

水产养殖用新型杀菌剂 ClO_2 的制备与应用

THE PREPARATION AND APPLICATION OF CHLORINE DIOXIDE AS A NEW TYPE OF DISINFECTANT USED IN AQUICULTURE

郑建华¹ 韩舞鹰²

(¹ 厦门市环境保护科研所 361006)

(² 中国科学院南海海洋研究所 广州 510301)

 二氧化氯(ClO_2)于1811年首先由 Humphrey Davey 制得,1921年始用于纸浆的漂白。它在水处理中的应用始于1944年。当时美国 Niagara Falls 水厂为控制水中由于藻类繁殖与酚污染所产生的气味,率先使用二氧化氯获得成功^[1]。

二氧化氯在室温下是一种黄色或黄绿色气体,具有与氯和臭氧相类似的刺激性气味,沸点 $11\text{ }^\circ\text{C}$,凝固点 $-59\text{ }^\circ\text{C}$,易溶于水(溶解度约为氯的5倍)。与氯不同,其在水中以纯粹的溶解气体的形式存在,不易发生水解反应。它具有极强的氧化性,其氧化能力是单质氯的2.6倍。其杀菌活性极高,是环氧乙烷的1075倍,但不发生氯代反应。由于二氧化氯具有杀菌效果好、用量少、作用快,杀菌能力受pH

的影响小,持续作用时间长,可除酚而不会生成臭味很大的氯酚等优点,目前国内外已将其广泛用于饮用水、工业废水、医院污水、工业循环冷却水、家禽宰杀、室内卫生、啤酒制造等领域的消毒、灭菌、除藻以及纸浆漂白、空气净化和食品防腐保鲜等方面^[2~5]。而国内近两年在水产养殖业中,二氧化氯因具有杀菌消毒谱广、效果好、作用时间短、持续时间长、剂量少、低毒(近乎于无毒)等特点被作为消毒剂使用,并已证明它对经水传播的病原微生物均有较好的消毒效果,且对养殖生物生长发育没有影响^[6,15~17]。本文即就二氧化氯的制备方法及其在水产养殖中的应用现状作一介绍。

由于二氧化氯受紫外线照射

或受热后会渐渐分解,因此给它的生产、运输和贮存带来了一定的难度。目前在水产养殖上应用一般都需要现场发生,就地使用。市场上二氧化氯制备方法主要有3种,一种是二氧化氯稳定液,一种是固体二氧化氯,还有一种是二氧化氯发生器。

1 稳定性二氧化氯的制备及使用

1.1 稳定性二氧化氯水溶液的制备

利用化学法,以氯酸钠或亚氯酸钠为原料,制备出高纯度的二氧化氯气体,再吸收此二氧化氯溶解

收稿日期:2000-04-14;

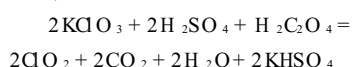
修回日期:2000-05-25

于含碳酸钠、硼酸钠或其他碱金属、碱土金属及过氧化物的水溶液中,浓度在百分之几(一般为5%~7%)时可稳定存在,此即所谓稳定 ClO_2 溶液^[7-9]。

制备二氧化氯气体的化学方法主要有:

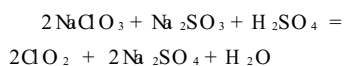
(1) 以氯酸钠(氯酸钾)为原料的方法^[7-10]

法1:用氯酸钾(或氯酸钠)为原料,与硫酸、草酸反应以制取



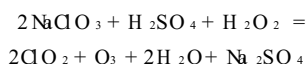
此法是将氯酸钾(或氯酸钠)、硫酸、草酸置于反应瓶,充分振荡,使反应物混和均匀,加热。

法2:用氯酸钠为原料,与硫酸、亚硫酸钠反应以制取



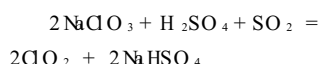
反应是在恒温水浴中进行,温度控制在50~55℃之间,系统在微正压下运行。

法3:用氯酸钠为原料,与硫酸、过氧化氢反应以制取



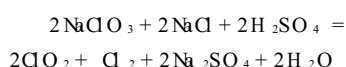
其做法是先溶解固态反应物,再混合反应。

法4:氯酸钠-二氧化硫法,或称 Mathieson 法,它用氯酸钠为原料,与硫酸、二氧化硫反应以制取二氧化氯



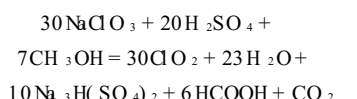
此法是制二氧化氯最早的工业方法。此法的特点是产物中没有 Cl_2 存在。反应需在减压下进行,生成的二氧化氯用水吸收制成溶液。氯酸钠的转化率达88%。但该工艺收率较低,通常用于生产亚氯酸钠。

