

次氯酸钠的分解特性及提高其稳定性的途径

邵黎歌 (辽宁省畜牧兽医学学校化学教研组 121000)

陈 卿 (锦西化工研究院 125001)

摘 要 分析研究了次氯酸钠的分解特性,列举了次氯酸钠的不稳定现象,影响次氯酸钠稳定性的诸因素。通过对次氯酸钠稳定性能的测定,进而提出了提高次氯酸钠稳定性的措施:严格控制生产工艺条件;除去金属杂质;控制溶液的 pH 值,添加稳定剂及合理贮藏等。

关键词 次氯酸钠 分解特性 稳定性

前 言

次氯酸钠(NaClO)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、旅馆及家庭等的消毒、杀菌;也用作化工、医药的原料以及有机合成、染料中间体等。次氯酸钠用途广泛,且产品规格多样^[1,2]。然而,因性能不稳定,易分解而给生产、贮存及使用造成了许多困难。为此,如何提高次氯酸钠的稳定性,开展对次氯酸钠稳定性的研究,特别是对高浓度的次氯酸钠稳定性的研究,成为该产品生产厂家必须重视和应加以解决的重要课题。我们在研制高浓度次氯酸钠产品过程中,对次氯酸钠稳定性进行了探讨,研究了次氯酸钠的分解特性,提出了稳定次氯酸钠的措施。

1 次氯酸钠的分解特性

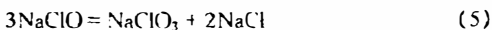
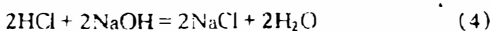
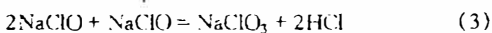
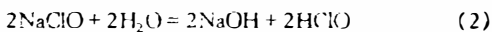
1.1 次氯酸钠的自然分解

次氯酸钠是一种强氧化剂,具有极易分解的性质,即使在常温下,也会自然分解放出生态氧,这种生态氧具有强烈的氧化作用。且产生一系列副反应^[3]。反应式如下:

自然分解反应式



副反应:

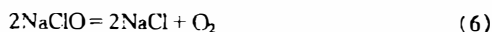


1.2 次氯酸钠的加热分解

次氯酸钠受热作用极易产生分解,其分解率随

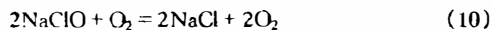
<https://www.cilvsuanna.com/>

着温度的升高而增高,热分解反应过程如下式^[3]:



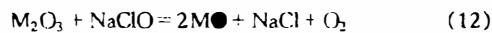
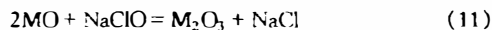
1.3 次氯酸钠的光化学分解

次氯酸钠在日光(特别是紫外线)的作用下,极易发生光化学分解,光照约 20h,就可分解掉 90% 的有效氯,其分解反应式如下^[3]:



1.4 次氯酸钠受重金属离子作用的催化分解

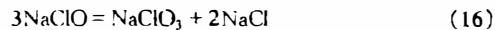
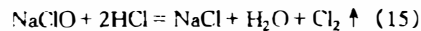
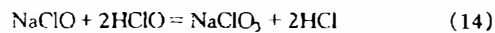
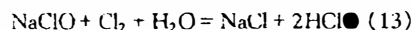
次氯酸钠溶液中如果含重金属杂质,重金属阳离子对次氯酸钠的分解起催化作用,加速次氯酸钠的分解^[3],其催化分解反应式如下:



式中 M 表示重金属,特别是 Fe、Ni、Co、Mn、Cu 等重金属离子存在下,上述反应将加速进行。

1.5 次氯酸钠在制备过程中的过氧化分解

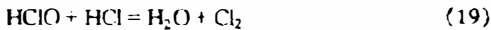
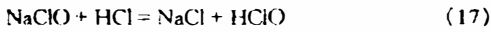
以氢氧化钠与氯气作为原料,采用化学法制备次氯酸钠的过程中,若一旦氯气过量,即会产生过氧化分解反应,并引起一系列连锁反应,使生成的次氯酸钠瞬间分解掉,反应式如下^[3]:



1.6 由酸引起的分解

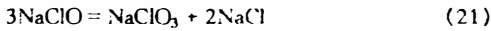
次氯酸钠遇酸作用极易分解,当 pH 值在 7 以下

时,分解反应将急剧进行,反应式如下^[3]:



1.7 pH值低引起次氯酸钠的分解

次氯酸钠的稳定性在很大程度上也受pH值的影响。pH值越低,次氯酸钠也越易分解,一般pH值低于11就产生分解,其分解反应式如下^[3]:



2 对次氯酸钠稳定性能的测定

在制备高浓度低盐次氯酸钠的过程中,我们对次氯酸钠产品在贮存过程中其有效氯随时间的变化,定期进行了测定,以观察其稳定性,为避免日光照加速次氯酸钠的分解,样品放在暗室中。次氯酸钠有效氯浓度随着存放时间的增长而变化的情况见表1及图1。

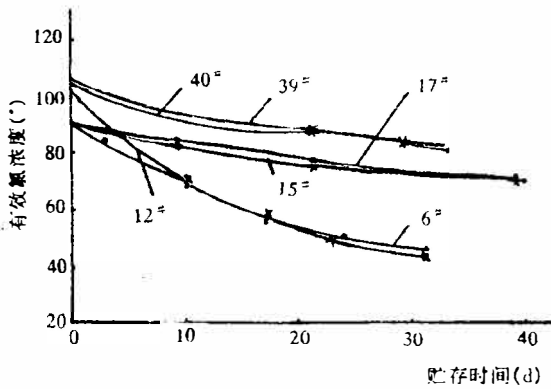


图1 次氯酸钠产品贮存中有效氯浓度随时间变化曲线图

由表1及图1清楚的表明:

(1)次氯酸钠在贮存过程中,其有效氯浓度随着存放时间的增长而不断降低。

(2)次氯酸钠的分解速度与温度密切相关,温度越高,分解速度越快,有效氯浓度下降越快。如表中4[#]~13[#]样品贮存期间最高温度在28℃以上,而15[#]~42[#]的贮存温度在20℃以下,对比之下,4[#]~13[#]样品有效氯浓度下降速度要比15[#]~42[#]有效氯浓度下降速度快3~4倍。如6[#]样品与17[#]样品有效氯浓度相同,可是,6[#]样品贮藏10天有效氯就由90°降至69.8°,而17号样品存放39天才降至69.8°。

(3)次氯酸钠有效氯浓度越高,稳定性越差,分

解速度越快。如15[#]~42[#]样品即使存放温度在20℃以下,有效氯浓度越高,分解速度也更快。如39[#]样品有效氯浓度105.7°,存放9天有效氯降低了10.5,而15[#]样品有效氯浓度89.4°,存放9天有效氯浓度只降低6.2°。反之,有效氯浓度越低,稳定性越好。如39[#]样品有效氯浓度降到75°后,分解速度减慢。又如15[#]、17[#]、19[#]样品存放21天后,有效氯浓度分别由89.4°、89.8°、89.8°降到69.6°、69.8°、69.7°。如果有效氯降到40°左右则在较高温度下贮存,其分解速度也较缓慢。如4[#]~13[#]存放一个月后有效氯浓度都降至45℃左右,再继续存放3~4个月,有效氯浓度仍有20°左右。

3 提高次氯酸钠稳定性能的途径

目前,人们对次氯酸钠质量的关注表现在生产厂家希望产品符合有关标准,而用户则希望次氯酸钠产品的稳定性好,即在贮藏过程中不易分解,有效氯浓度变化小,使用性能好。通过对次氯酸钠分解特性的分析研究,以及对次氯酸钠稳定性能的测定,结合所查阅的国内外文献资料,认为以氢氧化钠与氯气为原料,采用化学法制备次氯酸钠,为要提高其稳定性能,可以采取如下措施。

3.1 控制好生产工艺条件

3.1.1 反应温度

由次氯酸钠的分解特性及对次氯酸钠稳定性能的测定可知,温度高易引起次氯酸钠的分解,而且会引起氯酸盐的生成^[4],造成产率损失和产品稳定性下降,所以反应温度宜控制在20~30℃范围。为控制好反应温度,应采取冷却措施,不断移去反应热。

3.1.2 氢氧化钠浓度

由于生产次氯酸钠的规格不一样,所用氢氧化钠浓度也不尽相同,为避免反应中由于氢氧化钠浓度过大造成氯气分布不均而产生局部过氯化现象,影响产率及产品质量,氢氧化钠浓度宜在45%以下。

