

广东工业大学

硕士学位论文

次氯酸钠溶液的分解特性及新型稳定剂的研究

姓名：黄耀威

申请学位级别：硕士

专业：应用化学

指导教师：李红

20080501

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

摘 要

对次氯酸钠的分解特性的研究表明：次氯酸钠水溶液的分解主要是由 $\text{NaClO}=\text{NaCl}+[\text{O}]$ 引起的一系列反应中的各组份相互作用的宏观结果，其分解反应的宏观表现为准一级反应。在多组分的分解反应中，占优势的反应会随反应条件的变化而改变，表现为不同浓度的宏观反应速率常数 K 和表观活化能 E_a 的变化。

对影响次氯酸钠溶液稳定性因素的研究表明：pH 值对次氯酸钠有效氯的稳定性影响较大，在使用时次氯酸钠消毒液的最佳 pH 值为 7~7.5。钙离子、镁离子的存在对次氯酸钠溶液稳定性影响不大，铁离子、亚铁离子的存在会促进其分解。

对新型次氯酸钠稳定剂的研究表明：在次氯酸钠溶液中加入 0.6% 的氯化钠，敞口容器中在 55℃ 下放置 4h，次氯酸钠溶液中有效氯含量仍可保持初始浓度的 91.73 %；在密闭容器内放置 19h 后，有效氯含量为初始浓度的 83.95%。在次氯酸钠溶液中加入氯化硼 ($5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)，次氯酸钠溶液在 25℃ 下有效期从 3 天增加到 154 天，半衰期从 18 天增加到 1011 天。在次氯酸钠溶液中加入一定配比的氯化钠和氯化硼 ($2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$: $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 混合物，可使次氯酸钠溶液在 25℃ 下有效期增加到 198 天，半衰期增加到 1302 天。

采用氯化钠和氯化硼混合物作稳定剂，可大大提高次氯酸钠溶液的稳定性，延长溶液的保存时间，且二者的混合加入优于单独加入。由于次氯酸钠溶液呈强碱性，一般物质在其中的溶解度很小，而氯化钠和氯化硼混合物与次氯酸钠溶液混合能形成均匀的溶液，该方法操作简单、成本低廉，具有一定的应用价值。

氯化钠和氯化硼混合物对次氯酸钠溶液稳定性的影响机理：一方面是氯化钠的存在促使次氯酸钠的分解向反方向进行，另一方面氯化硼对次氯酸钠溶液则起到稳定剂的作用。

关键词：次氯酸钠；稳定性；氯化钠；氯化硼

ABSTRACT

The research of the decomposed characteristic of sodium hypochlorite shows that it's the macroscopically result by a series of reaction caused by $\text{NaClO}=\text{NaCl}+[\text{O}]$ which mainly causes the decompose of the sodium hypochlorite solution. The macroscopically decompose reaction is pseudo first order reaction. During the multi-component decompose reaction, the advantage reaction will be changed basing on the different conditions of the reactions, which shows the variety of the macroscopically reaction rate of the constant K and apparent activation energy E_a under different concentration.

The research for the effect of the stability factors caused by sodium hypochlorite solution shows that PH value has bigger affect for the stability of available chlorine of sodium hypochlorite, and the most suitable pH value is $7\sim 7.5$. The existing for Ca^{2+} 、 Mg^{2+} has no bigger effect for the stability of the sodium hypochlorite solution, Fe^{3+} and Fe^{2+} can accelerate the decompose procedure.

The research of the new style sodium hypochlorite stabilizer shows that the valid content of chlorine can still keep the initial's 91.73% after adding 0.6% Sodium chloride into the sodium hypochlorite solution, then keeping 4 hours under 55°C in a opened container, if putting in a sealed container by 19 hours, the valid content of chlorine in can reach initial's 83.95%. If adding boron nitride ($5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) into sodium hypochlorite solution, the valid period for the solution of sodium hypochlorite can increase to 154 days from the original 3days under 25°C , and half life can increase to 1011 days from the original 18 days. If adding a certain mixture composed by sodium chloride and boron nitride ($2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$: $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), it can increase the validity period of sodium hypochlorite solution to 198 days, half life to 1302 days.

Using the mixture composed by sodium chloride and boron nitride as stabilize which can improve the stability of the sodium hypochlorite solution and extend the storage time of the solution. Also, the mixture effect of the two types is better than only adding one of them. Due to the alkali characteristic of the solution of sodium hypochlorite, the normal substance can solute little, but the mixture solution of sodium chloride and sodium hypochlorite can form well-proportioned solution. The method is easy, simple, low cost which has a certain promotion value.

The influence mechanism for the stability of mixture composed by sodium chloride and boron nitride: on one hand, the existing of sodium chloride caused the decompose of sodium hypochlorite to the reverse direction and on the other hand, boron nitride stabilizes the sodium hypochlorite solution.

Keywords: Sodium hypochlorite; Stability; Sodium chloride; Boron nitride

独创性声明

秉承学校严谨的学风与优良的科学道德，本人声明所呈交的论文是我个人在导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，不包含本人或其他用途使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明，并表示了谢意。

本学位论文成果是本人在广东工业大学读书期间在导师的指导下取得的，论文成果归广东工业大学所有。

申请学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任，特此声明。

论文作者签字：

指导教师签字：

年 月 日

第一章 绪论

1.1 次氯酸钠的发现及发展概况

1789年法国有人首次用氯气溶于水与从苏打灰中制得的苛性钠混合，生成次氯酸钠，用于纺织品的漂白，而且逐步取代了沿用的织物暴晒法成为早期化学工业的基础。两个世纪以来，逐步发展成拥有漂粉、漂液、漂粉精、次氯酸钠、次氯酸锂等一大类次氯酸盐产品，并且在消毒、杀菌、除臭、纸浆漂白、有机产品、中间体等方面扩展了用途。1975年用于次氯酸盐上的耗氯量美国是64万吨，日本是15万吨，耗氯比率均在7%，年增长率达7.4%；当时我国耗氯量是5万吨，耗氯比率3.8%。从产量上来看，一般趋势是漂粉逐渐淘汰，漂液处于稳定，而唯次氯酸钠和漂粉精增长很快。特别是近年来在化学工业、家用、上下水处理等方面的应用，使次氯酸钠这一古老的产品处于发展之中。表1-1是我国1976年和日本1959年、1969年、1979年内次氯酸盐各种产量和百分比对照表。

表1-1 次氯酸盐各种产量和百分比

Tab. 1-1 Production quantity and proportion of hypochlorite

品种	中国		日本					
	1976年		1959年		1969年		1979年	
	千吨	%	千吨	%	千吨	%	千吨	%
次氯酸钠	76.3	23.3	31.3	8.0	395.3	47.4	887.0	81.1
漂粉	140.5	42.8	10.5	2.7	1.5	0.2	-	-
漂液	106.1	32.4	341.7	87.6	416.8	49.9	174.3	15.9
漂粉精	5.0	1.5	6.5	1.7	20.7	2.5	32.4	3.0
总计	327.9	100.0	390.0	100.0	843.3	100.0	1093.7	100.0

可以看出：日本 1959~1969 十年间，次氯酸钠产量增加了 11.6 倍，计 36 万吨，平均年增长率 30%；后十年间增加了 1.3 倍，计 49 万吨，平均年增长率 8.5%。在次氯酸盐中，产量比例也从 8% 上升到 81%，占了主要地位；而漂粉每况愈下，产量从 1 万吨锐减至 1 千多吨，直至停产；漂粉精在二十年间增长了 4 倍，计 2.6

万吨，平均年增长率也在 8.5%。从表中也可以看出：我国目前的生产水平仅相当于日本 60 年代初，而且漂粉比例甚高。

再看一看我国与日本产品用于不同方面的数量和百分比例（表 1-2）。

表1-2 中国与日本产品用于不同方面的数量和百分比例

Tab. 1-2 Quantity and proportion used in different ways between China and Japan

用途	1979, 1~10月		日本1979年	
	千吨	%	千吨	%
重工业、玻璃工业	-	-	13.4	1.5
化学工业	14.8	40.5	324.3	36.6
织物造纸	20.7	56.7	313.2	35.3
食品	-	-	20.6	2.3
上下水处理	1.0	2.8	215.5	24.3
总计	36.5	100.0	887.0	100.0

我国目前还没有用在重工业、玻璃工业、食品工业等方面，上下水处理上用量甚微，其他方面绝对用量也不多。随着工业的发展和人民生活水平的提高，对这个产品提出越来越高的数量、质量、品种要求是预料之中的。

1.2 次氯酸钠的特性及其应用

1.2.1 次氯酸钠的特性

1.2.1.1 化学性质

次氯酸钠又称漂白液(水)，分子式为 NaClO ，相对分子质量为 74.442。工业制备的次氯酸钠有效氯 10~20%，电解食盐水产生的次氯酸钠有效氯在 1~5%左右。在水溶液中不太稳定，受温度、PH 等多种因素的影响，因此通常在低温、碱性溶液中保存。它生产工艺简单、价格低廉，在水中以 HClO 和 ClO^- 两种形态存在，而且 HClO 极不稳定，容易分解出氧气，所以次氯酸钠是一种高效氧化剂和含氯消

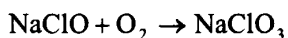
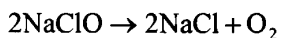
毒剂^[4]。由于次氯酸钠溶液的氧化能力强、作用快、效果好，且对环境无任何污染，因此次氯酸钠广泛应用于造纸、纺织等许多方面^[5]。

1.2.1.2 物理性质

纯品为白色或灰绿色结晶，工业产品为淡黄色或乳状液，pH 10~12，有氯臭，无残渣，易溶于水，为强氧化剂，有较强的漂白作用，对金属器械有腐蚀作用。

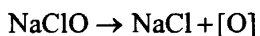
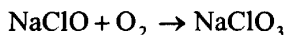
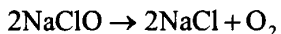
1.2.1.3 次氯酸钠的分解特性

(1) 次氯酸钠见光分解(特别是紫外线)



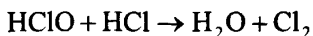
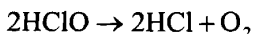
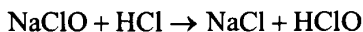
若在日光下晒 20 小时左右，则 90% 的有效氯被分解。

(2) 热分解



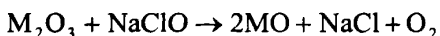
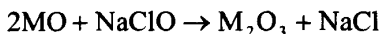
即便是常温下也不稳定，贮存时分解放出氧气。

(3) 酸分解反应



当 pH 值小于等于 7 时分解反应剧烈进行。

(4) 重金属催化分解



(M 表示重金属)此反应在 Fe、Ni、Co、Mn 等存在下加速进行。

1.2.2 次氯酸钠的应用

次氯酸钠溶液是一种优良的漂白剂和杀菌剂，18 世纪由欧洲人研制成功，它具有杀菌广谱、作用快、效果好的优点，而且生产工艺简单、价格低廉，作为漂白剂被广泛用于造纸、纺织工业，在医疗卫生领域作为饮水和污水的消毒剂，在某些石油精制生产中作精制剂等，溶液中有效氯含量通常在 10%左右。由于次氯酸钠溶液极不稳定、易分解，造成有效氯含量降低很快、使用功能下降，从而妨碍了它的广泛使用性。影响次氯酸钠稳定性的因素很多，如生产过程中的氯化反应速度、溶液中游离碱含量的多少、贮存产品用的包装容器的材质等，所以，很久以来便有人在这几方面对其进行过研究，以期达到延长贮存时间，广泛发挥其功能的目的^[6]。

