



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110577192 B

(45) 授权公告日 2021.07.13

(21) 申请号 201911021691.2

审查员 任乐

(22) 申请日 2019.10.25

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110577192 A

(43) 申请公布日 2019.12.17

(73) 专利权人 东北大学秦皇岛分校

地址 066004 河北省秦皇岛市经济技术开
发区泰山路143号

(72) 发明人 李玲 吴明松 袁雯雯 王琼梅

葛平 苗鑫壮

(74) 专利代理机构 沈阳东大知识产权代理有限

公司 21109

代理人 宁佳

(51) Int. Cl.

C01B 11/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种高纯二氧化氯溶液的制备装置及方法

(57) 摘要

本发明的一种高纯二氧化氯溶液的制备装置及方法,装置包括CO₂存储装置,反应装置、洗气装置和吸收装置,所述的各装置之间通过管路依次连接。制备时,采用相应装置,将二氧化碳控制压力,通入反应器内的质量浓度为3~10%的亚氯酸钠溶液中;随着二氧化碳持续通入亚氯酸钠溶液中,30~50℃下进行加热反应,制得二氧化氯气体,经洗气瓶内固体亚氯酸钠洗气后,获得高纯二氧化氯气体,纯水吸收制得高纯二氧化氯溶液。该发明方法绿色环保,能够解决现有制备方法必须使用归属危险品的液体酸或固体酸、能耗大、产生危废残液的问题,且制得二氧化氯溶液具有较高纯度。

1. 一种高纯二氧化氯溶液的制备方法,采用高纯二氧化氯溶液的制备装置,其特征在于,所述的装置包括CO₂存储装置,反应装置、洗气装置和吸收装置,所述的各装置之间通过管路依次连接;其中,所述的反应装置包括反应器和加热装置,所述的反应器内盛装反应液-亚氯酸钠溶液,所述的洗气装置内盛装有亚氯酸钠固体;

所述的方法包括以下步骤:

步骤1,将二氧化碳由CO₂存储装置通入反应器内的亚氯酸钠溶液中,所述的二氧化碳通入压力为0.05~2MPa,所述的亚氯酸钠溶液溶质质量分数为3~8%,所述的亚氯酸钠溶液中含有FeCl₃,所述的亚氯酸钠溶液中FeCl₃质量占比为3%~10%;

步骤2,随着二氧化碳持续通入亚氯酸钠溶液中,进行加热反应,加热时间为15~30min,制得二氧化氯气体,其中,所述的加热温度为30~50℃,所述的二氧化氯气体经洗气瓶内固体亚氯酸钠洗气后,获得高纯二氧化氯气体,被纯水吸收,制得高纯二氧化氯溶液。

2. 根据权利要求1 所述的高纯二氧化氯溶液的制备方法,其特征在于,所述的步骤1中,使用的CO₂纯度≥99.98%。

3. 根据权利要求1 所述的高纯二氧化氯溶液的制备方法,其特征在于,所述的步骤1中,二氧化碳的通入压力为0.1~1.5Mpa。

4. 根据权利要求1 所述的高纯二氧化氯溶液的制备方法,其特征在于,所述的步骤2中,二氧化氯溶液浓度为1000~1500mg/L。

5. 根据权利要求1 所述的高纯二氧化氯溶液的制备方法,其特征在于,所述的步骤2中,高纯二氧化氯溶液纯度≥98%,获得的高纯二氧化氯溶液中二氧化氯收率为25~30%。

一种高纯二氧化氯溶液的制备装置及方法

技术领域：

[0001] 本发明属于化工技术领域，具体涉及一种高纯二氧化氯溶液的制备装置及方法。

背景技术：

[0002] 由于二氧化氯具有很强的反应活性和氧化能力，因此在水处理中表现出优良的消毒效果和氧化作用。二氧化氯在饮用水消毒中几乎不形成氯仿等有机卤代物，且杀灭细菌、病毒、藻类和浮游动物的效果好于液氯，在水消毒过程中未产生致突变物质，其Ames试验和小鼠骨髓嗜多染红细胞微核试验均呈现阴性。自从二氧化氯作为一种消毒剂用于水处理工艺以来，在欧洲及美国得到广泛应用，其综合指标远远好于其它消毒剂。

[0003] 目前的二氧化氯制备方法主要以亚氯酸钠和氯酸钠为原料，并以此分为亚氯酸钠法和氯酸钠法。前者亚氯酸钠为原料，通过盐酸(CN 105399054)、硫酸氢钠(CN105692559A)等酸化得到高纯二氧化氯。是比较早也比较成熟的方法。而后者则需要甲醇(CN 102803131)、蔗糖(CN 107352512)或双氧水(CN105439091)作为还原剂，在浓硫酸的环境下制备出高纯二氧化氯。但上述方法无不用到液体浓盐酸、浓硫酸或硫酸氢钠，均为危险化学品采购不变，使用危险。

