

烧碱法漂粉精生产工艺研究*

王国庆 崔英德 周立清 吴昭俏 万振平

广东工业大学化学工程系, 广州, 510090

摘要 测试了氢氧化钙纯度、烧碱浓度和氯化温度对漂粉精有效氯含量的影响. 结果表明, 氢氧化钙的纯度越高, 漂粉精的有效氯含量越高; 烧碱浓度为 30%、氯化温度为 20℃时, 漂粉精的有效氯含量最高.

关键词 漂粉精; 次氯酸钙; 氯化反应

中图分类号 TQ124.44

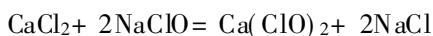
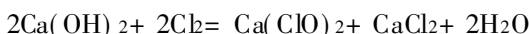
漂粉精是作为漂白粉的替代产品而开发的以次氯酸钙[Ca(ClO)₂]为主要成分的高效漂白消毒剂, 其中有效氯含量达到 55%~70%, 而漂白粉的有效氯含量只能达到 28%~32%. 由于漂粉精的有效氯含量高、稳定性好、溶解速度快、运输贮存使用方便等一系列优点, 广泛用于织物、纸浆等的漂白和游泳池、餐具、饮用水、公共场所等的消毒, 还广泛用于污水的处理.

目前世界上生产漂粉精的方法主要有 2 种, 一是以石灰和氯气为原料的石灰法, 二是以石灰、烧碱和氯气为原料的烧碱法(或烧碱石灰法). 我们曾对石灰法漂粉精生产工艺进行了研究^[1]. 用石灰法生产的漂粉精的有效氯含量最高只能达到 65%, 这种漂粉精因含氯化钙和氢氧化钙较多, 如果用于游泳池和饮用水的消毒, 会影响水质的透明度. 而用烧碱法生产的漂粉精的有效氯含量最高可以达到 75%, 这种漂粉精具有广泛的适用性, 尤其是用于游泳池的消毒, 具有无可替代的优越性, 是国内外市场上的畅销品种^[2]. 然而, 我国从意大利 De Nora 公司和加拿大 Chemetics 公司引进的各 3 套烧碱法漂粉精装置, 由于工艺和设备尚未成熟, 至今未能正常运行^[3], 也未见有我国自建烧碱法漂粉精装置的报导, 所以有必要对烧碱法漂粉精生产工艺进行详细的研究.

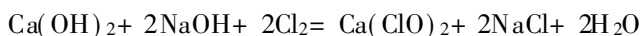
1 实验部分

1.1 实验原理

用烧碱法制取漂粉精时, 是在氢氧化钙和烧碱的混合悬浮液中通入氯气, 从而得到次氯酸钙和氯化钠. 该过程主要涉及下列化学反应:



总反应为



收稿日期: 1998-06-17 王国庆 男 39 岁 博士 副教授

* 广东工业大学基金资助项目

烧碱法之所以能提高漂粉精的有效氯含量,是因为烧碱氯化生成的次氯酸钠使氢氧化钙氯化生成的氯化钙转变为次氯酸钙。

1.2 实验方案

取氢氧化钙纯度的 3 水平为分析纯(95%)、化学纯(93%)、工业纯(84%),取烧碱浓度的 5 水平为 20%、25%、30%、35%、40%,取氯化温度的 5 水平为 10℃、15℃、20℃、25℃、30℃。

本实验采取分部析因和完全析因相结合的实验方案。先在 20% 的烧碱浓度和 30℃ 的氯化温度下,对氢氧化钙纯度的 3 水平进行测试,然后选出最优的氢氧化钙纯度,对烧碱浓度的 5 水平和氯化温度的 5 水平进行测试。

1.3 实验仪器和设备

主要的实验仪器和设备如下:

40kg 氢气钢瓶 1 个、f 273×836 氯气缓冲罐 1 个、KF-4 型低温浴槽 1 个、250mL 磨口直口 3 口烧瓶 1 只、JJ-1 型电动搅拌器 1 套、2XB-1600 型双筒生物显微镜 1 台、pHS-2 型酸度计 1 台、SS-300 型三足式离心机 1 台、电热真空干燥系统 1 套、TG-71 型工业天平 1 台、DT-100 型单盘电光分析天平 1 台。

1.4 实验原料和试剂

实验原料为分析纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (95%)、化学纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (93%)、工业纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (84%)、分析纯 NaOH (96%)、瓶装氯气。