1、次氯酸钠在造纸、纺织的漂白应用

通过测定次氯酸钠漂白过程中的 pH 值、温度对白度的影响，研究亚麻织物用次氯酸钠漂白的影响因素及规律性，探讨亚麻织物与棉织物次氯酸钠漂白机理的异同。以六偏磷酸钠为品质改良剂，从料水比、时间、温度、pH 值四方面考察了用次氯酸钠对葛根淀粉漂白效果的影响。实验提出了用氧化剂次氯酸钠与少量多偏磷酸钠混合氧化漂白甘薯淀粉的新方法，并从淀粉的化学结构和反应机理方面作了初步的探讨^[7]。

2、次氯酸钠在处理工农业等方面的应用

若通入臭氧、双氧水、次氯酸钠或漂白粉等，均可有效氧化 As(III)，使砷去除率近似于 As(V) 的去除率。且次氯酸钠氧化时，其氧化效果不受水质 pH 值、硬度、As(III) 初浓度、As(III) / As(V) 的配比等的影响，而且投药量少，效果明显。并利用次氯酸钠氧化法处理含硫恶臭的污水，取得了良好的效果。同时能脱除盐水中的钱(胺)类化合物，以减少氯碱生产后工序中的 NaClO。应用次氯酸钠和碱性氯化法对含氰废水的进行处理，认为次氯酸钠法设备简单，操作安全方便，成本低，效益好^[8]。而碱式氯化法处理金矿含氰废水，易释放氰化物和总氰化物都很难达到排放标准，且废水处理 after 剩余氰化物浓度与漂白粉用量或次氯酸钠用量呈

对数曲线关系。

废水 pH 值、 FeSO_4 和 NaClO 的投加量对 β -萘酚模拟废水的降解效果有很大影响，光照可以促进 β -萘酚的降解。混凝剂为 10g/L ， $\text{pH}=9\sim 10$ ，次氯酸钠为 50mol/L ，最佳 $\text{pH}=2\sim 3$ ，最终对哇禾灵含酚废水(高浓度含酚有机废水)中色度、 COD_{Cr} 、对苯二酚的去除率分别为 99%、98%、99%。经过混凝预处理后，废水的 COD 去除率有所提高，证明了含高浓度次氯酸钠的水产品加工废水的可生化性^[9]。次氯酸钠比双氧水更易使亚甲基蓝水溶液降解，而且次氯酸钠浓度越大，pH 值越小，降解亚甲基蓝水溶液的效果越好。在光照条件下，亚甲基蓝水溶液的降解率高。采用次氯酸钠在紫外光的照射下处理分散蓝 2BLN 废水，探讨了影响水溶液中分散蓝 2BLN 染料的光催化降解的各种影响因素。在生物法处理的基础上，加入次氯酸钠后，垃圾渗滤液的 COD 达到国家污水排放二级标准。而高锰酸钾对有机物的去除效果相对较低^[10]。另外，高锰酸钾和次氯酸钠氧化剂深度处理低浓度难降解垃圾渗滤液产生的污泥量均很小。

3、次氯酸钠在杀菌、消毒等方面的应用

次氯酸钠是最常用的一种含氯消毒剂。实验研究和临床应用均证明次氯酸钠溶液的杀菌活性强，作用快，效果好，且对环境无任何污染，排放后余氯对污水又可进一步的消毒，对病毒、细菌、真菌和芽孢均有较强的杀灭能力，且对人类 MNO、肝炎毒素及其他病毒亦有较强的灭活作用，因此应用非常广泛^[11]。

(1) 在杀菌方面的应用

当次氯酸钠含 400mg/L 有效氯时，若作用 10min ，对偶发分支杆菌的杀灭率可达 99.99%。次氯酸钠消毒剂可用于杀灭溶血性链球菌；溶血性链球菌对消毒剂的抗力低于大肠杆菌。以含有有效氯 100mg/L 次氯酸钠消毒剂溶液对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌作用 5min ，含有有效氯 2000mg/L 该消毒液对枯草杆菌黑色变种芽孢作用 20min ，杀灭率均为 100%。pH 值对其杀菌效果有一定影响。含生物碱和甙的 TG901A 消毒液杀灭细菌效果较差，而碘伏、优氯净及金星消毒液(含有有效氯 3600mg/L)作用 1 分钟，可杀灭金黄色葡萄球菌等的效果非常好^[12]。L 型菌普遍存在于物体表面、

空气及消毒液中，碘伏棉球中未见 L 型菌，酒精棉球中 60% 为有菌生长；次氯酸钠浓度 $<5:10000$ ，作用时间 $<30\text{min}$ 时，易诱导出 L 型菌，次氯酸钠浓度 $>5:10000$ 时，未诱导出 L 型菌；采用紫外线照射 60min 时，可诱导出 L 型菌。说明增加 L 型菌培养，可明显增加细菌检出率。次氯酸钠溶液和二氧化氯消毒液对悬液内枯草杆菌、黑色变种芽孢的杀灭率都能达到 100%，但两种消毒剂的杀菌效果受作用温度和有机物及 pH 值影响明显。有效氯含量为 500mg/L 作用 5min ，可将纯化 HBsAg 抗原性破坏^[13]。而以含有效碘 5000mg/L 的碘溶液作用至 40min ，却不能破坏 HBsAg 抗原性。若用次氯酸钠消毒液可完全杀灭鸡传染性法式囊病病毒 IBDV。以次氯酸钠溶液清洗消毒后，再用 2% 甲醛溶液灭 HBV-DNA 菌的效果较好^[14]。

(2) 在消毒方面的应用

根据黄曲霉毒素及其产毒菌株的特点，发现次氯酸钠是一种有效的黄曲霉毒素脱毒剂，且不同处理条件之间的脱毒效果差异不显著。碳酸氢钠对青霉酸脱毒效果最好，次氯酸钠和氢氧化钠次之，而氯化钠对青霉酸的去毒效果不佳^[15]。若分别以热力、紫外线、次氯酸钠和碘对脊髓灰质炎病毒 I 型作用后，检测其感染性、抗原性与核酸。经热力和碘作用后，病毒感染性消失与抗原性较一致，而核酸破坏明显滞后，经紫外线、次氯酸钠作用后，病毒感染性消失与核酸破坏较一致，而抗原性破坏不明显。而通过选择次氯酸钠和过氧乙酸分别进行灭脊髓灰质炎病毒的试验，MTT 法测定结果与 CPE 法观察结果基本一致。在预备实验中，附 T 法测定中和剂、消毒剂及中和产物对细胞存活性的影响准确可靠；正式试验时，以 CPE 法观察细胞病理变化更简便易行。当用含有效氯 1000mg/L 稀释液作用 3 分钟，可将 HB-DNA 灭活。该消毒剂稀释液在使用条件下不会产生急性中毒反应，对胃镜无明显损害。且用次氯酸钠消毒剂对脊髓灰质炎病毒平均灭活对数值高^[15]。

4、次氯酸钠在处理医院废水方面的应用

采用次氯酸钠处理医院污水，其工艺流程简单、工程投资规模小，综合运行成本低，消毒效果好。分别采用次氯酸钠法和液氯法两种方法两家医院的废水处理过程进行了研究，废水处理后的细菌总数和余氯量能达到国家规定的排放标准^[16]。

1.3 次氯酸钠各种生产方法比较

次氯酸钠各种生产方法、简况及比较见表1-3。

表1-3 次氯酸钠生产方法比较

Tab. 1-3 Comparison of producing methods of sodium hypochlorite

序号	原料	反应方程式	简况	比较
1	苛性钠, 液氯或氯气	$2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	向苛性钠溶液中通氯。生产装置分间歇和连续两大类, 设备有槽式、塔式、管道反应器等。有用人工控制也有自动控制	经济合理、可制备各种有效氯含量的溶液, 是人批量生产的主要方法。
2	碳酸钠、液氯或氯气	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$	把氯气通入碳酸钠溶液中、因碳酸钠溶解度低、所以成品有效氯仅在4%。	比上法需要2倍的钠, 原料费用高, 但反应热低, 不需要冷却装置, pH在8.5~9之间
3	氧化钠溶液和海水电解	$2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$ $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	把3%氯化钠溶液在无隔膜电槽内, 阳极用钛作基极, 表面覆铂族金属和合金及其氧化物的混合物, 阴极用铬网、钛等。电流效率60~80%, 电压3.7~3.9V, 电流密度10安培/平方米, 电解直流电耗3.5~4.8千瓦时/公斤氯	装置简单、使用方便、原料不成问题、适合边远地区。直接用在上下水的消毒上, 有效氯的含量在0.8~1.3%, 产量在1~2.5立方米/天, 成本略高一些
4	漂白粉或纯碱溶液, 漂白液与硫酸钠溶液	$\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NaClO} + \text{CaCO}_3$ $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{NaClO} + \text{CaSO}_4$	贮槽内进行复分解反应, 控制温度不超过35℃, 生成有效氯1%的次氯酸钠溶液, 碳酸钠或者硫酸钠同时也与氯化钙反应	生产量少, 仅应用于洗衣房
5	次氯酸钙与氧化钠溶液		使含5%有效氯的次氯酸钙溶液通过离子交换树脂, 然后用水及15%的食盐溶液再生	

1.4 次氯酸钠规格种类

国内现仅有含有效氯 10% 的商品和 0.1% 的自用两种规格, 而国外有 15%、12.5%、5%、2.5%、1% 六个规格, 还有固体次氯酸钠和从次氯酸钠制造的次氯酸锂等, 根据需求和可能, 可分为以下几个规格:

1.4.1 民用次氯酸钠: 含有效氯 5%

由于家用消毒和洗衣房漂白的需要, 这个规格的产量正在日益增加, 在美国每天使用量在 150 吨有效氯, 随着我国人民生活水平的提高, 每百万人口一天用 1 吨有效氯的话, 上海民用市场逐步可达 100 吨/天, 但需设立小型乙烯或棕色玻璃瓶的灌装设施。

1.4.2 织物漂白用次氯酸钠: 含有效氯 10%

当用苛性钠制的次氯酸钠达到终点时, 加入与游离碱相当量的碳酸钠或通入二氧化碳, 继续通氯至苛性钠反应完毕为终点, 此时游离碱以碳酸钠和碳酸氢钠的形式存在, 这个缓冲碱度可防止因局部过氯化而引起的分解。由于溶液 pH 低, 减少了对纤维的损伤, 特别适用于织物的漂白。

1.4.3 高碱次氯酸钠: 含有效氯 10%, 游离碱 15%

往 30% 工业碱中通氯, 控制反应条件与 10% 生产相似, 通过有效氯到 10% 时为终点, 离心或过滤除去氯化钠 (占生成液 6~10% 重量百分比, 含氯化钠 77~86%, 有效氯 1.4~2.8%, 结晶在 80~120), 即可供出售。

1.4.4 固体次氯酸钠: 含有效氯 45%

用高浓碱与氯反应, 分离氯化钠后制备次氯酸钠的五水结晶物, 含有效氯 45%, 保持在冷冻条件下, 可用作工艺中间物; 也可在真空干燥条件下制备无水物, 含有效氯 95%, 加稳定剂后, 作成品出售。

1.4.5 次氯酸锂：含有效氯 35%

将浓次氯酸钠与氯化锂反应，除去氯化钠沉淀，30~35%次氯酸锂溶液蒸发、干燥后得到白色颗粒状成品。1964 年进入市场后，以其清洁和稳定性与所有消毒剂竞争，可用在不允许钙离子存在的场合，洗衣房、游泳池等日常应用上，但锂的来源少，价格高，影响了这个产品的大规模生产。

