

Preparation and Application of Chlorine Dioxide

二氧化氯制备与应用

王双飞 黄丽婕 编著



中国轻工业出版社

二氧化氯制备与应用

王双飞 黄丽婕 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

二氧化氯制备与应用/王双飞, 黄丽婕编著. —北京:
中国轻工业出版社, 2010.9

ISBN 978-7-5019-7672-0

I. ①二… II. ①王…②黄… III. ①氧化氯-制备
②氧化氯-应用 IV. ①O613.42

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 128436 号

责任编辑: 林 媛 责任终审: 滕炎福 封面设计: 锋尚设计
版式设计: 王培燕 责任校对: 李 靖 责任监印: 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 三河市世纪兴源印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2010 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 14.25

字 数: 383 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-7672-0 定价: 40.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

100327K4X101ZBW

前 言

早在 1811 年英国化学家 Humphry Davy 就发现了二氧化氯。但是，二氧化氯大量生产还是 20 世纪中叶以后，特别是最近十几年，发展尤为快速。随着人类对生活质量和环境保护的认识，二氧化氯逐渐得到重视，应用范围也越来越广泛。国内外已将其应用于纸浆、纤维漂白；饮用水、医院污水、工业循环冷却水处理；工业三废处理；石油开采；禽、畜生产；水产养殖；植物、果蔬、肉制品、水产品保鲜；室内卫生、食品制造的消毒、灭菌；卫生防疫消毒；油脂脱色及面粉和大米加工中的漂白和杀菌。可以说二氧化氯已被广泛应用于现代生活的方方面面。世界卫生组织已将其列为 A1 级、广谱、安全的消毒剂。在北美、西欧和日本的造纸和织物生产中几乎全部采用二氧化氯漂白。

迫于环保、市场需要以及公众压力，许多国家先后公布了纸厂废水排放污染负荷极限，特别规定了可吸附有机卤化物（AOX）允许排放标准。美国环保局规定现有纸浆厂的 AOX 排放量不超过 0.623kg/t 浆，新建纸浆厂不超过 0.276kg/t 浆。随着我国经济的发展，国家对环保的要求也越来越严格，环保工作已经成为关系到制浆造纸工业生存和发展的重大问题。因此，必须发展无污染或低污染的无元素氯或全无氯漂白技术来降低漂白废水中的有机氯化物含量，减少废水的污染负荷。作为漂白剂，二氧化氯能彻底去色素和杂质，效果极佳。漂白后的纸浆白度高，强度高，不返黄，黏度下降少，不透明性好，尘埃点易脱色，纸浆得率高，纸浆漂白液中不含致癌的有机氯化物。迄今为止，还未发现有其他漂白剂可与之媲美。二氧化氯已成为化学纸浆漂白的主流漂白剂。目前全球有 90% 以上的化学浆是用二氧化氯漂白的。

国外对二氧化氯研制开发较早且很活跃，工艺方法不断改进，产量逐年增加，实际应用范围日益扩大，仅美国有关二氧化氯制备的专利就有几百个。我国对二氧化氯的研究起步较晚，但近十年来，有关二氧化氯制备的专利及文章迅速增加，近两年相继有国产二氧化氯制备系统投入运行的成功案例。国内外学术刊物发表的二氧化氯制备和应用方法越来越多，但目前还未有全面系统的二氧化氯制备和应用方面的专著。编著者参考了近十几年来国内外的相关书籍、期刊、专利信息等，并结合自己在教学实践和科研工作中的体会编著了这本书，系统地总结二氧化氯的制备和应用方法及近些年国内外二氧化氯研究开发的新动态。期望通过这本书，能使对二氧化氯感兴趣的有关专业学生、教师以及从事有关工作的应用科技工作者和其他读者得到有用的二氧化氯的知识，拓宽和深化对二氧化氯的认识，进而起到扩大视野、参考和应用的作用。

本书比较全面地涵盖了目前二氧化氯的制备与应用技术，分章节系统地介绍和阐述了二氧化氯的物理化学性质、制备方法、应用领域、研究开发动态等方面的基本理论和实践应用。本书共分为四章：第一章 二氧化氯的性质；第二章 二氧化氯的制备方法；第三章 二氧化氯的应用；第四章 二氧化氯研究开发动态。第一章介绍了二氧化氯的物理性质和化学性质，其中包括它的消毒特性及对人体的影响。第二章介绍了制备二氧化氯的方法以及稳定性二氧化氯的制备方法，包括氯酸钠法、亚氯酸钠法、电解法，尤其详细介绍了以氯离子、甲醇、过氧化氢为还原剂的成熟的氯酸钠法。第三章介绍了二氧化氯在制浆造纸工业、日用化工、水处理、食品工业、废水处理、医药行业、石油开采等方面的应用，尤其详细介绍了无元素氯二氧化氯漂白

的特点及其漂白过程中对纸浆木素、糖类、纤维的影响。第四章引用了许多国内外较新的研究成果，介绍了二氧化氯制备方法、工艺、设备、稳定性二氧化氯产品、应用方面的最新动态。

本书在编著过程中得到有关各方的热情支持和帮助，特别是广西大学轻工与食品工程学院的覃程荣博士，他卓有成效的研究工作成为本书的一大亮点；王洪涛、姜勇、姜文君、许婷、申晓燕、张幡、蒙雪媚、廖燕、夏南南、李盼盼等参加了本书部分篇章内容的编写工作；广西博世科环保科技有限公司的周茂贤、苏德华、徐翠声、农光再、农斌、谢林、詹磊、李许生、兰云飞、杨阳等为本书提供了相关的产品技术资料。感谢所有参与本书编写和曾给予支持和帮助的朋友们，本书凝结了你们的心血和劳动，使得本书能顺利出版，在此一并致以衷心的感谢！同时还要感谢书中所列参考文献的作者，以及由于疏漏等原因未列出的文献作者。

