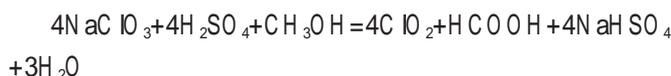
针对氯酸钠-氯化钠法生产过程中,硫酸使用量过大的问题,美国Albright公司开发出用盐酸全部或部分取代氯化钠生产二氧化氯的氯酸钠-盐酸法^[6],以减少硫酸用量和副产品硫酸钠的量,反应式为:



该法生产的成本低,收率高,与氯酸钠-氯化钠法相比,硫酸的用量减少,但产生大量废酸和硫酸钠的问题没有得到根本解决,而且混合气体中氯气的含量并没有减少,还是难以分离。

氯酸钠-甲醇法

氯酸钠-盐酸法的生产过程中,废酸的污染问题还是比较严重,Albright & Wilson American(原阿莱德公司)开发了氯酸钠-甲醇法,并于1985年实现工业化^[6]。其过程反应式为:

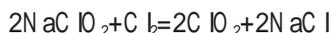


该法采用高酸度反应介质,加 H_2SO_4 ,使反应介质酸度达到7~9.5N,收率可达85%~90%,生产成本低,污染少,是目前工业生产二氧化氯的一种较常用的方法^[7]。

3.2.2 亚氯酸钠法

亚氯酸钠-氯气法

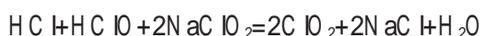
此法是以亚氯酸钠和氯气为原料,在中性条件下反应,方程式如下:



该法工艺简单,效益高,副产物回收方便,但因亚氯酸钠价格昂贵,生产成本高,工业上应用较少。适合于实验室制备二氧化氯进行相应研究用。

亚氯酸钠-次氯酸钠-盐酸法

此法以亚氯酸钠、次氯酸钠、盐酸为原料,在酸性条件下反应,方程式如下:



该法氯的转化率高,但由于用到昂贵的亚氯酸钠,生产成本高,因此该法的应用也受到限制^[7-9]。

4 稳定性二氧化氯的制备及应用研究

4.1 稳定性二氧化氯溶液的制备

根据对二氧化氯分子水平上的研究,二氧化氯分子中存在能量较低的3d轨道和4s轨道,这种特殊的结构为它与络合剂的络合反应提供了可能,即二氧化氯分子可以接受外来的孤对电子,也可以与多齿配位体形成螯

合物,从而得到性质更稳定的二氧化氯溶液^[10]。将二氧化氯气体吸收在含有特殊稳定剂的水溶液中,制成稳定性二氧化氯溶液,外观无色、无味、无刺激,不分解,浓度在2%~5%时,可长期贮存,无爆炸危险,在-5~95℃下,可贮存2年,便于运输和贮存,其氧化能力是氯气的2.6倍,是唯一避免产生氯仿的饮用水消毒剂^[11]。

稳定性二氧化氯溶液的稳定性取决于溶液的温度、pH值和稳定剂的稳定量。一般来说温度越低,溶液的稳定性越好,pH值越大,溶液的稳定性越好,保存期越长。尹长春等通过研究得到pH值为5.07的稳定性二氧化氯,当放置到32d时,二氧化氯含量下降已超过10%,即已失效。这表明pH为5.00左右的稳定性二氧化氯的保存期能达到1个月左右^[12]。张魁兰等针对过碳酸钠溶液稳定剂的稳定效果,用聚丙烯酸钠、焦磷酸钠、硅酸钠、硫酸镁配伍使用和EDTA、焦磷酸钠、硅酸钠、硫酸镁配伍使用,然后分别与过碳酸钠作用合成的稳定剂,其活氧质量分数均在10.5%以上,达到国家标准^[13]。王晶日等人以最佳摩尔比为2:3的碳酸钠和双氧水的混合液作为二氧化氯的稳定剂,以醋酸、盐酸和柠檬酸作为活化剂进行活化试验,CIO₂的稳定量约为350mg CIO₂/g稳定剂^[14]。

4.2 固体稳定性二氧化氯的制备

由于液体二氧化氯具有强烈的刺激性、高浓度、易爆炸等特点,其生产、包装和运输都受到极大的限制,固体二氧化氯便应运而生。固体稳定性二氧化氯具有便于携带、使用方便、可缓释、控释等特点^[15-16]。固态稳定性二氧化氯的制备目前主要有吸附型和反应型两类。吸附型固体稳定性二氧化氯,是把稳定性二氧化氯溶液利用物理吸附方法吸附到固体吸附载体(如多孔吸附剂活性炭、二氧化硅、琼脂等无机多孔材料)上或利用化学吸附原理,将稳定性二氧化氯溶液转变为含结晶水的钙矾石体。反应型固体稳定性二氧化氯,是将不同的固体反应原料按一定比例混合在一起,使之直接发生缓慢的化学反应,释放出二氧化氯气体。