实验试剂为 100g/L KI 溶液、0.5mol/L $\text{I}/2\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液、0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液、10g/L 可溶性淀粉溶液。

1.5 实验步骤

用工业天平在烧杯里称取 40.0g 100% (1mol) NaOH 后,往该烧杯内加入适量的蒸馏水配成一定浓度的烧碱溶液(如加入 93.33g 蒸馏水配成 30% 的烧碱溶液),接着用工业天平称取 37.1g 100% (0.5mol) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 也倒入该烧杯中并搅拌均匀。将制得的悬浮液过筛(120 目)后倒入 3 口烧瓶中,然后将 3 口烧瓶固定在低温浴槽中并装上搅拌器、通氯管和温度计,接着启动低温浴槽并调节好温度,然后启动搅拌器。当悬浮液的温度达到氯化温度时,开始往悬浮液中通入氯气,控制通氯气的速度并调节低温浴槽的温度,使反应温度不超过设定的氯化温度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

反应期间,记录悬浮液 pH 值和次氯酸钙晶形随时间的变化。反应初期,用 pH 试纸粗略地估计悬浮液 pH 值,反应后期,则用酸度计精确地测定悬浮液 pH 值。次氯酸钙晶形用生物显微镜观察。当悬浮液的 pH 值达到 9.8~10.2 左右,并观察到方形透明晶片时,即停止通氯气。否则,会因过氯化而得不到次氯酸钙晶体。

将氯化后的悬浮液倒入 1 个侧底部有口的广口瓶中,启动离心机,将悬浮液倾斜倒在离心机的内壁上过滤,然后用蒸馏水洗涤 3 次,每次用水 100mL,第 1 次洗涤后,等不再有液体出来时,开始第 2 次洗涤,第 3 次洗涤同第 2 次洗涤,当第 3 次洗涤后不再有液体出来时,关停离心机。

取过滤所得滤饼约 5g 破碎后于表面皿上放入真空干燥箱中干燥至恒重即得漂粉精试样,干燥温度为 78~80℃,干燥时间约为 4h。

1.6 有效氯的测定

有效氯的测定采用 GB10666-89(石灰法漂粉精国标)中有效氯的测定方法。

2 实验结果和讨论

2.1 氢氧化钙纯度对漂粉精有效氯含量的影响

氢氧化钙纯度对漂粉精有效氯含量的影响标绘在图 1 中。从图 1 中可以看出,氢氧化钙的纯度越高,漂粉精的有效氯含量越高。这是很显然的,氢氧化钙带入的杂质主要有 $Mg(OH)_2$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 。 $Mg(OH)_2$ 也会与氯气反应生成 $Mg(ClO)_2$,但 $Mg(ClO)_2$ 不稳定,在加热干燥的过程中极易分解,从而造成有效氯的损失;其他杂质一方面阻碍 $Ca(ClO)_2$ 的晶体生长,另一方面在漂粉精中占据一定的含量,这些都使漂粉精的有效氯含量下降。

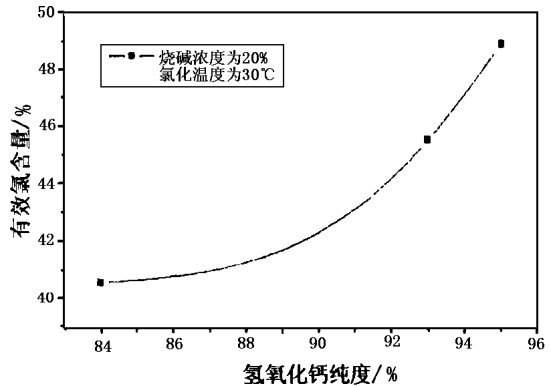


图 1 氢氧化钙纯度对漂粉精有效氯含量的影响

2.2 烧碱浓度和氯化温度对漂粉精有效氯含量的影响

烧碱浓度和氯化温度对漂粉精有效氯含量的影响标绘在图 2 中。从图 2 中可以看出,烧碱浓度较低或较高时,漂粉精的有效氯含量都不够高,而当烧碱浓度为 30% 时,漂粉精的有效氯含量达到最高 (72.18%)。当烧碱浓度较低时, $Ca(ClO)_2$ 的过饱和度较小,容易出现非均相成核^[4],即 $Ca(ClO)_2$ 晶体中容易包有 $Ca(OH)_2$ 的粒子,从而降低漂粉精的有效氯含量。当烧碱浓度较高时,一方面由于悬浮液较粘稠,使氯化反应不够均匀,即在通氯管口附近的悬浮液参与反应,而远离通氯管口的悬浮液却没有参与反应;