本书的编写，内容的取舍和安排未必完全恰当，不足之处必然存在。同时由于编著者学识水平有限，时间又比较匆促，错误疏漏之处在所难免，深望同行专家及读者给予批评指正。

编著者

**2010年6月20日于广西大学
轻工与食品工程学院**

目 录

第一章 二氧化氯的性质	1
1.1 二氧化氯的物理性质	1
1.2 二氧化氯的分子结构	2
1.3 二氧化氯的蒸汽压、密度	2
1.3.1 二氧化氯的蒸汽压、密度	2
1.3.2 二氧化氯在水、醋酸和硫酸溶液中的密度	2
1.4 二氧化氯的化学性质	3
1.4.1 二氧化氯的分解反应	3
1.4.2 二氧化氯的氧化性	4
1.4.3 二氧化氯消毒特性	15
1.4.4 二氧化氯对人体的影响	16
第二章 二氧化氯的制备方法	19
2.1 二氧化氯制备方法概述	19
2.1.1 二氧化氯制备发展过程	19
2.1.2 二氧化氯制备方法概述	20
2.1.3 二氧化氯制备方法的比较	23
2.1.4 制备二氧化氯反应机理	25
2.2 二氧化硫为还原剂的氯酸盐法	26
2.2.1 马蒂逊法 (Mathieson)	26
2.2.2 R1 法	27
2.3 氯离子为还原剂的氯酸盐法	28
2.3.1 食盐法	28
2.3.2 盐酸法	31
2.4 甲醇为还原剂的氯酸盐法	35
2.4.1 索尔维 (Solvay) 法	35
2.4.2 R8 法	36
2.4.3 R9 法和 R10 法	43
2.4.4 SVP-SCW	44
2.4.5 其他甲醇法	44
2.5 过氧化氢为还原剂的氯酸盐法	44
2.5.1 R11 法	45
2.5.2 R12 法和 R13 法	49
2.5.3 SVP-HP 法系列	49
2.6 其他还原氯酸钠法	50
2.6.1 草酸还原法	51
2.6.2 HJL 法	51

2.6.3	淀粉还原法	51
2.6.4	纤维素还原法	52
2.6.5	甲酸还原法	52
2.6.6	尿素还原法	53
2.6.7	黄铁矿还原法	53
2.6.8	硫磺还原法	53
2.6.9	闪锌矿还原氯酸盐	54
2.6.10	硫铁矿还原法	54
2.7	亚氯酸钠法	54
2.7.1	亚氯酸钠法制备 ClO_2 分类	54
2.7.2	亚氯酸钠制备 ClO_2 方法	55
2.7.3	氯氧化法	56
2.7.4	酸化法	60
2.7.5	次氯酸氧化法	63
2.7.6	过硫酸盐氧化法	63
2.7.7	反歧化法	63
2.7.8	阳极电解亚氯酸钠法	64
2.8	电解法	65
2.8.1	氯化钠电解法（直接法）	65
2.8.2	直接电解氯酸钠法	67
2.8.3	氯化钾电解制备二氧化氯	68
2.8.4	电解催化法	68
2.9	其他方法制备二氧化氯	69
2.9.1	FP 法（负压曝气法）	69
2.9.2	氯酸钾+硫酸联氨法（J·Z 法）	70
2.9.3	气流中制备二氧化氯的方法	70
2.9.4	紫外线照射法	71
2.10	稳定性二氧化氯	71
2.10.1	稳定性二氧化氯溶液的制备	72
2.10.2	稳定性二氧化氯固体的制备	74
2.10.3	稳定性二氧化氯制备类型	74
2.10.4	二氧化氯的稳定剂和活化	76
2.10.5	非水溶液法制备稳定性二氧化氯新工艺	78
第三章	二氧化氯的应用	80
3.1	二氧化氯和稳定性二氧化氯的应用概况	80
3.1.1	用于饮用水和工业水处理	80
3.1.2	用于造纸工业	81
3.1.3	用于医疗行业	81
3.1.4	用于食品工业	81
3.1.5	用于日用化工行业	81
3.1.6	用于废水处理	81
3.1.7	用于其他方面	82
3.2	二氧化氯在制浆造纸工业中的应用	82

3.2.1	低污染漂白技术的发展	82
3.2.2	木素在二氧化氯漂白过程中的变化	89
3.2.3	硫酸盐竹浆 ECF 和 TCF 漂白过程中木素结构的变化	93
3.2.4	糖类在硫酸盐竹浆二氧化氯漂白过程中的变化	100
3.2.5	纸浆纤维形态在蔗渣浆和竹浆 ECF 和 TCF 漂白过程中的变化	101
3.2.6	DQP 和 CEH 漂白的比较	106
3.2.7	添加助剂的二氧化氯漂白	108
3.2.8	二氧化氯在制浆造纸工业中的应用概况	108
3.2.9	二氧化氯在制浆造纸中的应用举例	110
3.3	二氧化氯在日用化工中的应用	113
3.3.1	二氧化氯在日用化工中的开发和应用	113
3.3.2	二氧化氯在牙膏中的应用	115
3.4	二氧化氯在水处理中的应用	116
3.4.1	二氧化氯在饮用水处理中的应用	116
3.4.2	二氧化氯在循环水中的应用现状	119
3.5	二氧化氯在食品工业中的应用	121
3.5.1	稳定性二氧化氯在食品工业中的应用	121
3.5.2	稳定性二氧化氯在啤酒厂的应用	122
3.5.3	二氧化氯在乳制品加工中的应用	123
3.5.4	二氧化氯应用于制作即食腐竹	124
3.5.5	二氧化氯用于食用菌护色保鲜剂	125
3.5.6	二氧化氯用于面粉增白强筋剂	125
3.6	二氧化氯在废水处理中的应用	126
3.6.1	二氧化氯在治理污染保护环境中的应用价值	126
3.6.2	二氧化氯用于医院污水的处理及工艺改造	128
3.6.3	二氧化氯催化氧化处理难降解废水技术	128
3.6.4	二氧化氯空气氧化法在高浓度甲醇废水处理中的应用	130
3.6.5	二氧化氯在含氰电镀废水处理中的应用	130
3.7	二氧化氯在医药行业中的应用	131
3.7.1	二氧化氯在医疗上的应用	131
3.7.2	二氧化氯在口腔科的应用	132
3.7.3	二氧化氯作为蚕药的应用	135
3.8	二氧化氯在石油开采中的应用	135
3.9	二氧化氯在微生物发酵中的应用	138
第四章	二氧化氯研究开发动态	140
4.1	二氧化氯的制备与应用现状	140
4.2	二氧化氯制备技术发展方向	141
4.3	二氧化氯制备技术研究开发动态	142
4.3.1	二氧化氯制备方法新动态	142
4.3.2	二氧化氯制备工艺新动态	152
4.3.3	二氧化氯制备设备新动态	161
4.4	稳定性二氧化氯产品研究开发动态	177
4.4.1	稳定性二氧化氯溶液研究新动态	177