1.5 国外次氯酸钠生产方法简介

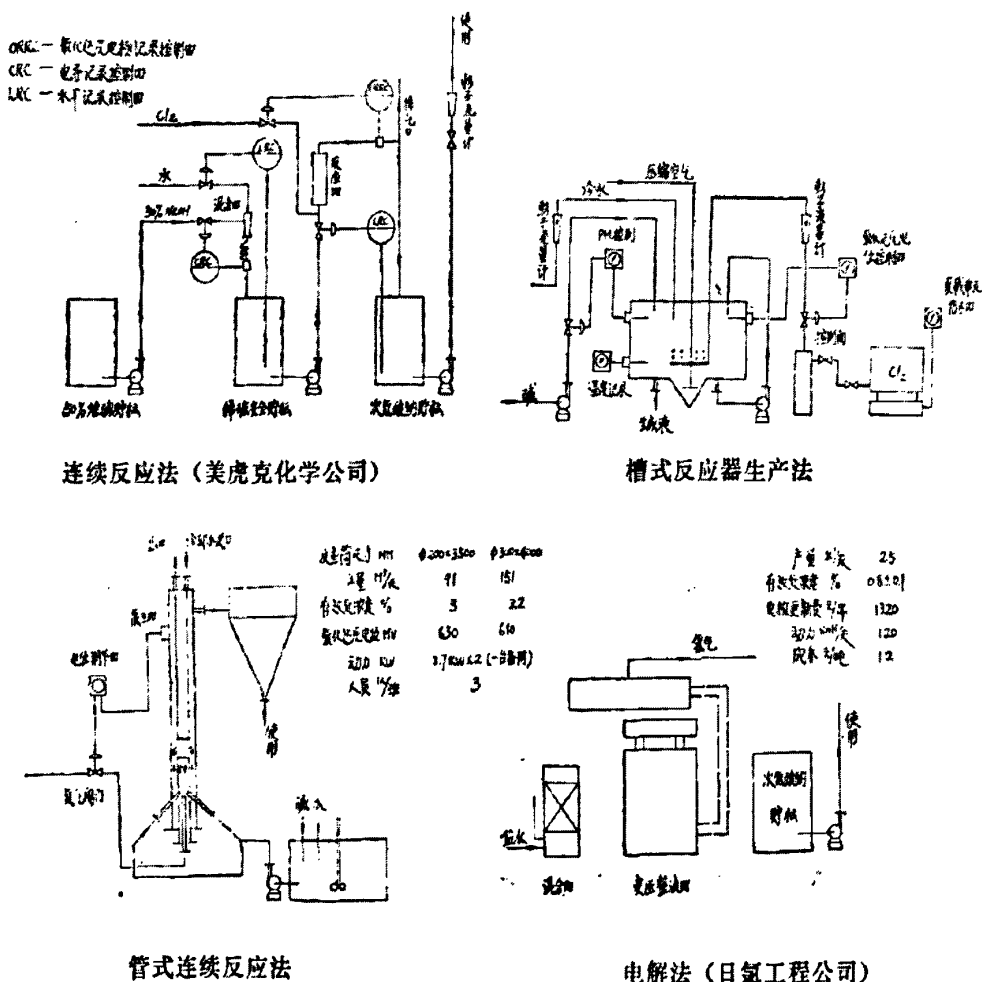


图1-1 次氯酸钠国外生产方法简图^[2]

Fig. 1-1 Sketch of production of sodium hypochlorite in abroad

1.6 国内次氯酸钠生产方法简介

上海电化厂用降膜式吸收法，设备密闭占地小，腐蚀问题和三废基本解决，但耗电和维修工作量均较大。天原用 10 吨/只水泥槽式反应池法，二家产量都在四万吨级。其他有广州化工厂的填充塔反应法，产量亦在万吨级。北京华工二厂和福州化工二厂等厂用喷射泵吸收法。其他各厂生产方法不外这几类，产量在 2~5 千吨，也有一些是利用氯气尾气生产的。

1.7 目前生产中存在的一些问题

1.7.1 反应温度高

众所周知，氯与碱生产次氯酸钠这个反应需要移去大量热量，反应温度高，不但会引起产品中氯酸钠含量显著增长，而且增加了次氯酸钠在贮藏过程中的分解速率，平均每增高 10℃，分解速率增加一倍，国外高强度次氯酸钠反应温度在 25~30℃。

1.7.2 劳动条件差

用降膜吸收和填料吸收生产基本上不存在这个问题，而槽式反应在敞口池边操作，浓碱和氯气尾气都对人体有不同程度的伤害。

1.7.3 控制不易稳定

槽式反应中，仅仅凭借经验操作，往往是在反应终点时，有效氯含量高，就加水稀释；有效氯不够，加碱再通氯；采用降膜吸收法好一些，但也存在因氯、碱数量和浓度的波动，使控制不大稳定。

1.7.4 贮藏过程中的分解

次氯酸钠溶液受储存时间、温度、PH 值、金属离子等因素的影响很大，随着储存时间、温度的增加、PH 值的降低分解速度增大，在实际生产及储存中应尽量

减少铁离子的影响，在生产及储存次氯酸钠溶液时应使用塑料容器或塑料管道。

据报道国外常用各类物质作为稳定剂加入成品之中，常用的有聚丙烯酸钠、羧甲基纤维素、聚甲基丙烯酸钠、藻朊酸、苯磺酰胺、水玻璃、丙酮、硼酸、乙醇等。

1.8 美国次氯酸钠生产概况

目前美国次氯酸钠的总生产能力约为 25.5 亿加仑/年，其中家用次氯酸钠生产能力为 10 亿加仑/年，工业用次氯酸钠生产能力为 15.5 亿加仑/年。2001 年和 2002 年家用次氯酸钠的需求量分别为 5.32 亿加仑和 5.4 亿加仑，工业用次氯酸钠的需求量分别为 2.75 亿加仑和 2.78 亿加仑，与需求量相比，生产能力远未充分利用。预计到 2006 年美国的次氯酸钠总需求量将达到 8.61 亿加仑，其中家用次氯酸钠的需求量为 5.69 亿加仑，工业用次氯酸钠的需求量为 2.92 亿加仑^[3]。由于次氯酸钠产品是低浓度溶液，运输成本较高，所以美国没有的次氯酸钠进出口业务。

美国家用次氯酸钠 80%用于家庭漂白和消毒，18%用于公共场所和饭店的消毒，2%用于住宅水池和温泉的消毒杀菌；工业用次氯酸钠 45%用于市政和工业水处理，33%用于商业和游泳池处理，5%用于商业洗衣店的漂白，5%用于清洗机碗机，4%用于织物漂白，4%用于化学试剂。

1997-2002 年美国家用次氯酸钠需求量的年均增长率为 1.1%，预计 2003 年需求量的年均增长率为 1.5%，2006 年需求量的年均增长率为 1.3%。在远离工厂的地方，尤其是高温地区，现场制备次氯酸钠溶液是更佳的选择，但这限制了市场的发展。

1997-2002 年美国工业用次氯酸钠需求量的年均增长率为 0.6%。次氯酸钠的最主要用途—水处理是一个快速增长的行业，期间需求量的年均达到 3.3%。1999 年，美国环境保护组织要求使用者制订紧急应对计划，因而对安全性要求比较高的地区，特别是人口密集地区，更倾向于以次氯酸钠代替氯作为饮料、废水和冷却水的处理剂。由于市政和工业用水处理剂需求的不断增长，预计到 2006 年工业用次氯酸钠的年均需求量将达到 1.2%，其中液体洗碗清洁剂和商业洗衣漂白剂市

场的年均增长率分别为 3%和 2%，木浆漂白剂市场需求量将逐渐减少。

1.9 本课题的研究目的

综上所述，次氯酸钠虽有广泛的使用价值，但因其性能不稳定、易分解等特性，给生产、贮存及使用造成很多困难，限制了它的推广和应用。因此，对次氯酸钠的分解特性和稳定性的研究具有一定的理论和应用意义，特别是对高浓度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。苏裕光、郭志琴等用 β -2环糊精、 NaClO_3 、溴化钠、溴化钾、溴化锂、 Na_2SiO_3 、六羟基环己烷等物质作为稳定剂来研究其对次氯酸钠稳定性的影响，但皆因其效果不佳、成本高等原因而不能广泛应用^[11]。

本文以提高次氯酸钠的稳定性为研究目的，着重研究以氯化钠和氮化硼混合溶液作为次氯酸钠的稳定剂，前者主要目的是阻止次氯酸钠的分解反应发生，后者主要是增强次氯酸钠的稳定性，希望二者的有效结合，可提高次氯酸钠稳定性。研究内容包括：

- 1) 探讨次氯酸钠的分解特性
- 2) 系统研究次氯酸钠稳定性的影响因素
- 3) 氯化钠和氮化硼混合溶液作为次氯酸钠稳定剂的稳定效果研究

第二章 次氯酸钠的分解特性研究

2.1 前言

NaClO 是一种常见的化工产品,其生产工艺简单,且成本低廉,由于NaClO 水溶液的稳定性较差,极易分解,在长距离的运输过程中会渐渐失去有效氯,使产品漂白杀菌作用降低,给供需双方造成一定的麻烦。为此,本章根据原子矩阵法基本原理,对NaClO水溶液进行动力学研究,通过相关实验确定了NaClO水溶液不稳定原因及影响因素。

2.2 实验部分

2.2.1 试验试剂

次氯酸钠:上海氯碱总厂生产有效氯10%左右的工业品,用陶瓷过滤器过滤后备用。所有分析用试剂为分析纯,仪器有101A-1型恒温箱,碘量瓶,大试管,均符合国家标准。

2.2.2 次氯酸钠浓度的测定

根据中华人民共和国化工行业标准HG/T 2498-93所制订的方法,测定次氯酸钠水溶液的有效氯含量(wt%),然后换算成溶液中次氯酸钠的浓度,用mol/L计。两次平行实验的测定误差不超过0.2%。

实验方法:用去离子水稀释工业品 A 级 NaClO 水溶液至一定浓度,置于 101A-1 型恒温箱内在一定温度下定时取样,测定 NaClO 溶液中氯含量(mol/L)得出检测结果。

有效氯的含量分析实验方法^[18]:

取 5mL 试液置于内装 50mL 水的 250mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,从中取 25 mL 置内装 50mL 水的 250 mL 碘量瓶中,加 10%碘化钾溶液 10mL、5%硫酸溶液 10mL

摇匀，置于暗处反应 5 分钟，然后用硫代硫酸钠（0.1mol/L）标准溶液滴定至浅黄色，加 2ml (0.5%) 淀粉指示剂，继续用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液蓝色消失即为终点。有效物含量计算式如下：

$$P_{cl} = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)}M_{cl}}{2 \times V_{\text{样}}} \times 100\% \quad 2-1$$

式中： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液量浓度，mol/L；

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液体积，mL；

M_{cl} -氯原子摩尔质量，g/mol；

$V_{\text{样}}$ -次氯酸钠水溶液体积，mL；

2.3 结果与讨论

2.3.1 独立组分数的讨论

NaClO 是一种强氧化剂。即使在常温下也会自然分解放出原子氧，原子氧 $[\text{O}]$ 具有强烈的氧化作用，能引起一系列进一步反应。邵黎歌等报道，次氯酸钠溶液中含有九种组分，即： NaClO 、 NaCl 、 $[\text{O}]$ 、 H_2O 、 NaOH 、 HClO 、 HCl 、 NaClO_3 、 O_2 。随着反应条件的变化，组成在不断地自我调整，始终处于一种动态不平衡之中。为了弄清楚该反应体系中存在哪些反应以及这些反应的化学计量方程是什么，在只知道反应体系中存在哪些组分的前提下，采用原子矩阵法，对该体系进行独立组分数分析。即在反应过程中，虽然各元素可以重新组合，但每一种元素的原子数目在反应前后是不变的。

该反应体系的原子矩阵为：

$$\beta = \begin{Bmatrix} \text{NaClO} & \text{NaCl} & [\text{O}] & \text{H}_2\text{O} & \text{NaOH} & \text{HClO} & \text{HCl} & \text{NaClO}_3 & \text{O}_2 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 3 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \begin{matrix} \text{Na} \\ \text{Cl} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$$

对此矩阵作线性变换得:

$$\beta = \begin{cases} \text{NaClO} & \text{NaCl} & [\text{O}] & \text{H}_2\text{O} & \text{NaOH} & \text{HClO} & \text{HCl} & \text{NaClO}_3 & \text{O}_2 \\ \left. \begin{array}{ccccccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Na} \\ \text{Cl} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array} \end{cases}$$