3.1.3 氯气流量

为防止过氯化,氯气流量的控制非常重要,否则,一旦氯气过量,则生成的次氯酸钠将按(13)、(14)、(15)式瞬时分解掉。

3.1.4 产品余留碱控制量

为便于控制和防止过氯化反应,反应液最终产品应控制一定量的余留碱。余留碱过多,会造成次氯酸钠氧化,漂白作用缓慢。一般氢氧化钠转化率控制在92%~94%,且氢氧化钠本身又是一种稳定剂^[5]。

3.2 控制次氯酸钠溶液的 pH 值

次氯酸钠溶液中的 pH 值直接影响其稳定性, 如果 pH 值过低, 次氯酸钠将按(20)、(21)、(22)式进行

分解。pH 值为 6.5~7 时, 氯酸盐的生成速度相当快, 为减少氯酸盐的生成, 在生产与贮存过程中应保持 pH 值为 11 以上⁽⁶⁾。

表 1 NaClO 产品有效氯浓度随时间的变化

4 [#]	时间(d)	0	1	2	4	6	9	16	25	32	39	136
	浓度(°)	98.2	95.0	91.9	86.6	80.7	75.4	64.2	53.2	47.8	42.9	18.4
6 [#]	时间(d)	0	1	3	10	17	24	31	121			
	浓度(°)	90	88.3	84.3	69.8	57.0	50.4	45.4	19			
7 [#]	时间(d)	0	2	9	16	23	30	120				
	浓度(°)	103	95.1	75.6	60.2	52.8	46.8	19				
8 [#]	时间(d)	0	2	9	16	23	29	113				
	浓度(°)	109.6	90.4	67.2	56.7	49.7	42.9	18.1				
11 [#]	时间(d)	0	11	18	24	32	107					
	浓度(°)	91.5	64.9	55	48.3	42.7	19.6					
12 [#]	时间(d)	0	10	17	23	31	106	132				
	浓度(°)	102.7	70.5	58.4	49.8	44.3	19.8	18.8				
13 [#]	时间(d)	0	2	9	16	22	30	105	131			
	浓度(°)	100	92.4	72.2	59.3	50.9	44.5	10.2	18.6			
15 [#]	时间(d)	0	9	21	39							
	浓度(°)	89.4	83.2	75.1	69.9							
17 [#]	时间(d)	0	9	21	39							
	浓度(°)	89.8	84.5	76.5	69.8							
19 [#]	时间(d)	0		21	39							
	浓度(°)	89.8		75.8	69.7							
20 [#]	时间(d)	0		20	37							
	浓度(°)	89.5		71.5	66.1							
24 [#]	时间(d)	0		18	35	44						
	浓度(°)	88.6		77.2	69.6	66.7						
30 [#]	时间(d)	0	13	28	36							
	浓度(°)	114.3	97.1	83.1	80.1							
38 [#]	时间(d)	0	9	25	33							
	浓度(°)	105.0	93	86.8	80.3							
39 [#]	时间(d)	0	9	24	32							
	浓度(°)	105.7	95.3	86.1	81.4							
40 [#]	时间(d)	0	7	16	22	30						
	浓度(°)	108.9	99.1	93.0	82.3	83.9						
41 [#]	时间(d)	0	6	21	29							
	浓度(°)	104.7	95.3	87.5	83.4							
42 [#]	时间(d)	0	6	21	29							
	浓度(°)	93.9	91.7	84.1	80.1							

注: 1、有效氯浓度 1° = 3.17g/l(有效氯);

2.4[°]~13[°]贮存温度最高达 28℃ 以上, 15[°]~42[°]为 20℃ 以下;

3. 样品贮存在暗室中。

3.3 除去金属杂质

由次氯酸钠的分解特性可知, 次氯酸钠溶液中如果存在重金属离子, 将加速次氯酸钠的分解。特别是以隔膜碱或离子膜碱为原料制备的次氯酸钠溶液中不可避免地会含有重金属铁、镍等(由蒸发设备等被腐蚀下来的铁、镍等将重金属混入到碱液中的结果), 尤其是镍的存在, 对次氯酸钠稳定性的影响最大, 为除去金属杂质, 可采取如下办法:

(1) 在碱性次氯酸钠溶液中, 添加水溶液铁盐, 如氯化亚铁、氯化铁、硫酸亚铁、硫酸铁, 以及氢氧化铁等重金属杂质捕捉剂沉淀, 经 3 小时熟化后过滤除去不溶物, 可除去铁、镍等重金属, 提高次氯酸钠的稳定性^[7]。

