

乙醇还原法制备消毒剂二氧化氯的研究*

杜小旺, 张 燕

(重庆师范大学 化学学院, 重庆 401331)

摘要:探讨了以乙醇、氯酸钠、硫酸为原料制备二氧化氯,通过正交实验研究了影响二氧化氯产率和纯度的因素,即物料的配比、酸度和温度,得出了最佳工艺条件:在投料比(物质的量比) $n_{\text{氯酸钠}}:n_{\text{乙醇}}$ 为4:1.5,硫酸的浓度为6 mol/L,反应温度为55℃,反应时间为35 min的条件下,二氧化氯的产率可达93%,纯度达94%。本文在一定程度上拓展了二氧化氯制备的思路。

关键词:乙醇;氯酸钠;二氧化氯;还原

中图分类号:TQ124.4

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2013)04-0117-04

二氧化氯(ClO_2)是一种高效安全的杀菌消毒剂和漂白剂^[1],目前在工业发达的国家,它被广泛用于饮用水、医院污水、工业循环冷却水、工业废水、纸浆漂白、水产养殖、家禽宰杀、室内卫生、啤酒制造等领域的消毒、灭菌、除藻、防腐、保鲜、氧化及漂白脱色等。由于其具有不受pH值影响,不生成三氯甲烷致癌物,不与氨及氨基化合物反应,而被世界卫生组织(WTO)、美国粮食和药物管理局(FDA)及美国环境保护署(EPA)确认是一种安全、高效、广谱型消毒剂,应用前景良好。它作为消毒剂、氯化剂、杀藻剂、漂白剂、除味剂、清洁剂在其相关领域中正得到普遍的应用,是一种很有前途的消毒剂^[2]。

二氧化氯的制备方法主要有化学方法和电解法两种,其中化学方法的制备研究得相对较多^[3-4]。而电解法制备二氧化氯由于投资较大,电解效率不高,二氧化氯的生产效率低且纯度不高等缺点限制了此法的推广和使用。在本实验中若不用乙醇作为还原剂, NaClO_3 和 H_2SO_4 反应生成 HClO_3 ,而 HClO_3 不稳定歧化产生 HClO_4 、 ClO_2 、 Cl_2 、 O_2 等物质^[5],这种方法制取的 ClO_2 ,产率低,纯度差,反应剧烈,条件难以控制。目前较多的化学制备方法分为亚氯酸钠氧化法和氯酸钠的还原法。后者主要有 R_1-R_2 系列法,主要是以 SO_2 、 NaCl 、 H_2O_2 、 HCl 等为还原剂,在强酸条件下与氯酸钠反应制得二氧化氯。这些方法不同程度地存在产率低,副产物多,成本高,安全性差,产品中存在 Cl_2 使纯度降低等缺点。而利用价廉易得的乙醇为还原剂,在硫酸作用下可将 NaClO_3 还原制得 ClO_2 ,降低了制备反应的危险性,其制得的二氧化氯成本低、纯度高。该工艺过程操作简单,原料利用率高,是制备二氧化氯的一种新的有效途径。

1 仪器与药品

实验用仪器:三颈烧瓶(100 mL),滴液漏斗(25 mL),电子加热搅拌器,真空泵,酸度计(PHS-P型,上海精密科学仪器公司),温度计,烧杯,三颈瓶,碘量瓶,碱式滴定管。

实验用药品:氯酸钠(AR),乙醇(AR),浓硫酸(AR),碘化钾(AR),硫代硫酸钠标准溶液(0.02 mol/L),磷酸氢二钠(AR),冰醋酸(AR)。

2 实验部分

反应原理如下式:

* 收稿日期:2012-09-25 修回日期:2012-11-06 网络出版时间:2013-07-20 19:23

资助项目:重庆市教委科学技术研究项目(No. KJ100619)

作者简介:杜小旺,男,副教授,研究方向为无机合成化学,E-mail: dxw@cqnu.edu.cn

网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20130720.1923.201304.117_020.html



制备 ClO_2 的工艺流程如图 1 所示。

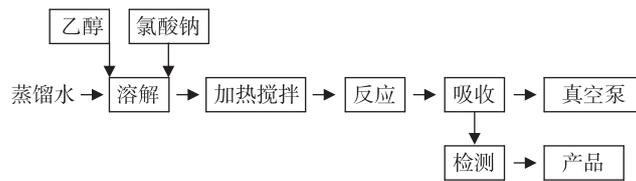


图 1 工艺流程图

称取一定量的氯酸钠放入三颈烧瓶中,加适量水搅拌溶解,分别装上盛有浓硫酸溶液和乙醇的滴液漏斗,先滴加硫酸溶液,水浴加热至一定温度,再缓慢滴加乙醇,搅拌。同时开动真空泵将产生的黄绿色气体引出,用 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的蒸馏水四级吸收,即制得二氧化氯水溶液。