显然, 原子矩阵的秩为 4, 而反应组分数为 9, 故独立反应数为 $9-4=5$ 。

设以 NaClO, NaOH, HClO, NaClO₃, O₂ 为关键组分的五个独立反应的计量系数向量分别为:

$$V_1 = (1, 0, v_{11}, v_{12}, v_{13}, 0, v_{14}, 0, 0)^T$$

$$V_2 = (0, 1, v_{21}, v_{22}, v_{23}, 0, v_{24}, 0, 0)^T$$

$$V_3 = (0, 0, v_{31}, v_{32}, v_{33}, 1, v_{34}, 0, 0)^T$$

$$V_4 = (0, 0, v_{41}, v_{42}, v_{43}, 0, v_{44}, 1, 0)^T$$

$$V_5 = (0, 0, v_{51}, v_{52}, v_{53}, 0, v_{54}, 0, 1)^T$$

根据原子衡算原理有:

$$\beta = Ck \begin{cases} \text{NaClO} & \text{NaCl} & [\text{O}] & \text{H}_2\text{O} & \text{NaOH} & \text{HClO} & \text{HCl} & \text{NaClO}_3 & \text{O}_2 \\ \left. \begin{array}{ccccccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} V_{11} & V_{21} & V_{31} & V_{41} & V_{51} \\ V_{12} & V_{22} & V_{32} & V_{42} & V_{52} \\ V_{13} & V_{23} & V_{33} & V_{43} & V_{53} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ V_{14} & V_{24} & V_{34} & V_{44} & V_{54} \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \end{cases}$$

解上述方程得:

$$v_{11} = -1 \quad v_{12} = 0 \quad v_{13} = -1 \quad v_{14} = 0$$

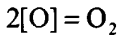
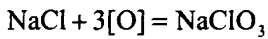
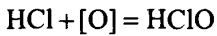
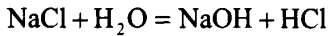
$$v_{21}=-1 \quad v_{22}=-1 \quad v_{23}=-1 \quad v_{24}=1$$

$$v_{31}=-1 \quad v_{32}=0 \quad v_{33}=0 \quad v_{34}=-1$$

$$v_{41}=3 \quad v_{42}=0 \quad v_{43}=-1 \quad v_{44}=0$$

$$v_{51}=-2 \quad v_{52}=0 \quad v_{53}=0 \quad v_{54}=0$$

于是可写出一组独立反应为:



从上述独立反应方程来看, NaClO的强氧化性主要是靠NaClO的分解出[O]而得以体现。也正因为[O]的强氧化性使得其他反应接连不断的发生。同时生成NaClO₃, O₂, HClO, NaOH, HCl等。使得水溶液始终处在一个复杂的反应体系中。随着反应时间的延长, 分解越彻底, 这些结果与马德浮等所作试验的结果相吻合^[5]。

如果选其它不同的五个组分为关键组分, 经过同样的处理, 原子矩阵或无解或得到另一组反应, 但其中仍然包含反应式NaClO=NaCl+[O]和HCl+[O]=HClO, 这说明NaClO水溶液的不稳定性主要是NaClO的分解出[O]而引起的。它的分解在整个反应体系中占优势地位^[19]。

2.3.2 反应级数的确定

从上述独立反应方程中很难确定NaClO溶液分解动力学方程。对复杂反应动力学问题, 一般先假定它是一级反应, 那么, 溶液分解动力学方程为:

$$dA = -dCA/dt = kCA$$

积分后得: $\ln CA = -kt + c$

式中 CA 为 t 时刻 NaClO 溶液的摩尔浓度(mol/L); k 为分解反应速率常数。

表2-1 不同初始浓度的次氯酸钠溶液在不同温度、不同时间的测定结果

Tab. 2-1 Detection results of sodium hypochlorite under different temperature and time

编号	25℃			30℃			35℃			40℃		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0h	1.804	1.508	1.204	1.824	1.508	1.204	1.840	1.537	1.224	1.862	1.568	1.260
20h	1.788	1.498	1.196	1.804	1.495	1.194	1.810	1.515	1.208	1.820	1.538	1.238
40h	1.776	1.489	1.191	1.786	1.485	1.186	1.786	1.496	1.197	1.790	1.515	1.223
60h	1.768	1.481	1.187	1.779	1.476	1.179	1.776	1.487	1.189	1.786	1.497	1.212

表中 1、2、3 表示同一温度下三种不同初始浓度的样品。

现对表 2-1 的数据用最小二乘法对 $\ln CA$ 与 t 作线性回归, 得到反应速率常数 $k(1/h)$, 线性回归的相关系数均大于 0.99, 这表明将复杂的 NaClO 溶液的分解反应在宏观上作一级反应的假定是正确的。

2.4 对反应活化能 E_a 的探讨

根据阿累尼乌斯积分公式: $\ln k = -E_a/R T + \ln A$ (式中 k 表示反应速率常数, E_a 表示表观活化能, T 表示绝对温度, A 表示表观频率因子), 对上述计算结果用最小二乘法将不同温度下的 $\ln k$ 与 $1/T$ 作线性回归, 得出该温度范围内 NaClO 水溶液的表观活化能 E_a , 其相关系数 r 大于 0.95, 计算结果见表 2-2。

表2-2 分解反应速率常数k与表观活化能Ea的计算结果

Tab. 2-2 Results of K and Ea

NaClO的初始浓度 (mol/L)	分解温度 (°C)	K (1/h)	Ea (KJ/mol)	lnA	近似公式
1.804~1.862	25	0.0003	59.88	16	$\ln K = -7202/T + 16$
	30	0.0004			
	35	0.0007			
	40	0.0009			
1.508~1.568	25	0.0003	51.97	12.8	$\ln K = -6251/T + 12.8$
	30	0.0004			
	35	0.0006			
	40	0.0008			
1.204~1.260	25	0.0002	59.2	15.4	$\ln K = -7120/T + 15.4$
	30	0.0003			
	35	0.0005			
	40	0.0006			

表2-2数据表明:

(1) k 和Ea都与NaClO的初始浓度有关。NaClO水溶液的不稳定性是由各组分的相互作用的程度不同决定的, 并随浓度、温度等条件的不同而对每一个反应的影响程度各不相同。于是导致该反应的宏观分解反应速度常数K和表观活化能Ea都不相同。

(2) 在各浓度范围内温度升高k均增大, 且反应速率的温度系数符合范特霍夫规则(k 随T的近似经验式 $K(t+10^{\circ}\text{C})/Kt=2\sim 4$, 但在较高浓度范围内的反应速率的温度系数大于较低浓度范围内的反应速率的温度系数)。在相同温度条件下增加NaClO浓度k值也随之增大。

(3) 在实验温度(25~40°C) 范围内NaClO水溶液在1.508~1.568mol/L 相对于浓度在1.204~1.260mol/L以及1.804~1.862mol/L 来说较稳定, 这是温度与浓度两种因素共同作用的宏观结果。

2.5 本章小结

1) NaClO 水溶液的分解主要是由 $\text{NaClO}=\text{NaCl}+[\text{O}]$ 而引起的一系列反应中的各组份相互作用的宏观结果, 其分解反应的宏观表现为准一级反应。

2) 在多组分的分解反应中, 占优势的反应会随反应条件的变化而改变, 表现为不同浓度的宏观反应速率常数 K 和表观活化能 E_a 的变化。

3) 降低温度和浓度都能使 NaClO 的分解反应速率减慢, 升高温度和浓度都可使 NaClO 的分解反应速率提高, 但温度与浓度的改变对该溶液的稳定性所产生的影响程度是不相等的。

第三章 次氯酸钠稳定性影响因素的研究

3.1 前言

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，也会自然分解放出新生态氧，这种新生态氧具有强烈的氧化特性，且产生一系列副反应。其稳定性与温度，酸碱度，金属离子及其稳定剂有着密切的关系。

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂和设备

次氯酸钠溶液，次氯酸钠为上海氯碱总厂生产有效氯 10%左右的工业品，用陶瓷过滤器过滤后备用；2mol/L 硫酸；9mol/L 硫酸；100g/L 碘化钾；5g/L 淀粉；0.1033mol/L 硫代硫酸钠、碘化钾试液、稀醋酸。原料为分析纯试剂。

3.2.2 实验方法

3.2.2.1 时间对次氯酸钠稳定性的影响实验方法

取 8 个洗干净的 150mL 输液瓶，并标上 1、2、3、4、5、6、7、8 号，向 1 到 8 号瓶中各加入 100mL 有效氯质量分数为 0.5 % 的次氯酸钠溶液，盖上盖子，放入温度为 25℃ 的恒温箱中，分别在 12h、24h、36h、48h、60h、72h、84h、96h 后分析其有效氯的剩余量。有效氯分析方法：按《消毒技术规范》2002 年版有效氯的测定检测方法进行^[4]。

3.2.2.2 温度与光对次氯酸钠的影响实验方法

采用等温加速实验，以浓度下降到 90% 时的时间确定为有效期，观察温度与光

线对消毒液含量的影响。

将消毒溶液分别置于 30℃、35℃、40℃恒温水浴中，按规定时间取样，迅速冷却至室温。

含量测定：精吸经冷却的样品液 2ml，置碘量瓶中，加水 5ml。立即加碘化钾试液 5ml。稀醋酸 2ml。用硫代硫酸钠液（0.1mol/L）滴至微黄色，加淀粉指示剂数滴，继续滴至蓝色消失。

计算：每 ml 硫代硫酸钠液（0.1mol/L）相当于 0.003545g Cl。

有效%=硫代硫酸钠（0.1mol/L）毫升数×0.1773。

3.2.2.3 酸碱度对次氯酸钠消毒液稳定性的影响实验方法

取相同质量的原液 12 份，其中 6 份不做任何处理；分别置于试管中，编号 1，2，3，4，5，6，作对比处理；剩余 6 份进行稀释处理，配成 1.5g/L 的溶液，编号 a，b，c，d，e，f。用同一原液 100ml 加一定量 9mol/L 硫酸调 pH，通过调整液体环境的酸碱度，来改变 pH 值对次氯酸钠稳定性的影响。依据《消毒技术规范》2002 年版有效氯的测定检测方法进行。

3.2.2.4 金属离子对次氯酸钠稳定性的影响实验方法

（1）钙离子影响实验

取含钙离子质量分数分别为 0、50mg/L、100mg/L 的溶液 100mL 置于大试管中，编号 1，2，3。向其中分别加入配置次氯酸钠溶液，经过 2 天、4 天、6 天、8 天和 12 天，测量其中有效氯的含量。

（2）镁离子影响实验

取含镁离子质量分数分别为 0、50mg/L、100mg/L 的溶液 100mL 置于大试管中，编号 a，b，c。向其中分别加入配置次氯酸钠溶液，经过 2 天、4 天、6 天、8 天和 12 天，测量其中有效氯的含量。

（3）铁离子影响实验

取含铁离子、亚铁离子质量分数分别为 0、10mg/L 的溶液 100mL 置于大试管

中，编号 h, i, j, k。向其中分别加入配置次氯酸钠溶液，经过 2 天、4 天、6 天、8 天和 12 天，测量其中有效氯的含量。

3.3 结果与讨论

3.3.1 时间对次氯酸钠稳定性的影响

表 3-1 为时间对次氯酸钠溶液稳定性的影响测试结果。

表3-1 时间对次氯酸钠稳定性的影响

Tab. 3-1 Time influence on sodium hypochlorite

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
贮存时间 (h)	12	24	36	48	60	72	84	96
有效氯损失 (%)	32.58	42.33	49.68	54.27	58.34	60.25	63.28	68.59