(2) 在次氯酸钠溶液中, 加入硅酸盐及水溶性镁盐使金属共沉淀, 10 分钟即可过滤除去沉淀物, 提高次氯酸钠溶液稳定性^[8]。硅酸盐可以是硅酸钠、硅酸钾等, 加入量一般为 0.05%~2% (wt), 水溶性镁盐可以是氯化镁、硫酸镁、硝酸镁, 镁离子与硅酸离子的摩尔比为 0.7~1.0 之间。

(3) 将次氯酸钠溶液用 Na⁺ 型羧基离子交换树脂, 可除去氧化铁杂质^[9]。

(4) 将合成树脂粉末(如 PVC、MBC 树脂)装填在一只过滤设备中, 使次氯酸钠溶液通过, 过滤掉重金属^[10]。

(5) 向次氯酸钠溶液中加入六羟基正乙烷(最好是半乳糖醇、甘露糖醇或山梨醇), 能有效地阻止由重金属杂质引起的分解, 提高次氯酸钠溶液的稳定性^[11]。也可使用六羟基环乙烷及其磷酸盐^[12]。

3.4 添加稳定剂

为提高次氯酸钠溶液的稳定性, 向次氯酸钠溶液中添加稳定剂是比较方便的办法。

(1) 加入硅酸钠、硅酸钾、硅酸铵等, 其添加量为 0.05%~1.5% (wt), 此外, 碳酸钠、碳酸氢钠、磷酸钠、六偏磷酸钠、三磷酸钠、二磷酸钠、钼酸铵、硼酸、蔗糖、聚苯酸钠等都有一定效果^[13]。

(2) 加入两性氧化物的盐类, 如铝酸钠或辛酸钠, 或加入多元酸的盐类, 如邻苯二甲酸钠等对次氯酸钠溶液的稳定性均起一定作用^[14]。

(3) 加入正磷酸盐、焦磷酸盐, 也可加入螯合剂氨基磷酸, 如亚甲基三磷酸, 再加硫酸锌进行稳定^[15]。

(4) 加入纤维素^[16], 明胶、酪蛋白或其混合物^[17], 碱金属庚酸酯、庚酸酯与硼酸或偏硼酸的混合物^[18], 碱金属或碱土金属的亚氯二硫酸酯^[19], 环己六醇或肌醇六磷酸^[20]等有机物也有一定效果。

(5) 加入乙酰胺、双氰胺、尿素和异氰脲等含氨基的化合物, 可使溶液具有良好的贮存稳定性和较低的腐蚀性^[21]。

(6) 将次氯酸钠与硅酸钠溶液用固态硅酸钠吸收, 制成固态的次氯酸钠漂白液^[22]。

3.5 合理贮藏

3.5.1 贮存容器

宜采用玻璃纤维增强聚酯、硬质聚氯乙烯、聚乙烯和衬玻璃或橡胶的钢制容器, 避免重金属的混入, 或用棕色玻璃瓶, 避光效果好^[23]。

3.5.2 贮藏环境

为避免次氯酸钠产品受热、阳光等影响而产生分解, 贮藏环境要阴凉、通风、无阳光直射(因阳光直射 20 小时, 次氯酸钠将分解掉 90%)。环境温度不宜过高, 一般越低越好, 高于 30℃ 则次氯酸钠分解速度成几倍增长^[23]。

3.5.3 注意调节次氯酸钠溶液中的余留碱量

一般宜控制余留碱量 0.5% 左右, 也可以加入适量的碳酸盐或碳酸氢盐作缓冲剂, 增加溶液的稳定性。

3.5.4 将次氯酸钠溶液稀释

通过对次氯酸钠溶液稳定性能的测定, 可看出次氯酸钠溶液浓度越低, 其性能越稳定。尤其是有有效氯浓度为 45[°] 以下时, 存放 3~4 个月仍能保持其有效氯浓度在 20[°] 左右。而作为医院、饮食业、旅馆、家庭等消毒、杀菌、去污用的次氯酸钠溶液, 无需很高浓度, 故可以用软水或蒸馏水将次氯酸钠溶液稀释, 配制成低浓度溶液贮存^[24]。

结束语

众所周知, 次氯酸钠用途相当广泛, 特别是近年来, 由于化学工业、家庭、上下水处理等方面的应用, 更促进了该产品的发展。尤其是高浓低盐次氯酸钠产品在国外发展很快^[25]。可见高浓低盐次氯酸钠在氯产品市场将会带来新的竞争力。为此, 掌握次氯酸钠的分解特性, 设法提高次氯酸钠的稳定性能, 对推广应用次氯酸钠具有重大意义。

参考文献(略)