在醋酸酸化的标准 KI 溶液中,碘离子能被 ClO_2 氧化成 I_2 析出,析出的 I_2 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定,淀粉作为指示剂。按文献[6-7]用碘量法在不同 pH 值下分步滴定,测定吸收液中的 ClO_2 浓度,计算产率和纯度。

3 结果与讨论

3.1 反应条件选择

实验中影响 ClO_2 产率和纯度的因素较多^[8-9],经前期探索性实验然后控制实验的酸度在 6 mol/L 的硫酸的条件下,将其它因素作为系统因素的可变因素来进行实验^[10],实验的因素水平见表 1。

表 1 实验的因素及水平

因素	水平		
	1	2	3
A 反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	45	55	65
B $n(\text{NaClO}_3) : n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$	4 : 1	4 : 1.5	4 : 2
C 反应时间/min	25	35	55
D 体系酸度(H_2SO_4)/(mol · L ⁻¹)	5	6	7

3.2 实验结果

按选取的四因素三水平实验条件,采用 $L_9(3^4)$ 正交表进行实验,其结果及极差分析见表 2。

由表 2 的实验结果,四因素对产品 ClO_2 收率大小的影响顺序依次为 $B > D > C > A$,最佳的工艺条件是 $A_2B_3C_1D_2$,在最佳的工艺条件下制取 ClO_2 即可获得较高的收率,产品的纯度保持在 94% 以上,为此作者做了验证性实验结果(见表 3),完全可以达到质量要求。

3.3 各种因素对反应的影响

3.3.1 物料的配比的影响 从表 2 的极差分析来看,B 因素的极差最大,故氯酸钠和乙醇的摩尔比对产品收率的影响是第一位的,表 2 B 列中 k_1 、 k_2 、 k_3 中 k_2 最大,所以氯酸钠和乙醇的摩尔比 4 : 1.5 最好。由于有机反应的副反应较多,乙醇中碳并不能完全转化为最高价^[11],故乙醇的量按化学计量系数稍过量。

3.3.2 反应体系的酸度的影响 从表 2 中 D 列的极差值来看,体系的酸度对 ClO_2 的产率的影响也是比较大的。从实验来看,当硫酸的浓度较低时几乎没有气体的产生。当酸度过高时从表 2 中可以看出产品纯度降低,副反应较多,故硫酸的浓度在 6 mol/L 时,产气量快,产品的质量好。

3.3.3 反应时间的影响 在本反应中,由于乙醇的分子量较小,反应所需时间不长。从表 2 中的极差分析数据看出 C 因素对应的极差排第三,所以此影响因素是第三位的,其对应的 k_3 值最大,故选择时间为 35 min 相对最好。

表2 L₉(3⁴)正交实验结果

实验号	A	B	C	D	产率/%	纯度/%
1	1	1	1	1	76.5	93.4
2	1	2	2	2	85.5	93.5
3	1	3	3	3	86.1	92.7
4	2	1	2	3	76.2	93.8
5	2	2	3	1	90.4	94.4
6	2	3	1	2	94.4	94.5
7	3	1	3	2	85.6	93.4
8	3	2	1	3	83.2	93.3
9	3	3	2	1	87.3	94.3
K ₁	248.1	238.3	254.1	254.2		
K ₂	261.0	263.2	249.0	265.5		
K ₃	256.1	267.8	262.1	245.5		
k ₁	82.7	79.4	84.7	84.6		
k ₂	87.0	89.3	83.0	88.5		
k ₃	85.4	87.7	87.5	81.8		
R	4.3	9.9	4.5	6.7		

表3 验证实验结果

编号	投料比{n(NaClO ₃):n[(CH ₃ CH ₂ OH)]}	产率/%	纯度/%
实验1	4:1.5	93.2	94.1
实验2	4:1.5	93.6	94.4

3.3.4 反应温度的影响 反应温度较大程度上影响了反应的速率和产品的产率,在选择反应温度时,应考虑到乙醇的物理性质,由于乙醇的沸点为78℃,易挥发,所以反应的温度一定不能过高,在常温下将反应物混合,并滴加硫酸几乎不反应,超过30℃才有少部分气体产生。温度升高,反应速度明显加快,但温度过高,反应太剧烈,不宜很好地控制,同时还要影响产品的纯度。从表2中的实验数据看出55℃相对较好,本实验选择55℃作为反应温度。

3.3.5 吸收液温度的影响 ClO₂易溶于水,低温下有各种水合物^[12],在相同分压时随温度的降低在水中的溶解度增大。本实验采用文献^[13]的气体吸收方法,不用冰水浴而直接将ClO₂通入冰水中,使吸收温度保持在0℃,大大提高了吸收效果。第一级吸收ClO₂溶液的浓度一般在11.3~13.8g/L,第四级吸收ClO₂的浓度小于93mg/L,可以认为ClO₂被完全吸收^[14-15]。