固态稳定性二氧化氯的稳定性与载体的温度、pH值以及载体的原料有关。夏良树通过对固体二氧化氯稳定性能的研究发现,温度升高,固体CIO₂的稳定性下降,增加介质pH值,可提高CIO₂的稳定性,适宜温度35℃;适宜pH值9.0^[17]。王奎涛等人通过对固体二氧化氯稳定性的研究得到,微囊化技术可以较好地解决固体二氧化氯一元化稳定性的问题,其中,各种包膜剂效果有一定差异,其浓度和包膜剂用量对固体二氧化氯的稳定性也有很大的影响,包膜剂的浓度在20%~30%之间为宜^[18]。

4.3 稳定性二氧化氯的应用研究

1811年,戴维(Humphrey Davy)用氯酸钾的水溶液和盐酸反应,首次合成并收集了二氧化氯气体。1834年,Watt和Burgess发现了该化合物的漂白性。1944年,美国首次将二氧化氯用于水厂中控制酚臭,防止水藻和蔬菜等产生的异味,20世纪60年代针对当时使用液态二氧化氯对水果和蔬菜进行运输和贮存前的预处理存在不便,开发了一种干粉状释放型二氧化氯,当把这种物质置于运输用的容器或空间时,便会释放出少量的二氧化氯气体,从而达到阻止细菌产生和清除细菌、保护水果和蔬菜的作用。20世纪70年代,随着稳定性二氧化氯的开发成功,其在食品、卫生、水处理、啤酒生产等领域得到了广泛的应用^[17]。

在日本,1983年土仓满发明了一种浸泡装置,用于制备含CIO₂的室内空气清新剂。这种净化剂是利用合成树脂吸收稳定化的CIO₂水溶液而制备的,得到的凝固体可缓慢放出CIO₂,具有很好的除臭、杀菌、消毒和防腐效果。同年,镰田和男用硬脂酸和骨胶作载体吸附CIO₂水溶液,这种净化剂可用于杀菌和消除H₂S、SO₂、硫醇和氨等具有恶臭和刺激性气味的成分,具有很好的效果。1987年,石田祥二利用强吸水性树脂聚丙烯酸作为吸附CIO₂溶液的载体,可存放在各种场合,使用期可达6~8个月^[18]。

在我国,稳定性二氧化氯的研究开发起步较晚,目前也大多限于二氧化氯的应用研究方面。1998年,王福祥等人曾在南京市大厂区麒麟华洋印染公司进行试验,通过用二氧化氯处理印染废水,脱色率和COD去除率分别达到97.5%和80.3%,处理后的废水指标完全符合国家排放标准。1999年,赵晓东等利用二氧化氯水溶液处理油田生产井和注水井,通过强氧化性能够清除地层堵塞和注水管线污垢问题,大幅度提高生产井的生产能力和注水井的注入能力,且对地层、原油和管壁不会造成损害,是一项值得在我国油田研究应用的新技术。2003年,蔡慧农等指出稳定性二氧化氯在啤酒生产上的应用时,200mg/kg的稳定性二氧化氯能有效抑制麦芽生产过程中霉菌的生长繁殖,提高麦芽质量。

5 结束语

稳定性二氧化氯之所以备受人们青睐,主要因为它是一种广谱环保型杀菌消毒剂,具有杀菌能力强,对人体及动物没有危害以及对环境不造成二次污染等特点。稳定性二氧化氯作为一种高效、广谱的杀菌剂在发达国家应用较早,我国由于产品品种、生产规模以及环境保护法规不健全等方面的因素,限制了它的广泛使用及开

(下转第48页)