从表 3-1 看出，次氯酸钠溶液随着贮存时间的增加，有效氯的损失不断增大。这表明，次氯酸钠溶液中有效氯的损失是逐步的、连续不断的过程。延长贮存时间将会降低次氯酸钠的有效性。因此不宜过久贮存次氯酸钠溶液，必须保证其有效性。要使次氯酸钠溶液保持稳定，延长贮存期，必须添加适当的稳定剂。

因此，次氯酸钠溶液中有效氯含量随着贮存时间的延长而减少，生产和贮存次氯酸钠时要合理安排，必要时要做特殊的处理。

3.3.2 温度与光对次氯酸钠稳定性的影响

分别于 30℃、35℃、40℃ 不同时间、不同光照条件下取样，测定了温度与光对次氯酸钠稳定性的影响，结果见表 3-2 所示。

表3-2 次氯酸钠在不同温度不同时间的含量变化

Tab. 3-2 Changing of quantity under different temperature and time

30℃			35℃			40℃		
t (h)	未避光	避光	t (h)	未避光	避光	t (h)	未避光	避光
	有效氯含量/%			有效氯含量/%			有效氯含量/%	
0	100	100	0	100	100	0	100	100
48	83.29	89.25	24	86.34	90.51	12	88.76	92.78
96	67.82	78.39	48	72.64	82.04	24	77.51	85.51
144	51.87	67.68	72	58.98	73.48	36	66.26	77.08

上述数据经 lgC-t 回归求得相关系数 r 值和反应常数 K 值，见表 3-3。

表3-3 温度与反应常数K的关系

Tab. 3-3 Relationchip of temperature and reaction constant K

温度 (℃)	未避光K值 (d ⁻¹ ×10 ⁻²)	logK	r	避光K值 (d ⁻¹ ×10 ⁻²)	logK	r
30	10.90	-0.9630	-0.9953	6.51	-1.186	-0.9984
35	17.51	-0.7567	-0.9969	10.23	-0.9901	-0.9996
40	27.10	-0.5670	-0.9981	17.25	-0.7632	-0.9971

将表 3-3 数据以 logK-1/T 作直线回归，得未避光样品的 Arrhenius^[22] 方程为：

$$\log K = 11.34 - 3728.09 \times 1/T \quad r = 0.9991$$

同样得避光样品的方程为：

$$\text{Log} K = 11.85 - 3951.51 \times 1/T \quad r = 0.9969$$

根据所求得的 Arrhenius 方程，得消毒液在室温（25℃）未避光 $K_{25^\circ\text{C}}$ 为 $6.887 \times 10^{-2} (\text{d}^{-1})$ ， $T_{0.9}^{25^\circ\text{C}} = 1.53\text{d}$ ， $T_{0.9}^{25^\circ\text{C}} = 7\text{d}$ ；避光 $K_{25^\circ\text{C}}$ 为 $3.970 \times 10^{-2} (\text{d}^{-1})$ ， $T_{0.9}^{25^\circ\text{C}} = 2.65\text{d}$ ， $T_{0.9}^{25^\circ\text{C}} = 14\text{d}$ 。亦可求得各贮存温度的 K 值及贮存期 ($t_{0.9}$)，见表 3-4 所示。

表3-4 次氯酸钠在不同温度下的反应常数K值及贮存期

Tab. 3-4 Time of storing and reaction constant K under different temperature

温度 (°C)	未避光K值 ($d^{-1} \times 10^{-2}$)	$t_{0.9}$ (d)	避光K值 ($d^{-1} \times 10^{-2}$)	$t_{0.9}$ (d)
5	8.69	12.11	4.4	23.95
10	15.0	7.03	7.9	13.34
15	25.4	4.15	73.8	7.64
20	42.2	2.50	23.6	4.47
25	68.9	1.53	39.7	2.65
30	110.7	0.95	65.7	1.60
35	175.2	0.6	106.8	0.99

对表 3-4 数据分析表明:

1) 用碘量法测定次氯酸钠稳定性, 根据稳定性预测数据, 三个不同温度的 $\log C-t$ 作图, 均为一直线, 并符合一级反应, 按 Arrhenius 公式, $\log k-1/T$ 回归, 求得 $K_{25^{\circ}\text{C}}$ (未避光) 为 $6.887 \times 10^{-2} (d^{-1})$, 相关系数 r 为 0.9991; 求得 $K_{25^{\circ}\text{C}}$ (避光) 为 $3.970 \times 10^{-2} (d^{-1})$, 相关系数 r 为 0.9969。

2) 根据 $t_{0.9} = 2.303/K \times \log 100/90$ 得 $t_{0.9, 25^{\circ}\text{C}}$ (不避光为 1.53 天, 避光为 2.65 天)。说明 25°C 时, 避光保存有效期在 2.65 天左右。随着温度增加, 光线对有效氯的影响, 降解速度加快, 有效期缩短。

3) 实验表明, 次氯酸钠使用有效期 25°C 未避光 1.5 天, 避光 3 天, 10°C 未避光 7 天, 避光 14 天。因此, 消毒液应做到有计划的生产和使用, 存放在塑料桶内最好用黑布盖好或存放在棕色瓶中, 密闭避光, 在阴凉处存放。

3.3.3 pH 值对次氯酸钠稳定性的影响

表3-5为不同pH条件下对次氯酸钠消毒液稳定性的影响, 表3-9为稀释5倍后的溶液在不同酸碱条件下的有效氯含量。

表3-5 原液在不同酸碱度条件下有效氯含量

Tab. 3-5 Quantity of chlorine under different PH

序号	pH值	调pH后经过一定时间后的有效氯含量(g/L)							
		0h	0.5h	1h	2h	6h	18h	24h	72h
1	<5	3.3	-	-	-	-	-	-	-
2	5-6	8.3	8.3	8.3	8.3	8.2	8.1	7.9	7.8
3	7-7.5	9.7	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6
4	8-9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.8	9.8	9.7	9.7
5	>12	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8

表3-6 稀释5倍后的溶液在不同酸碱度条件下的有效氯含量

Tab. 3-6 Quantity of chlorine under different PH

序号	pH值	调pH后经过一定时间后的有效氯含量(g/L)							
		0h	0.5h	1h	2h	6h	18h	24h	72h
A	<5	0.28	-	-	-	-	-	-	-
B	5-6	1.49	1.40	1.42	1.41	1.32	1.11	1.00	0.85
C	7-7.5	1.53	1.49	1.51	1.48	1.49	1.44	1.44	1.41
D	8-9	1.55	1.55	1.55	1.53	1.50	1.49	1.45	1.43
E	>12	1.57	1.56	1.55	1.53	1.50	1.50	1.46	1.44

由表 3-5、表 3-6 可知，在 pH 7 以上，次氯酸钠消毒液很稳定；pH5~6 时稳定性较差；pH<5 以下时，消毒液的大部分有效氯迅速分解，使有效成分迅速降低到原来的一半以下。这是因为 NaClO 的分解为氧化还原反应所致。实验研究表明，消毒液的 pH 值在 7~7.5 范围内，消毒液比较稳定且活性较强；即使稀释 5 倍也是如此。

以上研究结果表明 pH 值对次氯酸钠消毒液有效氯的稳定性影响很大，在碱性条件下较稳定，而在酸性条件下，特别是酸度较大的情况下，次氯酸钠消毒液会迅速分解，影响其消毒效果。同时，在消毒剂使用过程中，如果消毒液 pH 值过高，消毒液虽然稳定了，但活性却降低了，甚至失去活性，因此，在使用时应注意控

制消毒剂的 pH 值。

市售的含氯消毒剂的 pH 值大部分都较高，一般在 pH 13 以上，用户在买到消毒液后，即使进行几十倍的稀释，pH 也将维持在一个较高的水平，因此应将消毒液在使用前的 pH 值调整到 7~7.5 范围内较好。

3.3.4 金属离子对次氯酸钠稳定性的影响

由次氯酸钠的分解特性可知，次氯酸钠溶液中如果存在金属离子，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，不可避免地会含有金属离子。

图 3-1、3-2 为 25 °C 的环境中不同浓度的金属钙离子和镁离子对次氯酸钠溶液稳定性的影响。

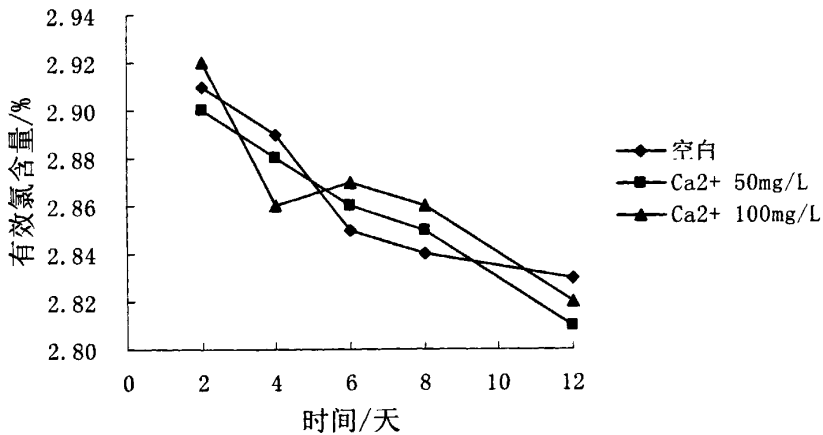


图3-1 Ca²⁺对次氯酸钠溶液稳定性的影响

Fig. 3-1 Ca²⁺ influence on stability of sodium hypochlorite

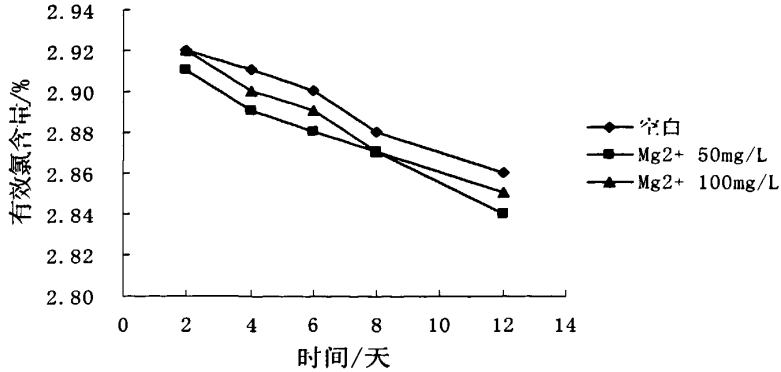


图3-2 Mg²⁺对次氯酸钠溶液稳定性的影响

Fig. 3-2 Mg²⁺ influence on stability of sodium hypochlorite

从图 3-1、3-2 可知在 25 °C 的环境中，含有不同浓度钙离子和镁离子的次氯酸钠溶液，有效氯含量均随着时间的增加而稍有所下降，这与不含钙离子和镁离子的空白次氯酸钠溶液的有效氯含量的下降趋势相同。表明 Ca²⁺、Mg²⁺离子的浓度大小对次氯酸钠的稳定性影响不大，即水的硬度对次氯酸钠溶液的稳定性基本无影响。

在实际生产中，常因各种原因造成次氯酸钠溶液中含铁。Fe³⁺、Fe²⁺对次氯酸钠溶液稳定性的影响见图 3-4 所示。

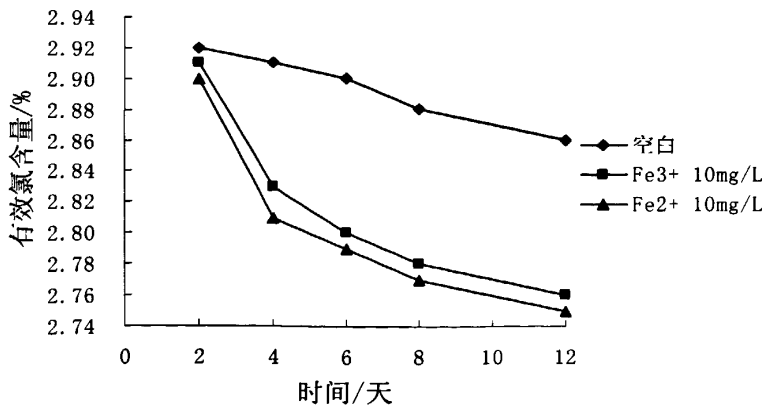


图3-3 Fe³⁺、Fe²⁺对次氯酸钠溶液稳定性的影响

Fig. 3-3 Fe³⁺、Fe²⁺ influence on stability of sodium hypochlorite

从图 3-3 可看出, 溶液中含有微量的 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} , 就可使次氯酸钠溶液中有效氯含量下降。因此, 在实际生产及储存中应尽量减少铁离子的影响, 在生产及储存次氯酸钠溶液时应使用塑料容器或塑料管道^[31]。