法5:氯酸钠-食盐法,它用氯酸钠为原料,与硫酸、食盐反应以制取二氧化氯

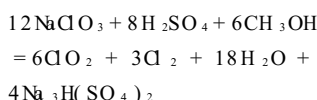


此法操作简单,收率较高,但副产大量的硫酸钠,回收较困难。

法6:用氯酸钠为原料,与硫酸、甲醇反应以制取

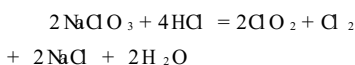


副反应:



此法采用高酸度反应介质。主反应可连续进行,转化率达99%以上。此工艺操作简单,容易控制,生产效率高,目前是国际上较先进的生产工艺。

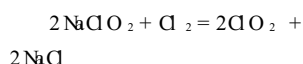
法7:氯酸钠-盐酸法,它用氯酸钠为原料,与盐酸反应以制取二氧化氯



盐酸在这里既是还原剂,又是酸化剂,生成的 NaCl 可用于电解制 NaClO_3 ,因而可降低生产成本。缺点是一次投资多,收率低,氯气含量高。

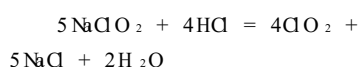
(2) 以亚氯酸钠为原料的方法^[7-8]

法1:亚氯酸钠-氯气法,它用亚氯酸钠为原料,与氯反应以制备二氧化氯



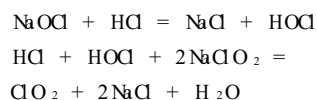
为使亚氯酸钠反应完全,获得高的转化率,一般要使用过量的氯气(但过量倍数应尽量小,以减少产品中的残余氯)和较高浓度的亚氯酸钠,并在酸性条件下反应。

法2:亚氯酸钠-盐酸法(CCV法),它用亚氯酸钠为原料,与盐酸反应以制取二氧化氯



此法通常是在实验室和小规模生产上采用。操作简单、安全,产物中不含氯。

法3:次氯酸钠-亚氯酸钠-盐酸法



此法转化率高,易于工业化,但原料费用高。

1.2 稳定性二氧化氯的使用

稳定性 ClO_2 水溶液为无色(或淡黄色)、无味、无嗅、无腐蚀性的透明溶液,不易燃、不挥发、不易分解,性质稳定,能在-5~95℃下贮存2a之久而不变性^[1-8]。而且,稳定性 ClO_2 水溶液中 ClO_2 的浓度比一般的未稳定的 ClO_2 水溶液高。

据张雷等1996年报道,稳定性二氧化氯水溶液是一种性能良好的广谱消毒剂,为获得更好的杀菌效果,一般需要活化之后再使用,常用的活化剂是某些酸或某些酸性盐,如柠檬酸、盐酸、三氯化铁、三氯化铝等。因为 ClO_2 加入碱性稳定剂后,发生歧化反应,生成比较稳定的亚氯酸盐。因此,只有在稳定溶液中加入酸,使亚氯酸盐分解,释放 ClO_2 。

一般在使用现场,按照水域体积及杀菌要求或鱼、虾病情所需二氧化氯的有效释放量的不同,向稳定性二氧化氯水溶液中加入一定量的酸性活化剂,混匀、活化后,泼洒在要杀菌的水体。

二氧化氯可使水体中的细菌、病毒等微生物蛋白质中的多肽键分解、断裂而失去功能致死;能分解养殖水体中残饵和水生动物的排泄物等有机污染物,中和亚硝酸盐,降解水中锰、铜、汞等有毒物质毒性,控制有害水的发生和促进混浊水体中有益浮游植物的生长繁殖。有除异味和增氧作用,对鱼

虾类无不良应激反应。吴垠等^[6]的实验表明二氧化氯能明显改善养殖水环境。他们使用二氧化氯处理水产养殖用水(实验室规模),测定水化学指标及水中细菌数量的变动,结果表明:(1)二氧化氯能够明显增加水环境中的溶解氧(增氧量为5.8%~22.7%),降低水中COD和NH₃-N值(COD降低幅度为26.0%~58.8%,NH₃-N清除率为19.4%~38.5%);(2)二氧化氯浓度为0.2×10⁻³mol/m³至1.2×10⁻³mol/m³可明显降低海水中弧菌数和细菌总数,随着药物浓度增大,抑菌作用增强。