4.4.2	固体二氧化氯产品新动态	179
4.5	二氧化氯的应用新动态	185
4.5.1	二氧化氯超纳米空气消毒技术	185
4.5.2	二氧化氯在水产养殖中的应用	187
4.5.3	二氧化氯消毒剂预防禽畜疫病	188
4.5.4	二氧化氯用于微创加工的生产保存	190
4.5.5	二氧化氯用于植物保鲜	195
4.5.6	二氧化氯在水处理中的应用	195
4.5.7	二氧化氯作为眼用组合物中的防腐剂	201
4.5.8	二氧化氯应用于防治植物重茬病害	203
4.5.9	二氧化氯应用于防治水稻病害	204
4.5.10	二氧化氯法去除发动机台架试验排放物中 NO_x 的方法	204
参考文献		206

第一章 二氧化氯的性质

1.1 二氧化氯的物理性质

二氧化氯是由英国化学家 Humphry Davy^[1]于 1811 年首先发现的。他在实验室以盐酸与氯酸钾反应获得了一种黄绿色气体，经鉴别得知这是二氧化氯和氯气的混合气体。

二氧化氯的英文名为 Chlorine Dioxide，化学分子式为 ClO_2 。 ClO_2 相对分子质量 67.453，熔点 -59.5°C ，沸点 $9.9\sim 11^\circ\text{C}$ ，密度 $1.642\text{g}/\text{cm}^3$ (0°C ，液态)，比热容为 $29.2\text{kJ}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})$ ，在沸点蒸发热为 $27279.68\text{kJ}/\text{mol}$ ，生成热为 $104.6\text{kJ}/\text{mol}$ ，汽化热 $27.28\text{kJ}/\text{mol}$ ，溶解热 $27.61\text{kJ}/\text{mol}$ 。 0°C 时的蒸气压为 $6.53\times 10^4\text{Pa}$ 。 ClO_2 是氯氧化家族的一个成员，是一种水溶性氧化剂。这一家族的成员列于表 1-1。

表 1-1

氯的有关种类^[2]

氧化态	氧化数	化合物	名 称	氧化态	氧化数	化合物	名 称
氯(-1)	-1	HCl, Cl^-	盐酸, 氯离子	氯(3)	+3	$\text{HClO}_2, \text{ClO}_2^-$	亚氯酸, 亚氯酸根离子
氯(0)	0	Cl_2	氯气	氯(4)	+4	ClO_2	二氧化氯
氯(1)	+1	$\text{HOCl}, \text{OCl}^-$	次氯酸, 次氯酸根离子	氯(5)	+5	$\text{HClO}_3, \text{ClO}_3^-$	氯酸, 氯酸根离子

ClO_2 常温下为带浅绿色的黄色有毒气体，当浓度增大时颜色由黄色变为橘红色，液态时呈红棕色，固态为黄色。 ClO_2 蒸气在外观和味道与氯气很相似，有与氯气类似的刺激性臭味。气体密度为空气的 2.4 倍。在冷却并超过 -40°C 时， ClO_2 变为深红色（或红褐色）液体；温度低于 -59°C 时为橙黄色固体；在低温条件下 ClO_2 有各种水合物，包括有 $\text{ClO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{ClO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ClO}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

二氧化氯易溶于水，在 4°C 、 $1.01\times 10^5\text{Pa}$ （一个标准大气压）时 1 体积的水可溶解 20 体积的二氧化氯，溶解度是氯气的 5 倍。在 20°C 、 $1.01\times 10^5\text{Pa}$ （一个标准大气压）时，它在水中的溶解度为 $8.3\text{g}/\text{L}$ ，pH 中性条件下的离解常数为 1.2×10^{-7} ，即基本保持在不离解的状态^[3]。二氧化氯饱和溶液的质量分数为 5.7%。与氯气不同，二氧化氯在水中不发生水解，也不聚合，不与水发生化学反应，pH 为 2~9 范围内在水中以一种纯粹的溶解性气体存在。二氧化氯的挥发性较强，稍一曝气即从溶液中逸出，其液态和气态极不稳定，与空气混合的体积比大于 10% 时或水溶液含量大于 30% 时，受到强光或强烈振动时可能发生爆炸。工业上经常使用空气和惰性气体冲淡二氧化氯，使其含量小于 8%~10%。二氧化氯易溶于水，溶于碱溶液、硫酸。它溶于水时易挥发，遇热则分解成次氯酸、氯气、氧气，受光也易分解。二氧化氯在微酸化条件下可抑制它的歧化，从而加强其稳定性。二氧化氯溶液于避光条件下才能稳定，须置于阴凉处，严格密封。因此，二氧化氯通常是现用现制。但二氧化氯溶液浓度在 $10\text{g}/\text{L}$ 以下时，基本没有爆炸危险。一般水厂所用二氧化氯溶液很少超过 4L，加注量基本为 $0.1\sim 5\text{mg}/\text{L}$ 。若在溶液中加入稳定剂，可以确保其在贮运时的安全。