- matography/mass spectrometry[J]. *Am. J. Enol. Vitic.*, 2002, 53(1): 60-63.
- [5] PETER J. H., HAROLD M. M., BRUCE W. Z. Measurement of 3-alkyl-2-methoxypyrazine by headspace solid-phase microextraction in spiked model wines[J]. *Am. J. Enol. Vitic.*, 2002, 53(4): 285-288.
- [6] SONIA F., MARIA G., ELIVIRA L. T., et al. Aroma of sparkling wines by headspace/solid phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Am. J. Enol. Vitic.*, 1999, 50(4): 404-408.
- [7] SONIA F., JORDIT, MONTSERRAT R. A., et al. Volatile compounds by SPM E-GC as age markers of sparkling wines[J]. *Am. J. Enol. Vitic.*, 2003, 54(3): 158-162.
- [8] HE P. C. *Viticulture* [M]. Beijing: China Agricultural Press, 1999, 111-112. (in Chinese)
- [9] Analytical Methods of Wine and Fruit-wine. National Standards of People's Republic of China GB/T 15037-15038-94, 1994, 14: 17. (in Chinese)
- [10] LI H. *Science of Wine-tasting* [M]. Beijing: China Youth Press, 1992, 32-48. (in Chinese)
- [11] LING X. Y. *Perfumery* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001, 302-379. (in Chinese)
- [12] SPAYD S. E., TARARA J. M., Mee D. L. et al. Separation of sunlight and temperature effects on the composition of *Vitis vinifera* cv. Merlot berries[J]. *Am. J. Enol. Vitic.*, 2002, 53(3): 171-182.
- [13] JACKSON R. S. *Wine Science* [M]. London: Academic Press, 2000, 216-217.
- [14] ZHAO X. J., SUN Y. X., LIU B., et al. Changes of volatile compounds in Muscat Ham bourg' for carious trellis systems during maturity[J]. *Acta Horticulturae Sinica*, 2005, 32(1): 87-90. (in Chinese)
- [15] EWART A. J. W. Influence of vineyard site and grape maturity on juice and wine quality of *Vitis vinifera* cv. Riesling [R]. Proceedings of Sixth Australian Wine Industry Conference, Adelaide. T. H. Lee (Ed), 1987, 71-74.
- [16] DOKOZLIAN N. K., KLEWER W. M. Influence of light on grape berry growth and composition varies during fruit development[J]. *J. Am. Soc. Hort. Sci.*, 1996, 121: 869-874.
- [17] MABROUK H., SINOQUETH. Indices of light microclimate and canopy structure of grapevines determined by 3D digitising and image analysis, and their relationship to grape quality[J]. *Austral. J. Grape Wine Res.*, 1998, 4: 2-13.
- [18] FRANCESCO I., MASSINO B., FULVIO M. et al. Differential effects of canopy manipulation of grape berries[J]. *Vitic. Enol. Sci.*, 1994, 49: 220-225.
- [19] JACKSON D. I., LOMBARD P. B. Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality - a review [J]. *Am. J. Enol. Vitic.*, 1993, 44(4): 409-430.
- [20] CABROGLU T., CANBASA, LEPOUTRE J. P. et al. Free and bound volatile composition of red wines of *Vitis vinifera* L. cv. Okuzgozu and Bogazkere grown in Turkey[J]. *Am. J. Enol. Vitic.*, 2002, 53(1): 64-68.

(上接第44页)

发。近些年来,随着经济的发展和人们环保意识的增强,我国二氧化氯产业正处于方兴未艾的阶段,笔者所在课题组也对稳定性二氧化氯生产技术展开了大量研究工作,力图结合当地资源优势,开发出具有自主知识产权、适合于地方经济的稳定性二氧化氯生产技术。

参考文献:

- [1] 贺启环,谢慧芳.稳定性二氧化氯溶液中二氧化氯存在形态的研究[J].*工业水处理*, 2001, 21(4): 8-10.
- [2] 周立亚,陆云.二氧化氯的性质、应用及制备方法[J].*广西化工*, 2002, 3(1): 28-29.
- [3] 丁成立,孙月华,等.稳定性二氧化氯的应用开发及进展[J].*新疆学院学报*, 1997, 18(4): 317-320.
- [4] 张松斌.新型消毒剂二氧化氯[J].*现代化工*, 1994, (8): 42.
- [5] 张鑫.二氧化氯的应用和研究[J].*安徽农业大学学报*, 1996, 23(4): 610-612.
- [6] 王永仪.稳定二氧化氯消毒剂的生产与应用[J].*化工商品科技情报*, 1996, (4): 39-40.
- [7] 张骥红,姚成,王镇浦,等.二氧化氯的制备和应用[J].*江苏化工*, 1996, (6): 31-33.
- [8] 杨桂花,陈嘉川.二氧化氯的制备及其应用[J].*山东轻工业学院学报*, 2004, 18(4): 1-4.
- [9] Yu Q. Jian, Yun Chen. A clean production process of sodium chlorite from sodium chlorate [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2005: 1-7.
- [10] 贺启环,潘慧云.稳定性二氧化氯研究进展[J].*水处理标准与质量*, 2003, (4): 37-39.
- [11] 周少奇,杨志泉,丁伟能.二氧化氯的应用研究[J].*环境技术*, 2002, (6): 21-25.
- [12] 尹长春,赵小军,王宝丰,等.稳定性二氧化氯的制备与其稳定性的研究[J].*化学工业与工程*, 1999, 16(3): 181-183.
- [13] 张魁兰,张庆云.二氧化氯吸收剂稳定性研究[J].*辽宁化工*, 2001, 30(10): 451-452.
- [14] 王晶日,田颖,李广,等.二氧化氯的稳定和活化方法研究[J].*环境保护科学*, 2002, 28(111): 19-21.
- [15] 高磊红,雷红稳,郭光美,等.固体二氧化氯的制备方法和稳定性研究[J].*河北化工*, 2003, (4): 29-30.
- [16] 赵明刚,郝爱友.稳定性二氧化氯的制备方法[J].*化学通报*, 2004, 67(6): 471.
- [17] 夏良树,郑裕显,彭国文.固体二氧化氯稳定性研究[J].*枣庄师范专科学校学报*, 2002, 19(2): 37-40.
- [18] 王奎,陈亚鹏,李菁.固体二氧化氯稳定性及活化速率的研究[J].*河北省科学院学报*, 2004, 21(4): 62-65.
- [19] 蔡慧农,汤凤霞.稳定性二氧化氯及其在食品工业中的应用[J].*食品工业科技*, 2003, (4): 92-94.
- [20] 古羨姪.国内外固体二氧化氯的发展[J].*广东化工*, 2004, (4): 23-24.