3.4 本章小结

本章从影响次氯酸钠溶液稳定性的主要因素: 时间、温度、PH 值、金属离子等方面进行了分析研究。找出次氯酸钠分解动力学原理, 对各个因素的影响原因及规律进行了研究和解释。研究表明:

1) 次氯酸钠溶液随着贮存时间的增加, 有效氯的损失不断增大。这表明, 次氯酸钠溶液中有效氯的损失是逐步的, 连续不断的过程。延长贮存时间将会降低次氯酸钠的有效性。

2) 消毒液使用有效期 25℃未避光 1.5 天, 避光 3 天, 10℃未避光 7 天, 避光 14 天。因此, 消毒液应做到有计划的生产和使用, 存放在塑料桶内最好用黑布盖好或存放在棕色瓶中, 密闭避光, 在阴凉处存放。

3) pH 值对次氯酸钠有效氯的稳定性影响很大, 在碱性条件下较稳定, 而在酸性条件下, 特别是酸度较大的情况下, 次氯酸钠会迅速分解。同时, 在消毒剂使用过程中, 如果消毒液 pH 值过高, 消毒液虽然稳定了, 但活性却降低了, 甚至失去活性, 因此应将消毒液在使用前的 pH 值调整到 7~7.5 范围内较好。

4) 溶液中钙离子、镁离子的存在对次氯酸钠溶液稳定性影响不大; 而铁离子、亚铁离子的存在会促进其分解。因此, 在实际生产及储存中应尽量减少铁离子的影响, 在生产及储存次氯酸钠溶液时应使用塑料容器或塑料管道。

第四章 氯化钠、氮化硼混合稳定剂对次氯酸钠稳定性的影响

4.1 前言

向次氯酸钠溶液中添加稳定剂可有效提高其稳定性^[33-34]。郭军生的研究表明^[1], 次氯酸钠溶液中的有效氯损失率随着溶液中 Fe^{3+} 含量的增加而增加, 而且在贮存初期下降较快, 后期下降趋缓。在含有 Fe^{3+} 的次氯酸钠溶液中加入硅酸钠稳定剂, 当硅酸钠的物质的量分数为 8% 时, 试样放置 15d, 有效氯损失 29.58%; 当硅酸钠的物质的量分数为 10% 时, 有效氯损失下降为 18.38%; 不添加稳定剂的对比样品的有效氯损失达 65%, 可见硅酸钠对次氯酸钠溶液确有较好的稳定作用。雍丽珠等^[35] 在有效氯质量分数为 13.4% 的次氯酸钠溶液中, 分别加入质量分数为 0.1% 的硅酸钠、焦磷酸钠、邻苯二甲酸氢钾和碳酸氢钠, 密封、避光 5d 后测得次氯酸钠的有效氯质量分数分别为 13.1%、13.0%、13.1%、13.3%; 而不加稳定剂的对比液的有效氯质量分数仅为 6.8%。邵黎歌等^[22] 在次氯酸钠溶液中加入半乳糖醇、甘露糖醇或三梨醇, 能有效地阻止重金属离子引起的分解, 提高次氯酸钠溶液的稳定性; 在次氯酸钠溶液中加入含氨基的化合物如乙酰胺、双氰胺、尿素和异氰尿等, 可使溶液具有良好的稳定性和较低的腐蚀性。刘积灵等^[17] 发现溴化物对次氯酸钠溶液具有稳定作用, 而以 $\text{KBr} + 8\text{-羟基喹啉}$ 的稳定作用最佳。可见稳定剂的加入确实可以有效地提高次氯酸钠溶液的稳定性。但是, 在选用稳定剂时也应该注意, 稳定剂的加入不应该给次氯酸钠的应用带来不便。因此, 在以次氯酸钠为反应原料时, 应该充分考虑稳定剂可能带来的影响。

氮化硼具有类似石墨的层状结构, 有白石墨之称。氮化硼为松散、润滑、易吸潮的白色粉末, 其密度 $2.27\text{g}/\text{cm}^3$, 机械强度低, 但比石墨高。有良好的电绝缘性、导热性、耐化学腐蚀性、抗氧化性和润滑性; 具有很强的中子吸收能力, 化学性质稳定, 对几乎所有的熔融金属都显化学惰性。能耐高温 2000°C , 具备便于机械加工的优良性。

本章以新型的氯化钠、氮化硼和氯化钠、氮化硼的混合物作为次氯酸钠的稳定剂, 研究了新型稳定剂的稳定效果。

4.2 实验部分

4.2.1 实验试剂和设备

主要试剂：NaCl(分析纯)、淀粉、硫代硫酸钠(分析纯)、KI(分析纯)、氯化硼(高纯)、氢氧化钠(AR)、次氯酸钠溶液。

仪器：电恒温箱、碘量瓶、5.00mL 刻度移液管、10.00 mL 移液管、滴定管、UV-2201 紫外分光光度计(日本岛津)；电热恒温水箱(江苏淮阴医疗器械厂)。

4.2.2 实验方法

4.2.2.1 氯化钠对次氯酸钠稳定性影响的实验研究

(1) 氯化钠对密闭容器中次氯酸钠稳定性的影响

取 8 个洗干净的 150mL 输液瓶，并标上 1、2、3、4、5、6、7、8 号，向 1 到 8 号瓶中各加入 100mL 有效氯质量分数为 0.5%的次氯酸钠溶液，并分别依次加入 20%的氯化钠 1mL、2mL、3mL、4mL、5mL、6mL、7mL、0mL，盖上盖子，放入温度为 55℃的恒温箱中，加热 5h、7h、9h、11h、13h、15h、17h、19h，并分析其有效氯的剩余量。

(2) 氯化钠对敞开容器中次氯酸钠稳定性的影响

取 8 个洗干净的 150 mL 输液瓶，并标上 1、2、3、4、5、6、7、8 号，向 1 到 8 号瓶中各加入 100mL 有效氯质量分数为 0.5%的次氯酸钠溶液，并分别依次加入 20%的氯化钠 1mL、2mL、3mL、4mL、5mL、6mL、7mL、0 mL，敞口放入温度为 55℃的恒温箱中，加热 1h、2h、3h、4h，并分析其有效氯的剩余量。

(3) 空白试验

取 100.00mL 未处理(未加氯化钠、未加热)的有效氯质量分数为 0.5%的次氯酸钠溶液原始样于 250 mL 的碘量瓶中，加入 20%碘化钾溶液 10mL，加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸调 pH 为 7~8，盖上盖子，加水密封，置于暗处反应 5min，立即用 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠标准溶液滴至淡黄色，加 2mL 2%的淀粉，继续用硫代硫酸钠标准溶液

滴到蓝色恰好消失，测得消耗掉的硫代硫酸钠标准溶液 $V_{空白}=8.11\text{mL}$ 。

4.2.2.2 氮化硼对次氯酸钠稳定性影响的实验研究

(1) 氮化硼溶液配制

称取氮化硼30mg，用5mol/L氢氧化钠溶液溶解并稀释至100ml。

(2) 经典恒温法试验

精密吸取次氯酸钠溶液(含次氯酸钠约2%)5.0 ml，置于5mL具塞试管中，共8份，分成A、B两组，A组为对照组，B组各加氮化硼溶液0.1ml，密闭，摇匀，于45℃恒温水浴中放置，按一定的时间间隔(0h、20h、40h、60h、80h)取出各组试样1份，立即冷却至室温，依法测定吸收度，计算次氯酸钠残存率。同法操作分别测定55℃，65℃及75℃放置不同时间次氯酸钠残存率。

4.2.2.3 氯化钠与氮化硼的混合物对次氯酸钠稳定性的影响

根据氯化钠和氮化硼对次氯酸钠稳定性影响机理的不同，前者是氯化钠的存在促使次氯酸钠的分解向反方向进行，而氮化硼则起稳定剂的作用。因此本文尝试了将二者以不同的比例进行组合，检测混合物对次氯酸钠的稳定性的影响。

(1) 氯化钠和氮化硼混合物配制

分别量取含氯化钠质量分数为20%的溶液5ml、10ml、15ml、20ml、25ml、30ml各5份；分别称取氮化硼10mg、20mg、30mg、40mg、50mg各5份，然后依次将所称取的试剂进行混合，用5mol/L的氢氧化钠溶解并稀释至100ml。分别编号1#、2#、3#、4#、5#、6#、7#、8#、9#、10#、11#、12#、13#、14#、15#、16#、17#、18#、19#、20#、21#、22#、23#、24#、25#、26#、27#、28#、29#、30#。组合如表4-1所示。

表4-1 氯化钠和氯化硼混合物编号

Tab. 4-1 Serial number of compound of sodium chloride and boron nitride

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
NaCl 体积/mL	5	5	5	5	5	10	10	10	10	10	15	15	15	15	15
氯化硼质量/mg	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
编号	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
NaCl 体积/mL	20	20	20	20	20	25	25	25	25	25	30	30	30	30	30
氯化硼质量/mg	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50

(2) 经典恒温法试验

精密吸取次氯酸钠溶液(含次氯酸钠约 2%)10.0ml, 置于 10ml 具塞试管中, 共 60 份, 分成 A、B 两组, A 组为对照组, 编号为 A1#, A2#, A3#, A4#, A5#, A6#, A7#, A8#, A9#, A10#, A11#, A12#, A13#, A14#, A15#, A16#, A17#, A18#, A19#, A20#, A21#, A22#, A23#, A24#, A25#, A26#, A27#, A28#, A29#, A30#。B 组各加已经配制好的氯化钠和氯化硼混合溶液 0.5 ml, 编号为 B1#, B2#, B3#, B4#, B5#, B6#, B7#, B8#, B9#, B10#, B11#, B12#, B13#, B14#, B15#, B16#, B17#, B18#, B19#, B20#, B21#, B22#, B23#, B24#, B25#, B26#, B27#, B28#, B29#, 30#。密闭, 摇匀, 于 45℃ 恒温水浴中放置, 按一定的时间间隔(0h、20h、40h、60h、80h)取出各组试样 1 份, 立即冷却至室温, 依法测定吸收度, 计算次氯酸钠残存率。同法操作分别测定 55℃、65℃ 及 75℃ 放置不同时间次氯酸钠残存率。

4.3 结果与讨论

4.3.1 氯化钠对次氯酸钠稳定性的影响

表 4-2、4-3 分别为 55℃ 下密闭容器和敞口容器中, 加入不同氯化钠量的次氯酸钠溶液随时间的变化所消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积。

表4-2 密闭容器中不同氯化钠加入量的次氯酸钠溶液随时间的变化所消耗的
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体积

Tab. 4-2 Volume of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ with different sodium hypochlorite in open vessel