为解决二氧化氯的贮运问题，人们开发出了稳定性二氧化氯。液体稳定性二氧化氯为透明至微黄色水溶液，在-5~95℃下性质稳定（能贮存二年），便于运输，它的有效二氧化氯含量一般在2%（质量分数）以上。固体稳定性二氧化氯易溶于水，其中含二氧化氯2%~5%（质量分数），使用简单、携带方便。有关稳定性二氧化氯的介绍见第二章。

1.2 二氧化氯的分子结构

不论价键理论还是分子轨道理论，都给出了ClO₂的电子对排布是平面三角形^[4]。氯原子采取sp²杂化，孤电子对占据一个杂化轨道，分子的形状为A形，O—Cl—O键角为(117.70±1.7)°，在分子中还存在一个离域π键垂直于分子平面，Cl—O键长为0.147nm [见图1-1 (a)]，具有明显的双键特征，虽然是奇电子（有顺磁性），但没有明显的二聚倾向，几乎全部以单体自由基的形式存在。如果ClO₂得到1mol电子将变为ClO₂⁻离子，此时氯原子采取sp³杂化，两个孤电子对占据2个杂化轨道，ClO₂⁻离子中O—Cl—O键角为110.5°，Cl—O键长为0.156nm [见图1-1 (b)]。在分子中还存在一个离域的π键垂直于分子平面（见图1-2）。

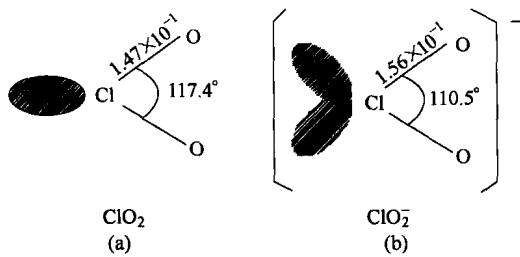


图 1-1 ClO₂ 和 ClO₂⁻ 的结构

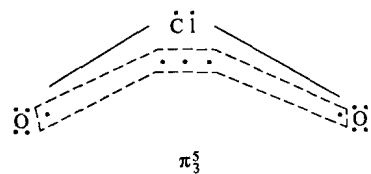


图 1-2 离域π键结构

1.3 二氧化氯的蒸汽压、密度

1.3.1 二氧化氯的蒸汽压、密度

二氧化氯的蒸汽压、密度^[5]见表1-2，表1-3。

表 1-2 二氧化氯蒸汽压

温度/K	蒸汽压/Pa	温度/K	蒸汽压/Pa	温度/K	蒸汽压/Pa
206	933.31	255	26799	282	93331
223	3199.9	273	65317	284	101325
243.5	11733	278.3	81065	284.2	102520

表 1-3 二氧化氯密度

温度/℃	密度/(g/cm ³)	温度/℃	密度/(g/cm ³)
-60(熔化)	1.973	-17	1.735
-30	1.907	+5	1.635
-21	1.788		

1.3.2 二氧化氯在水、醋酸和硫酸溶液中的密度

二氧化氯可溶于水、醋酸、硫酸溶液中。二氧化氯在水、醋酸和硫酸溶液中的密度^[5]见表

1-4、表 1-5、表 1-6。

表 1-4 二氧化氯水溶液密度							
10℃		20℃		35℃		45℃	
浓度/(g/L)	密度/(g/cm ³)	浓度/(g/L)	密度/(g/cm ³)	浓度/(g/L)	密度/(g/cm ³)	浓度/(g/L)	密度/(g/cm ³)
6.59	1.0027	4.94	1.0007	7.93	0.9982	4.78	0.9931
13.25	1.0058	13.48	1.0047	7.99	0.9983	—	—
18.00	1.0080	—	—	9.60	0.9992	—	—
26.05	1.0116	—	—	—	—	—	—

表 1-5 二氧化氯在醋酸中的密度 (20℃)							
10.0% HAc		24.8% HAc		49.6% HAc		76.5% HAc	
浓度/(g/L)	密度/(g/cm ³)	浓度/(g/L)	密度/(g/cm ³)	浓度/(g/L)	密度/(g/cm ³)	浓度/(g/L)	密度/(g/cm ³)
0	1.0126	0	1.0321	0	1.0572	0	1.0679
14.89	1.00198	11.07	1.0370	12.87	1.0621	26.25	1.0764
15.57	1.0202	19.55	1.0404	30.15	1.0684	57.95	1.0868
—	—	19.8	1.0406	—	—	59.9	1.0875

表 1-6 二氧化氯在硫酸溶液中的密度 (20℃)							
9.7% H ₂ SO ₄		28.8% H ₂ SO ₄		40.4% H ₂ SO ₄		56.2% H ₂ SO ₄	
浓度/(g/L)	密度/(g/cm ³)	浓度/(g/L)	密度/(g/cm ³)	浓度/(g/L)	密度/(g/cm ³)	浓度/(g/L)	密度/(g/cm ³)
0.46	1.0641	0.33	1.2083	0.63	1.3064	4.48	1.4582
17.22	1.0709	14.73	1.2130	16.55	1.3110	9.89	1.4591
—	—	—	—	—	—	16.56	1.4605
—	—	—	—	—	—	17.08	1.4606
57.9% H ₂ SO ₄		60.1% H ₂ SO ₄		64.3% H ₂ SO ₄		79.1% H ₂ SO ₄	
浓度/(g/L)	密度/(g/cm ³)	浓度/(g/L)	密度/(g/cm ³)	浓度/(g/L)	密度/(g/cm ³)	浓度/(g/L)	密度/(g/cm ³)
0.52	1.4753	5.33	1.5004	4.45	1.5452	0.26	1.7169
9.02	1.4768	9.32	1.5013	9.89	1.5462	8.31	1.7161
17.82	1.4764	13.34	1.5020	10.35	1.5454	15.52	1.7159
18.35	1.4784	16.90	1.5028	17.86	1.5469	—	—