4 结论

经前期探索性实验,然后控制实验的硫酸酸度在6mol/L的条件下,反应温度为55℃,再缓慢滴加乙醇,这样二氧化氯的浓度不会过高。由于在反应过程中,二氧化氯是以气体的形式产生,脱离了液面,然后被蒸馏水吸收。由于反应完成后有水生成,硫酸已被稀释,氯酸钠与乙醇投料比是按4:1.5的比例进行,乙醇(廉价物质)相对过量,氯酸钠几乎反应完全,基本不会有残余氯酸盐存在。实验结果表明,氯酸钠在强酸性介质中,利用乙醇为原料,可以制备高纯度的二氧化氯,该方法的成本低,原料存在广泛,反应易于控制。最佳的反应条件是:氯酸钠与乙醇的物质的量的比为4:1.5,反应的时间是35min,反应温度是55℃,体系硫酸的浓度为6mol/L,在此条件下,产率为93%左右,纯度达到94%以上。

参考文献:

- [1] 黄君礼. 新型水处理剂二氧化氯技术及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
Huang J L. New water treatment agent chlorine dioxide technology and its applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [2] 黄君礼. 新型消毒剂处理饮用水的研究[J]. 环境科学丛刊, 1992, 13(1): 82-88.
Huang J L. Study on a new disinfectant treatment of drinking water[J]. Encyclopedia of Environmental Science, 1992, 13(1): 82-88.
- [3] 陈祥衡. 二氧化氯制备工艺探讨[J]. 中国造纸, 2009, 47(3): 23-26.
Chen X H. Study on process of chlorine dioxide[J]. China Paper, 2009, 47(3): 23-26.
- [4] 朱明新, 朱媛, 徐炎华. 过氧化氢法制备高纯度二氧化氯的研究[J]. 工业水处理, 2006, 26(8): 38-41.
Zhu M X, Zhu Y, Xu Y H. Hydrogen peroxide preparation of high purity chlorine dioxide[J]. Industrial Water Treatment, 2006, 26(8): 38-41.
- [5] 陈寿椿. 重要无机化学反应[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984.
Chen S C. Important inorganic chemical reactions[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1984.
- [6] 武汉大学. 分析化学实验[M]. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2002.
Wuhan University. Analytical chemistry experiment[M]. 4th ed. Beijing: Higher Education Press, 2002.
- [7] 黄君礼. 二氧化氯分析技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.
Huang J L. Chlorine dioxide analysis techniques[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2000.
- [8] 刘佩珠. 二氧化氯生产技术进展[J]. 现代化工, 1991, 23(1): 33-34.
Liu P Z. Chlorine dioxide production technology progress [J]. Modern Chemical Industry, 1991, 23(1): 33-34.
- [9] 万金全. 实验室制备二氧化氯的新方法[J]. 纸和造纸, 2000, 36(1): 55-57.
Wan J Q. Laboratory new method of producing chlorine dioxide[J]. Paper and Paper Making, 2000, 36(1): 55-57.
- [10] 黄君礼. 二氧化氯在饮用水消毒中的应用前景[J]. 环境化学, 1993, 12(5): 350-355.
Huang J L. The potential applications of chlorine dioxide in drinking water disinfection[J]. Environmental Chemistry, 1993, 12(5): 350-355.
- [11] 杜小旺, 程先华, 蒋昊翻. 纤维素还原氯酸钠制备二氧化氯的研究[J]. 重庆师范大学学报: 自然科学版, 2006, 23(3): 67-69.
Du X W, Cheng X H, Jiang H X. Study on preparation of chlorine dioxide by using cellulose as a reducing agent[J]. Journal of Chongqing Normal University: Natural Science, 2006, 23(3): 67-69.
- [12] 张青莲. 无机化学丛书(第六卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
Zhang Q L. Inorganic chemistry series (volume VI) [M]. Beijing: Science Press, 1995.
- [13] Aieta E M, Berg J D. Review of chlorine dioxide in drinking water treatment[J]. J AWWA, 1986, 78(6): 62-72.
- [14] Raunel T, Daniel H, Josel O, et al. Biochemical method for chlorine dioxide determination[J]. Analytical Biochemistry, 1996, 241(1): 18-22.
- [15] Aieta E M, Roberts P V, Hernandez M. Determination of chlorine dioxide, chlorite and chlorate [J]. J AWWA, 1984, 76(1): 64-71.

Preparation of Disinfectant Chlorine Dioxide by Using Alcohol as a Reducing Agent

DU Xiao-wang, ZHANG Yan

(College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract: This article discusses the alcohol, sodium chlorate, sulfuric acid as the raw material for preparing chlorine the orthogonal experiment explores the factors that affect the yield and purity of chlorine dioxide, i. e. the ratio of material, acidity. And the optimum process conditions; when the ratio of sodium chlorate and the alcohol's mole is 4: 1.5 the concentration of sulphuric acid for 6 mol/L, and the reaction temperature was 55 °C, reaction time 35min, chlorine dioxide production rate up to 93%, a purity of 94%. In this paper, a certain extent expand the idea of the chlorine dioxide preparation.

Key words: alcoholsodium chlorate; chlorine dioxide; reduction

(责任编辑 游中胜)