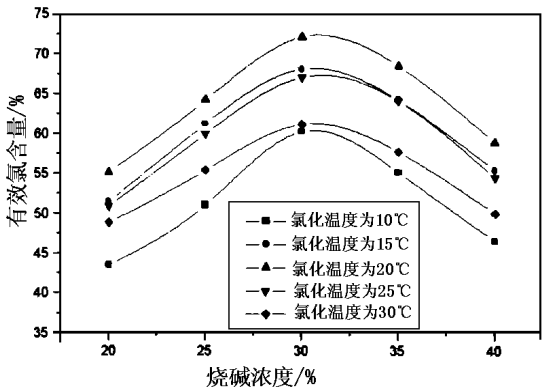


图 2 烧碱浓度和氯化温度对漂粉精有效氯含量的影响

另一方面由于悬浮液浓度较大,析出的 $NaCl$ 也较多,这些都使漂粉精的有效氯含量下降。

从图 2 可看出,当氯化温度为 20°C 时,漂粉精的有效氯含量达到最高 (72.18%),而当氯化温度低于或高于 20°C 时,漂粉精的有效氯含量均会降低。当氯化温度较低时,容易生成 $Ca(ClO)_2 \cdot NaClO \cdot NaCl \cdot 12H_2O$ 六棱柱形三重盐^[5],从而降低漂粉精的有效氯含量。当氯化温度较高时, $Ca(ClO)_2$ 容易分解,从而降低漂粉精的有效氯含量。

3 结论

1) 测试了氢氧化钙纯度对漂粉精有效氯含量的影响。氢氧化钙的纯度越高,漂粉精的有效氯含量越高。所以要生产高有效氯含量 ($\geq 70\%$) 的漂粉精,必需先对氢氧化钙进行精制,使氢氧化钙的纯度在 95% 以上。

2) 测试了烧碱浓度和氯化温度对漂粉精有效氯含量的影响。烧碱浓度为 30%、氯化温度为 20°C 时,漂粉精的有效氯含量最高。所以要生产高有效氯含量 ($\geq 70\%$) 的漂粉精,应该控制烧碱浓度约为 30%、氯化温度约为 20°C,这是最佳的工艺条件。

参 考 文 献

- 1 宋晓锐. 漂粉精生产工艺研究. 广东工学院学报, 1993, 10(4): 78~ 83
- 2 黄杏英. 漂粉精国内外市场动态. 中国氯碱通讯, 1988, (1): 23~ 26
- 3 潘懋. 漂粉精引进生产装置工艺剖析. 氯碱工业, 1993, (9): 16~ 24
- 4 丁绪淮. 工业结晶. 北京: 化学工业出版社, 1985. 79~ 81
- 5 Edward Stern. Process for Producing Calcium Hypochlorite. U. S. A. Invention Patent. No. 3, 767, 775. Oct. 23, 1973

Productive Technology of Calcium Hypochlorite Using Sodium Hydroxide Method

Wang Guoqing Cui Yingde Zhou Liqing Wu Zhaoqiao Wan Zhenping
Dept. of Chemical Engineering, GDUT, Guangzhou, 510090

Abstract The effects of calcium hydroxide purity, sodium hydroxide concentration, and chlorination temperature on effective chlorine content of calcium hypochlorite have been tested. The results indicate that the higher calcium hydroxide purity is, the higher effective chlorine content of calcium hypochlorite is, that when sodium hydroxide concentration is 30%, and chlorination temperature is 20 °C, the effective chlorine content of calcium hypochlorite is the highest.

Key words calcium hypochlorite; effective chlorine; chlorination reaction

(责任编辑: 利 民)

简 讯

本刊及《工业工程》分获 CODEN 代码

由我校主办的二种国内外公开发行的学术刊物《广东工业大学学报》和《工业工程》经过申请,最近由美国国际 CODEN 中心分别分配了国际刊名代码(CODEN).《广东工业大学学报》的 CODEN 代码为“GDAXFR”,《工业工程》的 CODEN 代码为“GOGOF5”,这两个代码今后将分别刊登在两种刊物的封面右上角.

CODEN 代码是国际上通用的刊名识别代码,广泛应用于文献数据库和检索系统. CODEN 代码的获得,使我校主办的两种学术刊物在国际范围的交流和引用增加了一个重要的标识.

(编辑部)