1.4 二氧化氯的化学性质

1.4.1 二氧化氯的分解反应

二氧化氯分子由一个氯原子和两个氧原子组成，氯（Cl）原子的标准氧化态是+4，是自然界中几乎完全或完全以单体游离原子团型体存在的少数几个化合物之一，可以气体和液体两种形态存在，外电子层共有 19 个电子。ClO₂ 在水中以水合分子存在，不易发生水解反应。在较高温度或光照下二氧化氯和水反应可以生成亚氯酸和氯酸，所以从理论上可以认为二氧化氯是亚氯酸和氯酸的混合酸酐。二氧化氯在酸性溶液中比较稳定，在碱性溶液中会迅速发生歧化反应，生成亚氯酸盐和氯酸盐的混合物。

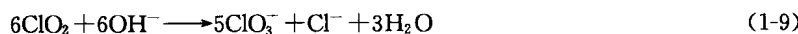
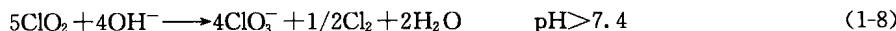
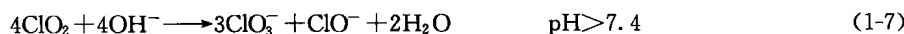
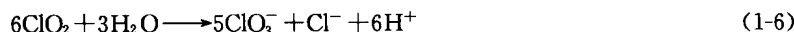
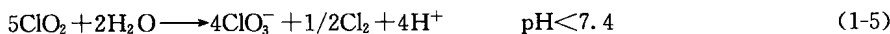
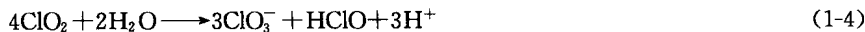
(1) 气相分解 纯气态 ClO₂ 在 30℃ 以一定速率分解，在 50℃ 时则为爆炸性分解，其反应式如下：



同时阳光照射，电火花，辐射或接触木炭、硫磺、磷、铁锈、油类、布、橡胶等也可引起分解甚至有爆炸危险，所以在制备二氧化氯时应注意避光，避免接触上述物质。

(2) 水溶液中分解 光照射受热可加快 ClO_2 水溶液分解速度, 且与溶液 pH 值有关, 其分解速度随 pH 值提高而增加。在不良的存放条件下或存放时间过长, 也会逐渐分解。

水溶液中 ClO_2 的歧化反应 (标准状态) 如下:



因此二氧化氯水溶液中或多或少的都存在着上述分解反应产物, 为避免分解, 其水溶液在存储时应注意避光、受热等不利条件。

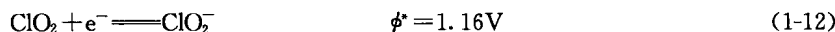
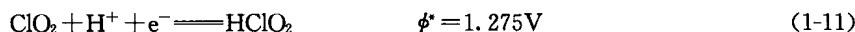
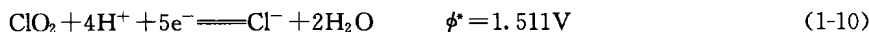
1.4.2 二氧化氯的氧化性

二氧化氯中含氯 52.6%, 从 $\text{Cl}^{4+} \rightarrow \text{Cl}^-$ 的氧化过程中有五个电子转移, 故其有效氯含量为 263%, 氧化能力是氯气的 2.63 倍。二氧化氯具有很强的反应活化性和氧化能力, 如果以氯气 (Cl_2) 的氧化能力为 100%, 则常用作消毒剂的几种物质的氧化能力强弱次序为 (%): ClO_2 (263), H_2O_2 (209), NaClO_2 (157), KMnO_4 (111), Cl_2 (100), NaOCl (93), Na_2O_2 (91), 三氯异氰尿酸 (89.7), $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (83), 二氯异氰尿酸钠 (60~64)。

在水体中氧化还原电位大小次序分别为 (单位: 伏特 V): O_3 (2.07), ClO_2 (1.511), KMnO_4 (1.51), Cl_2 (1.36), OCl^- (0.89), ClO_2^- (0.77)。

可见, 二氧化氯作为氧化剂和水处理消毒剂具有明显的优势。

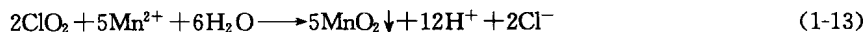
二氧化氯具有很强的氧化性, 有关电极电势如下:



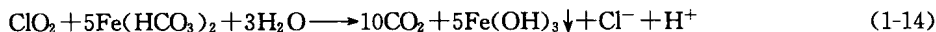
从以上电极电势可以看出, 无论在酸性或碱性条件下, 无论被还原到何种程度, 二氧化氯都有很强的氧化性。氧化还原反应进行的程度取决于水中存在的还原剂的强弱。水中少量的 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SnO_2^{2-} 、 AsO_3^{2-} 、 SbO_3^{2-} 、 NO_2^- 和 CN^- 等还原性物质均可被除去。水中一些还原态的金属离子 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 等也能被氧化, 还可将有机键合形式存在的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化。

1.4.2.1 二氧化氯与无机化合物的反应

(1) 二氧化氯对锰 (II) 的氧化 二氧化氯能够把二价锰氧化成四价锰, 使之形成不溶于水的二氧化锰 (MnO_2), 这是在标准用水 pH 下 ClO_2 的氧化还原典型反应; 同时, 从 ClO_2 的还原而产生的 ClO_2^- 很快又与还原性 Mn^{2+} 反应, 其整个反应式为:

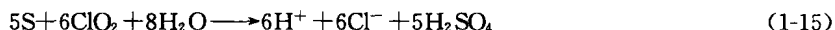


(2) 二氧化氯对铁 (II) 的氧化 二氧化氯同样也能够把二价的铁氧化成三价的铁, 同样 ClO_2 的还原而产生的 ClO_2^- 很快也与 Fe^{2+} 反应。其整个反应式为:



(3) 二氧化氯对硫化物的氧化 硫、硫化氢和硫化物是石油和天然气产地、炼油厂、硫酸盐纸浆厂和粘胶丝制造厂中普遍存在的污染物。硫化氢也是与食品加工、家禽和家畜业有关的

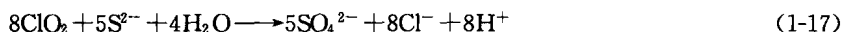
臭味问题产生的原因之一。ClO₂ 应用在这些工业中，例如消除由硫化物（油田）引起的油-水分离问题或去除碱法 H₂S—洗涤器溶液的毒性（石油炼制，天然气生产）。在食品加工中，ClO₂ 既起氧化又起消毒作用。ClO₂ 与悬浮在水中的硫缓慢发生反应生成 HCl 和 H₂SO₄。



在碱性溶液中，ClO₂ 与元素硫的反应是：



二氧化氯在 pH 5~9 的区间内，很快将硫化物（S²⁻）氧化成硫酸盐（SO₄²⁻），其最终产物只有硫酸盐，而一般其他氧化剂的最终氧化产物除硫酸盐外还有元素硫。



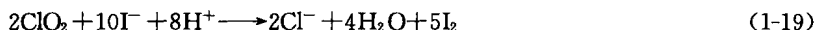
ClO₂ 易与四价硫化物，包括与二氧化硫（SO₂）、亚硫酸氢盐离子（HSO₃⁻）和亚硫酸（H₂SO₃）的反应，生成硫酸根离子（SO₄²⁻）和氯离子（Cl⁻），其反应历程与 pH 有关。

在强酸性溶液中，ClO₂ 与 H₂SO₃ 反应是非常快的，其中亚硫酸盐全部被氧化成硫酸根离子，多数 ClO₂ 被还原为 Cl⁻，但也形成一些氯酸盐，表明这一反应的复杂性。

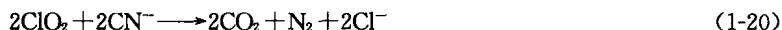
(4) 二氧化氯对碘化物的氧化 在中性溶液中，二氧化氯极易与碘化物反应生成碘分子和亚氯酸根离子：



在酸性溶液中，二氧化氯能表现出更强的氧化性，直接生成氯离子和碘：



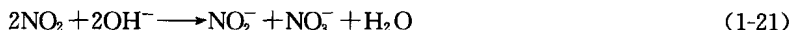
(5) 二氧化氯对氰化物的氧化 氰化物（CN⁻）是金属电镀、炼钢业、金银矿和化学工业的废水中普遍存在的高毒性的成分。这些工业的排放水中含有游离氰根离子，少量可溶性 Ag⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 的氰化物和过渡金属氰配合物。二氧化氯可以将氰化物氧化成二氧化碳和氮气。



(6) 二氧化氯对含氮化合物的氧化 含氮化合物是水和空气中含量较多的污染物。在水中，有氨（NH₃·H₂O）和铵盐（NH₄⁺），亚硝酸盐（NO₂⁻）和硝酸盐（NO₃⁻），还有氰化氢（HCN），金属氰化物 [M(CN)_x] 和氰基配合物（[M(CN)_x]^{y-}）以及氯酸盐（NCO⁻）。在空气中，有氮的氧化物（NO_x⁻、NO 和 NO₂），氨气（NH₃）和氰化氢（HCN）也可是空气污染物。除氨和硝酸盐外，ClO₂ 和上述这些物质均有强的氧化还原作用。

NO 和 NO₂ 总称 NO_x，主要来自汽车、传统电厂和其他高温作业（如钢铁生产）中矿物燃料的燃烧以及自然界闪电过程，NO_x 是酸雨的主要因素之一。

NO 不与水或碱性水溶液反应，很难从废水中洗出；相反，NO₂ 与水反应，尤其在碱性溶液中形成亚硝酸盐和硝酸盐。



因此，NO₂ 可采用适宜的洗涤器或吸收塔吸收，将其从废气中除去。NO 可由二氧化氯氧化去除，其反应式为：



总反应式为：

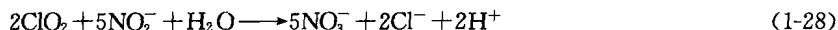


如果相对 NO，ClO₂ 过量存在，反应产物 NO₂ 也将反应生成 NO₃ 和 ClONO₂。有水存在

时, ClONO_2 根据 pH 不同能够水解成 HOCl (或 OCl^-) 和 HNO_3 (或 NO_3^-)。



NaNO_2 是化学工业的一种中间产物, 广泛用于有机化合物、染料和炸药的生产。当反应 pH 范围为 4.9 至 7.5 时, ClO_2 与 NO_2^- 反应的最终产物是 NO_3^- 和 Cl^- 。



(7) 二氧化氯对主族氢化物的氧化 主族氢化物有磷化氢(磷) (PH_3)、砷化氢(砷) (AsH_3) 和乙硼烷 (B_2H_6) , 主要用于半导体工业中作掺杂剂, 因此半导体厂中可能存在这些废气, 将 ClO_2 和一些其他氧化剂配方作为含水吸收剂中的活性成分, 用于去除吸收塔中的这些氢化物, 有理由推断 ClO_2 与这些氢化物的反应产物分别是磷酸、砷酸和硼酸(或它们对应的阴离子)。

此外, 二氧化氯还能氧化锌、钙、铝、镁、镍等单质元素, 还原产物为亚氯酸, 还可以去除 SnO^{2-} 、 AsO_3^{2-} 、 SbO_3^{2-} 等还原性酸根离子。