发明内容：

[0004] 本发明的目的是克服上述现有技术存在的二氧化氯的制备方法中大量使用酸的危险品的问题，提供一种高纯二氧化氯溶液的制备装置及方法，通过二氧化碳催化酸化，在极短时间内即可制备出高纯二氧化氯，且具有较高的收率。

[0005] 为实现上述目的，本发明采用以下技术方案：

[0006] 一种高纯二氧化氯溶液的制备装置，包括CO₂存储装置，反应装置、洗气装置和吸收装置，所述的各装置之间通过管路依次连接；其中，所述的反应装置包括反应器和加热装置，所述的反应器内承装反应液-亚氯酸钠溶液，所述的洗气装置内承装有亚氯酸钠固体。

[0007] 所述的CO₂存储装置包括CO₂钢瓶，所述的CO₂钢瓶出口处设有钢瓶阀、两级减压阀和开关阀，所述的CO₂存储装置与反应装置的连接管上设有流量计，用于监测CO₂流量。

[0008] 所述的加热装置为水浴加热装置。

[0009] 所述的洗气装置为n个依次相连的吸收瓶， $n \geq 2$ 。

[0010] 一种高纯二氧化氯溶液的制备方法，采用上述装置，包括以下步骤：

[0011] 步骤1，将二氧化碳由CO₂存储装置通入反应器内的亚氯酸钠溶液中，所述的二氧化碳通入压力为0.05~2MPa，所述的亚氯酸钠溶液溶质质量分数为3~10%；

[0012] 步骤2，随着二氧化碳持续通入亚氯酸钠溶液中，进行加热反应，制得二氧化氯气体，其中，所述的加热温度为30~50℃，所述的二氧化氯气体经洗气瓶内固体亚氯酸钠洗气后，获得高纯二氧化氯气体，被纯水吸收，制得高纯二氧化氯溶液。

[0013] 所述的步骤1中，使用的CO₂纯度 $\geq 99.98\%$ ，为工业纯以上级别。

[0014] 所述的步骤1中，二氧化碳的通入压力为0.1~1.5Mpa。

[0015] 所述的步骤1中,亚氯酸钠溶液中含有 FeCl_3 和/或 CoCl_2 ,当含有 FeCl_3 或 CoCl_2 时,所述的亚氯酸钠溶液中 FeCl_3 或 CoCl_2 质量占比为3%~10%,当含有 FeCl_3 和 CoCl_2 (优选5%)时,所述的亚氯酸钠溶液中 FeCl_3 和 CoCl_2 混合物的质量占比为3%~10%,二者混合配比为任意比。

[0016] 所述的步骤1中, FeCl_3 和 CoCl_2 作为催化剂,对亚氯酸钠溶液与 CO_2 起催化作用,加快其反应速率,提高产量。经分析, Fe^{3+} 可以减小亚氯酸钠的活化能,亚氯酸钠的活化能为109.35kJ/mol,而加入的 Fe^{3+} 基质的活化能为107.81kJ/mol。活化能的大小可以表征化学反应的难易程度。因此,加入 Fe^{3+} 的亚氯酸钠溶液更容易也更快速发生反应。

[0017] 所述的步骤2中,所述的亚氯酸钠溶液溶质质量分数为5%, CO_2 通入压力为0.1Mpa。

[0018] 所述的步骤2中, CO_2 持续通入亚氯酸钠溶液中,提供酸性条件,使反应快速进行。

[0019] 所述的步骤2中,发生反应为: $5\text{NaClO}_2+2\text{H}_2\text{CO}_3=\text{NaCl}+4\text{ClO}_2+2\text{Na}_2\text{CO}_3+2\text{H}_2\text{O}$ 。

[0020] 所述的步骤2中,二氧化氯溶液浓度为1000~1500mg/L。

[0021] 所述的步骤2中,加热方式为水浴加热,使二氧化氯制备过程在30~50℃下进行。

[0022] 所述的步骤2中,加热时间为15~30min,即 CO_2 通入时间为15~30min。

[0023] 所述的步骤2中,高纯二氧化氯溶液纯度 $\geq 98\%$,获得的高纯二氧化氯溶液中二氧化氯收率为25~30%,所述的纯度计算方式为:溶液中二氧化氯占有所有含氯物质质量的占比;所述的收率计算方式为:二氧化氯实际产量与二氧化氯理论产量的比值。