序号	20%NaCl 含量/mL	在55℃放置不同时间后消耗的0.03mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积/mL								
		0h	5h	7h	9h	11h	13h	15h	17h	19h
1	1	8.10	7.17	7.13	7.05	6.91	6.88	6.78	6.74	6.60
2	2	8.09	6.70	6.95	6.55	6.44	6.15	5.90	5.72	5.55
3	3	8.10	7.40	7.15	7.10	6.95	6.90	6.88	6.85	6.80
4	4	8.10	6.70	6.55	6.38	6.10	6.00	5.53	5.06	4.78
5	5	8.10	7.40	7.13	7.08	6.95	6.90	6.78	6.55	6.32
6	6	8.09	7.30	7.10	7.05	6.95	6.90	6.85	6.80	6.65
7	7	8.10	7.20	7.20	7.10	7.07	6.80	6.75	6.70	6.61
8	0	8.07	7.25	7.10	7.05	6.95	6.80	6.65	6.60	6.46

表4-3 敞口容器中不同氯化钠加入量的次氯酸钠溶液随时间的变化所消耗的
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体积

Tab. 4-3 Volume of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ with different sodium hypochlorite in closed vessel

序号	20%NaCl 含量/mL	在55℃放置不同时间后消耗的0.030mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积/mL				
		0h	1h	2h	3h	4h
1	1	8.10	7.92	7.75	7.58	7.20
2	2	8.09	8.00	7.72	7.65	7.26
3	3	8.10	8.00	7.85	7.84	7.43
4	4	8.10	7.90	7.75	7.61	7.20
5	5	8.10	7.98	7.58	7.36	7.15
6	6	8.09	7.65	7.35	7.01	6.95
7	7	8.10	7.58	7.41	7.05	6.80
8	0	8.07	7.88	7.66	7.20	7.11

将表 4-2、4-3 进行换算得到不同氯化钠加入量的次氯酸钠溶液中有效氯残存率随时间的变化，见表 4-4、4-5 所示。

表4-4 密闭容器中氯化钠加入量的次氯酸钠溶液中有效氯残存率随时间的变化

Tab. 4-3 Changing of chlorine with different sodium hypochlorite in closed vessel

序号	NaCl含量/%	在55℃放置不同时间后有效氯残存率/%								
		0h	5h	7h	9h	11h	13h	15h	17h	19h
1	0.20	100.00	88.52	88.02	87.04	85.31	84.94	83.70	83.21	81.48
2	0.40	99.88	85.80	82.71	80.86	79.51	75.93	72.84	70.60	68.52
3	0.60	100.00	91.35	88.27	87.65	85.80	85.19	84.94	84.57	83.95
4	0.80	100.00	82.72	80.84	78.77	75.31	74.07	68.27	62.50	59.01
5	1.00	100.00	91.35	88.10	87.50	85.80	85.15	83.70	80.86	78.02
6	1.20	99.88	90.12	87.65	87.03	85.80	85.18	84.57	83.95	82.09
7	1.40	100.00	88.88	88.27	87.65	87.28	83.95	83.33	82.72	81.60
8	0.00	99.63	89.51	87.65	87.04	85.80	83.95	82.10	81.48	79.75

表4-5 敞口容器中氯化钠加入量的次氯酸钠溶液中有效氯残存率随时间的变化

Tab. 4-5 Changing of chlorine with different sodium hypochlorite in open vessel

序号	NaCl含量/%	在55℃放置不同时间后有效氯残存率/%				
		0h	1h	2h	3h	4h
1	0.20	100.00	97.78	95.68	93.58	88.89
2	0.40	99.88	98.76	94.44	97.65	89.63
3	0.60	100.00	98.76	96.91	93.95	91.73
4	0.80	100.00	97.53	95.67	96.79	88.89
5	1.00	100.00	98.52	93.58	90.86	88.72
6	1.20	99.88	94.44	90.74	86.54	85.80
7	1.40	100.00	93.58	91.48	87.04	83.95
8	0.00	99.63	97.28	94.57	88.89	87.78

从表 4-4、4-5 可知,无论是在密闭容器还是敞口容器中,在次氯酸钠溶液中加入 0.6% 的氯化钠时有效氯残存率相对较高,表明次氯酸钠溶液的稳定性相对较好。敞口容器中在 55℃ 下放置 4h,次氯酸钠溶液中有效氯含量仍可保持初始浓度的 91.73%;在密闭容器内放置 19h 后,有效氯含量为初始浓度的 83.95%。适量

的氯化钠对次氯酸钠溶液稳定性的作用可能是氯化钠的存在促使次氯酸钠的分解向反方向进行，具体的稳定机理还有待继续研究。

4.3.2 氮化硼对次氯酸钠溶液的影响

将两组同一温度不同放置时间次氯酸钠的残存率相加后取均值，然后对两组均值进行统计学处理，比较两组次氯酸钠溶液稳定性，结果见表 4-6。

表4-6 氮化硼对次氯酸钠溶液残存率的影响

Tab. 4-6 Boron nitride influence on residual ratio of sodium hypochlorite

组别	45℃	55℃	65℃	75℃	$\bar{X} \pm s$
A	55.73	57.34	60.44	64.12	59.37±3.75
B	96.53	96.39	96.31	96.03	96.32±0.21

由表 4-6 可见，添加适量的氮化硼 ($5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 可显著提高次氯酸钠溶液的稳定性 ($P < 0.01$)，经试验，增加氮化硼的用量，次氯酸钠的残存率略有降低。

由 $\lg C$ 对时间 t 按最小二乘法进行回归^[32]，求出各温度回归方程的斜率 (B)，并由 $K = -2.303 \times B$ 计算出次氯酸钠溶液在各温度下反应速度常数 K ，结果见表 4-7。

表4-7 次氯酸钠溶液在各温度下反应速率

Tab. 4-7 Reaction rate of sodium hypochlorite under different temperature

组别	温度	回归方程	r	$K(\text{h}^{-1})$
A	45	$\lg C = 1.9834 - 7.1265 \times 10^{-1} t$	0.9980	1.6412×10^{-2}
	55	$\lg C = 1.9446 - 10.906 \times 10^{-3} t$	0.9690	2.5117×10^{-2}
	65	$\lg C = 1.9743 - 22.242 \times 10^{-3} t$	0.9928	5.1223×10^{-2}
	75	$\lg C = 1.9497 - 26.663 \times 10^{-3} t$	0.9540	6.1406×10^{-2}
B	45	$\lg C = 2.0018 - 7.1265 \times 10^{-4} t$	0.9945	0.9984×10^{-3}
	55	$\lg C = 2.0018 - 7.9300 \times 10^{-4} t$	0.9935	1.8263×10^{-3}
	65	$\lg C = 2.0027 - 19.220 \times 10^{-4} t$	0.9905	4.4264×10^{-3}
	75	$\lg C = 2.0024 - 33.733 \times 10^{-4} t$	0.9927	7.7688×10^{-3}

根据 Arrhenius 指数规律,对两组各温度 $\lg K$ 与相应 $1/T \times 10^3$ 进行回归,分别得回归方程为: $\lg K_A = 5.6998 - 2.5290 \cdot 1/T \times 10^3$, $r = 0.9811$; $\lg K_B = 8.2320 - 3.8024 \cdot 1/T \times 10^3$, $r = 0.9962$ 。由回归方程外推至室温 25°C ,可得室温下次氯酸钠的反应速度常数 K 值及有效期($t_{0.9} = 0.1054/K$)和半衰期($t_{1/2} = 0.6933/K$)。结果见表 4-8。

表4-8 25°C 时次氯酸钠的分解动力学参数

Tab. 4-8 Chemical kinetics parameter of decomposing of sodium hypochlorite under 25°C

组别	$K (\text{h}^{-1})$	$t_{0.9}(\text{d})$	$t_{1/2}(\text{d})$
A	1.5916×10^{-3}	3	18
B	2.8565×10^{-5}	154	1011

表 4-8 的数据表明:次氯酸钠溶液(含有效氯约 2%) (即 A 组), 室温 25°C 下,有效期 $t_{0.9}$ 仅为 3 d, 半衰期 $t_{1/2}$ 为 18 d, 进一步证实次氯酸钠溶液稳定性差, 室温下极易分解。添加氯化硼作稳定剂后(即 B 组), 经恒温加速试验的数据推算, 25°C 下有效期 $t_{0.9}$ 为 154 d, 半衰期 $t_{1/2}$ 为 1011 d, 由此可见用氯化硼作稳定剂, 可大大提高次氯酸钠溶液的稳定性。

此外, 次氯酸钠杀菌能力的强弱主要与溶液中未解离的次氯酸(HOCl) 分子有关, 以上的研究表明了次氯酸钠溶液的 pH 值在 7~9 为宜。本实验加入稳定剂后溶液的 pH 值约为 11, 因次氯酸钠溶液本身没有缓冲作用, 当稀释至使用浓度范围后, pH 值可下降到 8 左右。经灭菌试验表明, 杀菌作用不受影响。

4.3.3 氯化钠与氯化硼混合物对次氯酸钠溶液的影响

在添加有氯化钠与氯化硼混合物的次氯酸钠溶液中, 当氯化硼含量一定时, 测定了两组同一温度相同放置时间次氯酸钠的残存率, 得到氯化钠含量对次氯酸钠溶液稳定性的影响, 结果见表 4-9。

表 4-9 氯化钠含量对次氯酸钠溶液残存率的影响

Tab. 4-9 Sodium chloride influence on residual ratio of sodium hypochlorite

组别 \ 残存率 (%)	编号					
	1	6	11	16	21	26
A	52.71	52.71	52.72	52.70	52.73	52.69
B	96.67	97.29	97.58	97.61	97.72	97.82

注：20h 后 45℃恒温水浴中测定

由表 4-9 可以看出随着混合物中氯化钠质量的增多,次氯酸钠的稳定性加强。但是考虑消毒液中不宜含有过多的钠离子(化学平衡原理),因此,氯化钠和氮化硼混合物中氯化钠的量一定要合适。

在添加有氮化硼的次氯酸钠溶液中,当氮化硼含量一定时,测定了两组同一温度相同放置时间次氯酸钠的残存率,得到氮化硼含量对次氯酸钠溶液稳定性的影响,结果见表 4-10。

表4-10氮化硼含量对次氯酸钠溶液残存率的影响

Tab. 4-10 Boron nitride influence on residual ratio of sodium hypochlorite

组别 \ 残存率 (%)	编号				
	6	7	8	9	10
A	52.71	52.71	52.72	52.70	52.73
B	97.29	97.16	97.28	97.31	97.30

注：20h 后 45℃恒温水浴中测定

由表 4-10 可以看出,随着混合物中氮化硼含量的增多,次氯酸钠溶液的稳定性变化不大。因此在次氯酸钠溶液中添加氯化钠和氮化硼混合物时,氮化硼的含量不宜过多,以免造成浪费或者增加溶液中杂质含量的增多,氮化硼的添加量以 $5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为宜。

在添加有氯化钠与氮化硼混合物的次氯酸钠溶液中,测定两组同一温度不同放置时间次氯酸钠的残存率,得到时间对含有氯化钠与氮化硼混合物的次氯酸钠溶液稳定性的影响,结果见表 4-11。

表4-11 时间对添加有氯化钠与氮化硼混合物的次氯酸钠溶液残存率的影响

Tab. 4-11 Time influence on residual ratio of sodium hypochlorite with mixture of sodium chloride & boron nitride

组别 \ 编号 残存率(%)	编号				
	6	6	6	6	6
时间/h	0	20	40	60	80
A	100	52.71	45.68	38.27	30.26
B	100	97.16	96.69	96.34	95.59

注：45℃恒温水浴中

在添加有氯化钠与氮化硼混合物的次氯酸钠溶液中，不同温度相同放置时间次氯酸钠的残存率，得到温度对含有氯化钠与氮化硼混合物的次氯酸钠溶液稳定性的影响，结果见表 4-12。

表4-12 温度对添加有氯化钠与氮化硼混合物的次氯酸钠溶液残存率的影响

Tab. 4-12 temperature influence on residual ratio of sodium hypochlorite with mixture of sodium chloride & boron nitride

组别 \ 编号 残存率(%)	编号			
	6	6	6	6
温度/℃	45	55	65	75
A	52.71	50.34	45.57	35.73
B	97.16	97.02	96.69	96.55