1.4.2.2 二氧化氯与有机化合物的反应

二氧化氯与有机物的反应较复杂, 主要发生氧化还原反应(氯同时有氧化还原反应和取代反应), 其产物主要有酸、醇、环氧化物等有毒的以含氧基为主的产物。二氧化氯与各种有机物如三卤甲烷前体物的反应也主要是氧化反应而不是氯取代反应, 因此能减少三氯甲烷的前体物数量。二氧化氯不与水中的芳香类有机化合物、链烷、链烯、炔、酮、醇、醛和酯类等反应, 能氧化腐殖质、富里酸和灰黄霉素等有机卤化物的前体物质, 作用时不会生成三卤甲烷。二氧化氯与有机物反应的宏观效果表现在漂白和除色等方面。二氧化氯对氨基苯酚、吡咯、苯胺及其 N, N 取代衍生物、硝基苯酚具有很强的氧化能力, 而且氧化过程中很少产生有害的氯代有机化合物, 但二氧化氯对一元脂肪胺、醇、烃、硝基苯以及吡啶却一般没有作用。二氧化氯仍能与有机物生成一定量的卤化有机物, 生成量为氯化处理的 11%~25%, 其中包括含羧基的化合物、醌支链酸等。二氧化氯不能大量消除三卤甲烷前体物, 但通常认为投加二氧化氯后能降低三卤甲烷的生成^[6]。

1.4.2.2.1 二氧化氯与酚的反应

ClO_2 第一次用在尼亚加拉瀑布城处理饮用水, 它的用途之一就与酚的氧化还原化学性质有关。最近, ClO_2 已广泛用于工业废水处理中, 去除来自化学、塑料、炼焦和石油炼制业废水中的酚类化合物。经常把 ClO_2 化学处理与随后的微生物处理联用, 作为紧急或意外情况下的一种暂时处理。例如, 在生物工艺中微生物种群的坍塌或者由于使用和生产酚的过程中意外引起酚浓度的暂时偏移等意外情况下使用 ClO_2 。

(1) 二氧化氯对苯酚的氧化 ClO_2 与苯酚反应的历程(见图 1-3)。

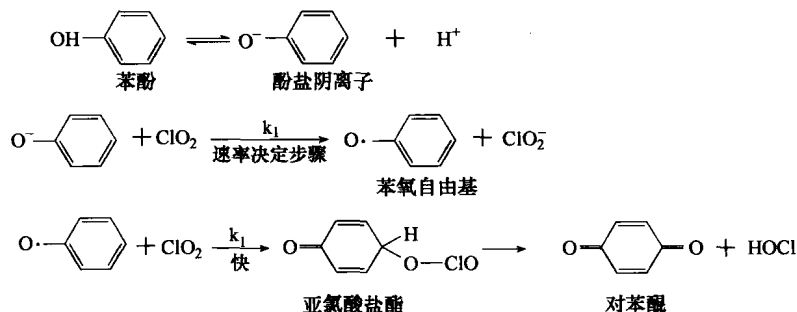


图 1-3 二氧化氯与苯酚反应历程

二氧化氯对苯酚的氧化去除效果随着二氧化氯投加量的增加而提高，传统的氯消毒随着液氯投加量的增加，氯代酚的量随之增加，而投加二氧化氯时，则基本上不形成氯代酚。

在反应中产生的 HOCl 可氯化酚，在酸性溶液中由于 HClO_2 的歧化作用形成更多的 HOCl 。这样，氯化产物在酸性条件下得到促进，并且这时的反应物浓度很高。如果酚过量，氯化产物似乎也会增加，当 ClO_2 过量时氯代酚消失。

(2) 二氧化氯对对苯二酚的氧化 与苯酚相反，二氧化氯对对苯二酚（氢醌）的氧化作用不产生次氯酸，因此，通常不产生氯代产物，其氧化产物是对苯醌和 ClO_2^- （见图 1-4）。

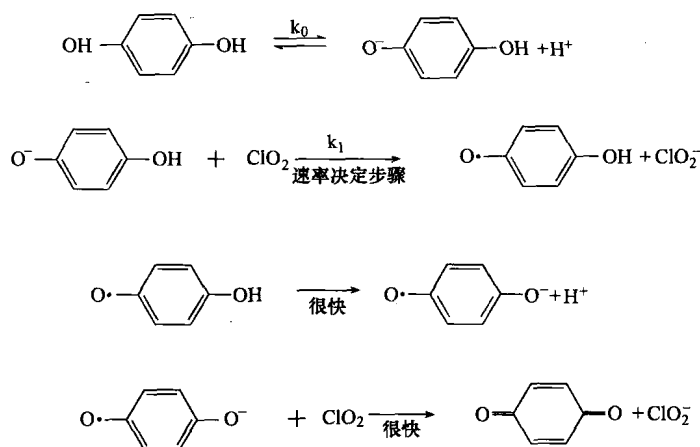


图 1-4 二氧化氯与对苯二酚的反应

总之，无对位取代基的一元酚和对苯二酚与 ClO_2 反应的产物是对苯醌。其中无对位取代基的一元酚（如苯酚）氧化产物可能有氯代产物，这主要是由于产生的 HOCl 与剩余酚反应的结果。当 ClO_2 过量时氯代酚消失。

(3) 二氧化氯对羟基取代酚的氧化 有对位取代基的一元酚，如：对甲酚（ $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ）、3,4-二甲苯酚 [$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$]，邻位或间位有取代羟基的二元（或三元）酚有：间苯二酚和邻苯二酚 [$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$] 及连苯三酚 [$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$]，它们与 ClO_2 反应时经过开环，并被氧化成有机酸——草酸（又名乙二酸）（ $\text{HOOC}-\text{COOH}$ ）、马来酸（又名顺丁烯酸）（ $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ）和富马酸（又名反丁烯二酸或延胡索酸）（ $\text{HOOC}-\text{HC}=\text{CH}-\text{COOH}$ ）。

当 ClO_2 为极限浓度（最低浓度）和过量酚类反应时，其反应产物有 2-氯酚、4-氯酚、2,6-二氯苯酚、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、2-氧对苯二酚（2-氯氢醌）、间苯二酚和富马酸；但是，当 ClO_2 过量时，这些氯代酚消失。