[0024] 本发明的有益效果:

[0025] 本发明方法中通过将一定流量二氧化碳通入带有催化剂的亚氯酸钠溶液中,制备出高纯二氧化氯,以解决现有二氧化氯制备方法必须使用归属危险品的液体酸或固体酸、能耗大、产生危废残液的问题。避免了传统工艺中过量投加强酸、能耗大、产生危废的残液的弊端。为新的高纯二氧化氯制备工艺的开发提供科学基础,也为二氧化碳的回收利用提供新的途径。

附图说明:

[0026] 图1为实施例1的高纯二氧化氯溶液的制备装置结构示意图;其中,1- CO_2 钢瓶,2-钢瓶阀,3-两级减压阀,4-开关阀,5-流量计,6-水浴水槽,7-反应器,8-洗气瓶,9-吸收瓶,A-反应液。

具体实施方式:

[0027] 下面结合实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0028] 实施例1:

[0029] 一种高纯二氧化氯溶液的制备装置,其结构示意图如图1所示,包括 CO_2 存储装置,反应装置、洗气装置和吸收装置,所述的各装置之间通过管路依次连接;其中,所述的反应装置包括反应器和水浴水槽6,所述的反应器内承装反应液-亚氯酸钠溶液,所述的洗气瓶8内承装有亚氯酸钠固体;

[0030] 所述的 CO_2 存储装置包括 CO_2 钢瓶1,所述的 CO_2 钢瓶出口处设有钢瓶阀2、两级减压阀3和开关阀4,所述的 CO_2 存储装置与反应装置的连接管上设有流量计5,用于监测 CO_2 流量;

[0031] 所述的洗气装置为3个依次相连的吸收瓶,吸收瓶内盛装有纯水,由左向右依次为第一吸收瓶,第二吸收瓶和第三吸收瓶,其中,第一吸收瓶和第二吸收瓶内盛装纯水量各自为2L,第三吸收瓶内盛装纯水量为1L。

[0032] 一种高纯二氧化氯溶液的制备方法,采用上述装置,包括以下步骤:

[0033] 步骤1,将二氧化碳由CO₂存储装置通入反应器内的亚氯酸钠溶液A中,二氧化碳通入压力为0.1MPa,亚氯酸钠溶液溶质质量分数为5%,亚氯酸钠溶液中含有FeCl₃,亚氯酸钠溶液中FeCl₃质量占比为5%;

[0034] 步骤2,随着二氧化碳持续通入亚氯酸钠溶液中,40℃下加热20min,制得二氧化氯气体,所述的二氧化氯气体经洗气瓶内固体亚氯酸钠洗气后,获得高纯二氧化氯气体,被纯水吸收,制得高纯二氧化氯溶液,其中,盛有2L纯水的第二吸收瓶的二氧化氯浓度为1372mg/L,盛有2L纯水的第三吸收瓶的二氧化氯浓度为422mg/L,盛有1L纯水的第三吸收瓶内水澄清,证明二氧化氯气体已吸收完全,经对第一和第二吸收瓶内吸收二氧化氯整体计算得,二氧化氯溶液纯度为98%,二氧化氯溶液中二氧化氯收率为25%。

[0035] 对比例:

[0036] 参数同实施例1,区别在于,催化剂由FeCl₃替换为相应量的氯化锰,制得高纯二氧化氯溶液,经计算,收率为0.15%,二氧化氯溶液纯度91%。可得锰化氯对亚氯酸钠溶液与CO₂反应并不起催化作用。经分析,Fe³⁺可水解促进亚氯酸钠与二氧化碳的反应提供酸性条件,从而使反应快速进行。

[0037] 实施例2:

[0038] 本实施例中采用的高纯二氧化氯溶液的制备装置同实施例1。

[0039] 高纯二氧化氯溶液的制备过程同实施例1,区别在于,二氧化碳出口压力0.2Mpa,亚氯酸钠溶液溶质质量分数为8%,亚氯酸钠溶液中含有FeCl₃和CoCl₂,FeCl₃质量占比为2%,CoCl₂质量占比为3%,反应温度30℃,30min后,制得高纯二氧化氯溶液,盛有2L纯水的第二吸收瓶的二氧化氯浓度为1522mg/L,盛有2L纯水的第三吸收瓶的二氧化氯浓度为450mg/L,盛有1L纯水的第三吸收瓶内水澄清,证明二氧化氯气体已吸收完全,经对第一和第二吸收瓶内吸收二氧化氯整体计算得,二氧化氯溶液纯度为96%,二氧化氯溶液中二氧化氯收率为30%。