注：放置时间 20h

由表 4-11、4-12 可以看出加入氯化钠和氮化硼的混合物后，次氯酸钠溶液的稳定性均得到增强。因此，氯化钠和氮化硼合适的比例组合对于提高次氯酸钠溶液的稳定性将起到重要的作用。

由 $\lg C$ 对时间 t 按最小二乘法进行回归，求出各温度回归方程的斜率(B)，并由 $K = -2.303 \times B$ 计算出各温度的反应速度常数 K 。根据 Arrhenius 指数规律，对两组各温度 $\lg K$ 与相应 $1/T \times 10^3$ 进行回归，分别得回归方程为： $\lg K_a = 5.6998 - 2.5290 / T \times 10^3$ ， $r = 0.9811$ ； $\lg K_b = 8.2320 - 3.8024 / T \times 10^3$ ， $r = 0.9962$ 。由回归方程外推

至室温 25℃，可得室温 K 值及有效期($t_{0.9}=0.1054/K$)和半衰期($t_{1/2}=0.6933/K$)。结果见表 4-13。

表4-13 25℃时添加有氯化钠与氮化硼混合物的次氯酸钠的分解动力学参数

Tab. 4-13 Chemical kinetics parameter of sodium hychlorite with mixture of sodium chloride and boron nitride under 25℃

组别	K (h ⁻¹)	t _{0.9} (d)	t _{1/2} (d)
A	1.5916×10 ⁻³	3	18
B	2.2180×10 ⁻⁵	198	1302

由表 4-13 可知，用氯化钠和氮化硼混合物作稳定剂，经恒温加速试验的数据推算，25℃下有效期 t_{0.9}为 198 d，半衰期 t_{1/2}为 1302 d，由此可见用氯化钠和氮化硼混合物作稳定剂，可大大提高次氯酸钠溶液的稳定性，延长溶液的保存时间。且二者的混合加入优于单独加入。

4.4 本章小结

本章研究了氯化钠、氮化硼和氯化钠与氮化硼的混合物对次氯酸钠溶液稳定性的影响。研究表明：

1) 在次氯酸钠溶液中加入 0.6 %的氯化钠，敞口容器中在 55℃下放置 4 h，次氯酸钠溶液中有效氯含量仍可保持初始浓度的 91.73 %；在密闭容器内放置 19h 后，有效氯含量为初始浓度的 83.95%。

2) 在次氯酸钠溶液中加入氮化硼(5mg·L⁻¹)，次氯酸钠溶液在 25℃下有效期从 3 天增加到 154 天，半衰期从 18 天增加到 1011 天。

3) 在次氯酸钠溶液中加入一定配比的氯化钠和氮化硼(2g·L⁻¹: 5mg·L⁻¹)混合物，可使次氯酸钠溶液在 25℃下有效期增加到 198 天，半衰期增加到 1302 天。

4) 采用氯化钠和氮化硼混合物作稳定剂，可大大提高次氯酸钠溶液的稳定性，延长溶液的保存时间，且二者的混合加入优于单独加入。由于次氯酸钠溶液呈强碱性，一般物质在其中的溶解度很小，而氯化钠和氮化硼混合物与次氯酸钠

溶液混合能形成均匀的溶液，该方法操作简单、成本低廉，具有一定的应用价值。

5) 氯化钠和氮化硼混合物对次氯酸钠溶液稳定性的影响机理：一方面是氯化钠的存在促使次氯酸钠的分解向反方向进行，另一方面氮化硼对次氯酸钠溶液则起到稳定剂的作用。

结 论

1) 次氯酸钠溶液随着贮存时间的增加,有效氯的损失不断增大。这表明,次氯酸钠溶液中有效氯的损失是逐步的,连续不断的过程。延长贮存时间将会降低次氯酸钠的有效性。

2) 消毒液使用有效期 25℃未避光 1.5 天,避光 3 天,10℃未避光 7 天,避光 14 天。因此,消毒液应做到有计划的生产和使用,存放在塑料桶内最好用黑布盖好或存放在棕色瓶中,密闭避光,在阴凉处存放。

3) pH 值对次氯酸钠有效氯的稳定性影响很大,在碱性条件下较稳定,而在酸性条件下,特别是酸度较大的情况下,次氯酸钠会迅速分解。同时,在消毒剂使用过程中,如果消毒液 pH 值过高,消毒液虽然稳定了,但活性却降低了,甚至失去活性,因此应将消毒液在使用前的 pH 值调整到 7~7.5 范围内较好。

4) 溶液中钙离子、镁离子的存在对次氯酸钠溶液稳定性影响不大;而铁离子、亚铁离子的存在会促进其分解。因此,在实际生产及储存中应尽量减少铁离子的影响,在生产及储存次氯酸钠溶液时应使用塑料容器或塑料管道。

5) 在次氯酸钠溶液中加入 0.6 %的氯化钠,敞口容器中在 55℃下放置 4 h,次氯酸钠溶液中有效氯含量仍可保持初始浓度的 91.73 %;在密闭容器内放置 19h 后,有效氯含量为初始浓度的 83.95%。

6) 在次氯酸钠溶液中加入氮化硼($5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),次氯酸钠溶液在 25℃下有效期从 3 天增加到 154 天,半衰期从 18 天增加到 1011 天。

7) 在次氯酸钠溶液中加入一定配比的氯化钠和氮化硼($2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: $5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)混合物,可使次氯酸钠溶液在 25℃下有效期增加到 198 天,半衰期增加到 1302 天。

8) 采用氯化钠和氮化硼混合物作稳定剂,可大大提高次氯酸钠溶液的稳定性,延长溶液的保存时间,且二者的混合加入优于单独加入。由于次氯酸钠溶液呈强碱性,一般物质在其中的溶解度很小,而氯化钠和氮化硼混合物与次氯酸钠溶液混合能形成均匀的溶液,该方法操作简单、成本低廉,具有一定的应用价值。

9) 氯化钠和氮化硼混合物对次氯酸钠溶液稳定性的影响机理：一方面是氯化钠的存在促使次氯酸钠的分解向反方向进行，另一方面氮化硼对次氯酸钠溶液则起到稳定剂的作用。

10) 进一步深入对次氯酸钠稳定性影响因素的研究，对于次氯酸钠的推广和应用有重大意义。

参考文献

- [1] 郭军生.提高次氯酸钠溶液稳定性.山西化工[J],2002,22(2):53-54.
- [2] Kirk-othmer. Encyclopedia of chemical technology:Vol.3[M].3rd ed. New York:John Wiley & Sons Inc ,1976.941-942.
- [3] LucaDSJ, CanteM, LucaDMA.Ferrate (II) traditional ecoagulants in the treatment of combined industrial wastes, Wat.sci.Tech. [J], 1992, 26(9-11):2077-2080.
- [4] 中华人民共和国卫生部. 消毒技术规范[Z]. 2002 年版.207 页.
- [5] 马德浮. 次氯酸钠溶液分解动力学的研究,上海工程技术大学学报[J], 2002,16(1)8-10.
- [6] Y.Tsuda, 5.Nakajima.Chem.Lett.1978, 1397-1402.
- [7] 季莫费耶夫 A.Ф..电解法氯碱生产的安全技术[M].北京:化学工业出版社, 1983.
- [8] 曾星延.次氯酸钠生产工艺的改进与体会. 中国氯碱[J], 2002(10):28.
- [9] 苗绵会,史海军,周立乔. 次氯酸钠生产工艺的改造.氯碱工业[J], 2006 (3) : 27.
- [10] Lichts,Naschitzv,LiuB,etal Chemical synthesis of battery grade superiornbariumand potassium Fe(III) ferrate compounds.Jpower Sources[J],2001,99(1-2):7-14.
- [11] 杨卫国.次氯酸钠水溶液的的稳定技术.中国氯碱[J], 2002,11(11):20-21.
- [12] Lichts,WangB,GhoshS,Energeticiron chemistry:the superiron battery.Science[J],1999,285:1039.
- [13] 冒国光,戴敏,曾照宏.紫外分光光度法测定次氯酸钠溶液有效氯含量的试验观察.中国消毒学杂志[J].1997,14(1) : 50.
- [14] 庞貽慧,鲁纯素编著.药物稳定性预测方法.第 1 版[M].北京:人民卫生出版社, 1984 : 35.
- [15] 王世岭,孔繁凤,常东.β-环糊精对次氯酸钠溶液稳定性影响的研究.中国消毒学杂志 [J].1990,7(1) : 27.
- [16] Rosen.Milton J,Zhen-HuoZhu.The Stabily of sodium hypochlority in the presence of surfactants.Am.Oil Chem.Soc[J].1992,69:667-671.
- [17] 刘积灵,董薇,张玉坤.次氯酸钠水溶液稳定性的研究及应用.中国氯碱[J],2004,6(11):62-65.
- [18] 中华人民共和国化工行业标准, HG/T 2498-93
- [19] Lichts,WangB,GhoshS,etal.Insoluble Fe(VI) compounds:effects on the superiron

- battery. *Electrochemistry Communications* [J], 1999, (1):522-526.
- [20] DeLucas J, Idle CN, Chao AC. Quality improvement of Biosolis by Ferrate(VI) Oxidation of offensive odour Compounds, *Wat. sci. Tech.* [J], 1996, 33(3):119-130.
- [21] 李书健, 李白钊, 李克维等. 医用消毒实用技术 [M]. 第 1 版. 中国医药科技出版社, 1997. 45-46.
- [22] 邵黎歌, 陈卿. 次氯酸钠的分解及提高其稳定性的途径. *氯碱工业* [J], 1997, 25 (4) : 21-24.
- [23] Tannaka H, Senju R. *Kobunshi Ronbunshu*, 1976, (33):309
- [24] 于遵宏. 化工过程开发 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2001.
- [25] Stahi GE. *Opusculum Chymico-Physico-Medicum* [M] *Harae-Magdeburgiae*, 1715:742.
- [26] 袁谓康, 朱开宏. 化学反应工程分析 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 1995.
- [27] 田英, 周娣先, 刘四春. AEO 对碘过氧化氢和戊二醛的稳定性研究. *日用化学工业* [J], 1996, (5):17.
- [28] 冒国光, 戴敏, 曾照宏. 紫外分光光度法测定次氯酸钠溶液有效氯含量的试验观察. *中国消毒学杂志* [J], 1997, 14(1):50.
- [29] 中国人民解放军药品制剂规范 [M]. 北京: 人民军医出版社, 1985, 42-43.
- [30] William SM, James RC, Michael DJ. Removal of Radionuclides in waste waters Utilizing Potassium Ferrate(VI) *Water Environment Research* [J] 1995, 67(6):1007-1008.
- [31] 分析化学手册: 化学分析 (第 2 版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [32] 赵国玺编著. 表面活性剂物理化学 (第 1 版) [M]. 北京: 北京大学出版社, 1984. 40-43, 270-286.
- [33] 苏瑜, 罗鑫龙, 马德浮等. 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, 716
- [34] 张春逢, 解昕, 潘明. 次氯酸钠水溶液稳定剂的研究. *齐鲁石油化工* [J], 1998, 26 (1) : 22 - 23.
- [35] 雍丽珠, 孙秀武, 吴宗华. 高浓度次氯酸钠水溶液的制备及其稳定性能的探讨. *中国氯碱* [J], 2004 (1) : 13-15.

致 谢

本研究是在导师李红副教授的精心指导下完成的，李红老师严谨求实的治学作风，渊博的知识，诲人不倦的师德和忘我工作的精神给我以无形的鞭策，将是我终身的学习楷模，在此致以衷心的感谢！

在实验过程中，得到佛山科学技术学院化学与化工系李艳莉教授、赖兴华教授的鼎力支持和热情帮助，在此谨向他们表示衷心的感谢！

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

次氯酸钠溶液的分解特性及新型稳定剂的研究

作者：[黄耀威](#)

学位授予单位：[广东工业大学](#)

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