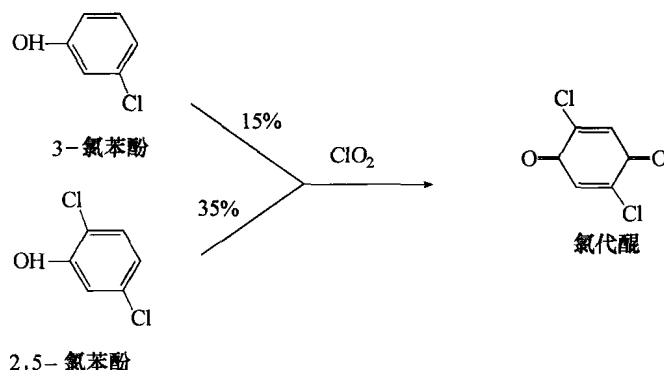
2,4-二甲基苯酚和 2,4,6-三甲基苯酚与 ClO_2 在 $\text{pH}=5$ 的叔丁基醇缓冲溶液中反应，除生成 50% 1,4-苯醌外，还有 9% 的原料转为 α -环氧酮。

(4) 二氧化氯对氨基酚和硝基酚的氧化 ClO_2 与氨基苯酚和硝基苯酚的反应类似于酚，其主要产物除醌外，还有乙二酸和马来酸。例如： ClO_2 与对氨基酚反应的产物是醌； ClO_2 与邻氨基苯酚、间氨基苯酚、2-硝基苯酚和 3-硝基苯酚的反应产物是草酸（乙二酸）和马来酸（顺丁烯二酸）。反应产物中还有硝酸根离子和氨，其中氨基苯酚中的氮基转变成氨，而硝基苯酚中的硝基变成硝酸根离子。

总之，酚类化合物被 ClO_2 氧化产生对苯醌，当环断裂时，产生羧酸，如草酸（乙二酸）和马来酸（顺丁烯二酸）或富马酸（反丁烯二酸）。在一定条件 [如过量的氧化剂 ClO_2 和很

低的反应物（酚类）浓度]下，氯代产物减至最小。

(5) 二氧化氯对氯代酚的氧化 ClO_2 与一氯代酚（如 2-氯苯酚、3-氯苯酚）、二氯代酚（如 2,5-二氯苯酚）和三氯代酚（如 2,4,6-三氯苯酚）等氯代酚易发生反应生成氯代醌。如下：



二氧化氯对酚的氧化能力较强。在二氧化氯量大于酚时，酚能被迅速氧化成 1,4-苯醌、马来酸、乙二酸等。此外，二氧化氯主要发生氧化反应，一般不与酚反应生成氯代酚。 ClO_2 与酚类化合物的反应主要特点有：

① 酚在水中离解 $\text{ArOH} \rightleftharpoons \text{ArO}^- + \text{H}^+$ ，酚 ArOH 和酚盐阴离子 ArO^- 与 ClO_2 虽都反应，但反应速率与 pH 有关，酚盐阴离子 ArO^- （高 pH， $> \text{pK}_a$ ）比对应的未离解酚类的反应快得多。

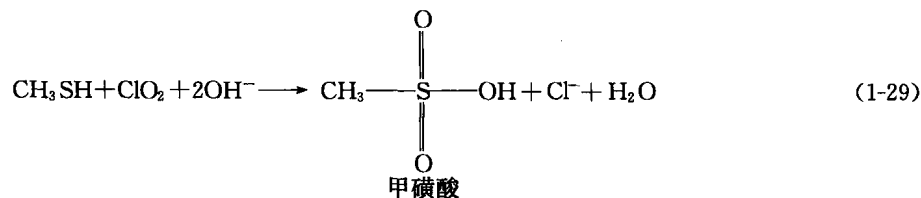
② ClO_2 的化学计量，氧化产物的类型和反应产物等详细化学性质与 pH、反应物浓度和芳香环（或稠环）上的羟基数目有关，而且也与烷基、卤素和硝基等其他取代基的类型和位置有关。

③ 与氧相比，很少有环氯化作用，但也可以发生。另一方面，氯代酚可被 ClO_2 降解。

④ 最普通的氧化产物是对苯醌，在有关 ClO_2 与酚类及其衍生物反应的全部研究中都发现有这种物质。但环的断裂也会发生而生成二羧酸，如乙二酸和马来酸（顺丁烯二酸）及富马酸（反丁烯二酸）。

1.4.2.2.2 二氧化氯与有机硫化物的反应

(1) 二氧化氯对硫醇的氧化 在化学工业、石油生产和精炼、炼焦和纸厂的排水以及农业中都有排放或产生硫醇和胺的臭味问题。尽管在这些工业中大量采用了 ClO_2 氧化有机硫氢化合物，但很少研究其反应的化学原理。由于 ClO_2 的氧化性很强，不仅瞬间即可消除甲硫醇的臭味而且将甲硫醇（ CH_3SH ）氧化成磺酸或磺酸盐（ $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 或 CH_3SO_3^- ）， ClO_2 被还原为 Cl^- ，其反应式如下：



(2) 二氧化氯对硫醚的氧化 ClO_2 与双取代有机硫化物——硫醚的反应进行系统研究不多，但硫醚与酸化的亚氯酸钠已进行了研究，其反应产物是亚砷和砷。在化学合成中，硫醚（ RSR' ）与 ClO_2 反应的产物与溶剂有关，在 CCl_4 中，得到了亚砷 $[\text{RS}(\text{O})\text{R}']$ 和砷 $[\text{R}(\text{SO}_2)\text{R}']$ ，而在乙酸乙酯中，只生成砷。

(3) 二氧化氯对二硫化物的氧化 ClO_2 与二硫化物〔如胱氨酸，又名双硫丙氨酸， $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{S}_2$ 〕的反应生成磺酸（如磺基丙氨酸）和氯离子，并发现 3.3mol