[0040] 实施例3:

[0041] 本实施例中采用的高纯二氧化氯溶液的制备装置同实施例1。

[0042] 高纯二氧化氯溶液的制备过程同实施例1,区别在于,二氧化碳出口压力1.0Mpa,亚氯酸钠溶液中亚氯酸钠质量占比为5%,FeCl₃质量占比为5%,反应温度45℃,15min后,制得高纯二氧化氯溶液,盛有2L纯水的第二吸收瓶的二氧化氯浓度为1402mg/L,盛有2L纯水的第三吸收瓶的二氧化氯浓度为496mg/L,盛有1L纯水的第三吸收瓶内水澄清,证明二氧化氯气体已吸收完全,经对第一和第二吸收瓶内吸收二氧化氯整体计算得,二氧化氯溶液纯度为95%,二氧化氯溶液中二氧化氯收率为28%。

[0043] 实施例4

[0044] 本实施例中采用的高纯二氧化氯溶液的制备装置同实施例1。

[0045] 高纯二氧化氯溶液的制备过程同例3,区别在于,CO₂通入时间为30min,制得高纯二氧化氯溶液,其中,盛有2L纯水的第二吸收瓶的二氧化氯浓度为1531mg/L,盛有2L纯水的

第二吸收瓶的二氧化氯浓度为626mg/L,盛有1L纯水的第三吸收瓶内水澄清,证明二氧化氯气体已吸收完全,经对第一和第二吸收瓶内吸收二氧化氯整体计算得,二氧化氯溶液纯度为93%,二氧化氯溶液中二氧化氯收率为35%。

[0046] 实施例5:

[0047] 本实施例中采用的高纯二氧化氯溶液的制备装置同实施例1。

[0048] 高纯二氧化氯溶液的制备过程同实施例1,区别在于,二氧化碳出口压力1.5Mpa,亚氯酸钠溶液中亚氯酸钠质量占比为5%, FeCl_3 质量占比为5%,反应温度35℃,10min后,制得高纯二氧化氯溶液,其中,盛有2L纯水的第一吸收瓶的二氧化氯浓度为1226mg/L,盛有2L纯水的第二吸收瓶的二氧化氯浓度为582mg/L,盛有1L纯水的第三吸收瓶内水澄清,证明二氧化氯气体已吸收完全,经对第一和第二吸收瓶内吸收二氧化氯整体计算得,二氧化氯溶液纯度为98%,二氧化氯溶液中二氧化氯收率为26%。

[0049] 实施例6

[0050] 本实施例中采用的高纯二氧化氯溶液的制备装置同实施例1。

[0051] 高纯二氧化氯溶液的制备过程同例5,区别在于, CO_2 通入时间为30min,制得高纯二氧化氯溶液,其中,盛有2L纯水的第一吸收瓶的二氧化氯浓度为1003mg/L,盛有2L纯水的第二吸收瓶的二氧化氯浓度为673mg/L,盛有1L纯水的第三吸收瓶内水澄清,证明二氧化氯气体已吸收完全,经对第一和第二吸收瓶内吸收二氧化氯整体计算得,二氧化氯溶液纯度为92%,二氧化氯溶液中二氧化氯收率为22%。

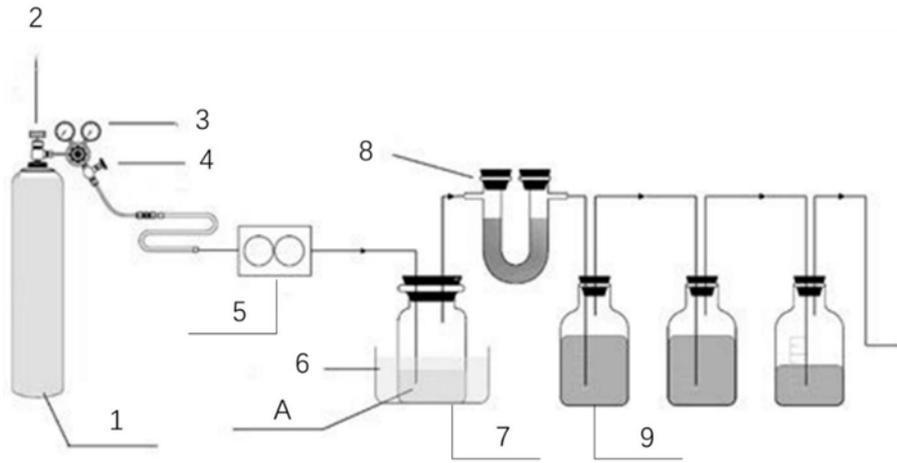


图1