2 固体二氧化氯的制备及使用

由于稳定性二氧化氯水溶液运输和使用费用均较高(氯酸盐或亚氯酸盐生成二氧化氯再制成稳定性二氧化氯,工艺复杂,水溶液又运输量大),因此近两年水产养殖业中出现了固体二氧化氯。

这一类产品主要有我国上海文华消毒研究所的鲍立峰等人^[1]开发出的非吸附型稳态二氧化氯固体消毒剂和湖南医科大学的李清解等人^[2]研制的固体一元包装稳定性二氧化氯消毒剂以及广东、福建等地市场出现的主要用于水产养殖业的杀菌、消毒及鱼、虾病防治的二元包装固体二氧化氯产品。鲍立峰等人的做法是:先按常规以亚氯酸钠或氯酸钠制取二氧化氯气体,溶于水制成低浓度稳定性二氧化氯溶液,再采取不同稳定措施,分别浓缩成中浓度、高浓度至超高浓度溶液,在特定的稳定条件下脱水固化成粉剂并压制成药片速溶片剂。它在使用时需要先溶解并加酸活化。李清解等人的做法则是:取亚氯酸钠3份,增效剂2份,酸性激发剂4份,稳定剂1份,分别按一定方法处理后在无水条件下混合成均匀粉末,包装。使用时按一定比例

溶于自来水中,轻轻摇匀即得淡黄色消毒剂。

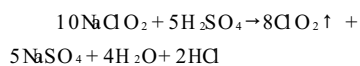
广东、福建等地的二元包装固体二氧化氯产品也是基于化学法制二氧化氯的原理,其主要成分含含氯氧化物和酸性激发剂。具体做法是采用一定方法将含氯氧化物与酸性活化剂分别稳定、固化后制成A、B二组分。使用时将A、B二组分分别溶于水后再混合反应,即得二氧化氯水溶液。它需静置混合液一段时间,以使反应完全,然后再稀释混合液,泼洒所应用的水体。

3 二氧化氯现场发生装置

目前用二氧化氯杀菌、消毒的,还有不少是利用二氧化氯发生装置现场制备二氧化氯。其优点是可以现生产,现使用,减少了运输、贮存费用。但一次性投资较多,且设备运行、维护也需要一定技术。这些装置主要用于给、排水及各类污水的消毒,用于水产养殖的目前还不多。它们主要基于3种工艺:亚氯酸盐法、氯酸盐法和电解法。

3.1 亚氯酸盐法

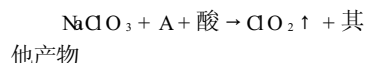
它包括亚氯酸钠的氧化(氯化)和亚氯酸钠的酸分解。氧化法原理即前面介绍过的亚氯酸钠-氯气法,它采用NaClO₂溶液与氯水进行反应。酸分解法原理同前面讲过的亚氯酸钠-盐酸法(CCV法),采用NaClO₂溶液与一定浓度的酸溶液反应生成ClO₂,但不同的发生装置设计可能采用不同的酸。哈尔滨建筑大学的黄君礼等^[3]已成功地开发了亚氯酸钠酸分解法发生ClO₂的装置——实用I型ClO₂发生器(专利号:942232447-X)。其反应机理为:



3.2 氯酸盐法

氯酸盐法是在高酸度介质中还原氯酸钠(NaClO₃)制取ClO₂。不同的

专利采用了不同的还原剂和酸激发剂。如中国专利ZL.94111378.7提到的发生装置就是采用前面介绍过的氯酸钠-食盐法^[2],而黄君礼等^[3]就此法开发出的ClO₂发生装置——实用II型ClO₂发生器(专利号:952-19889.4),即以NaClO₃作主要原料,同时选择A物质作还原剂生产ClO₂。其制备反应也是氧化还原反应,反应式为:



氯酸盐法和亚氯酸盐法发生ClO₂的装置的本质都是一现场混合反应器,它们都是通过一定装置将反应溶液在现场混合,产生的ClO₂立即用于杀菌消毒。

3.3 电解发生装置

现场制备ClO₂的电解发生装置因原料的不同又分为3种方法。

法1:以食盐溶液为电解液,在电场作用下,阳极室内氯离子在阳极失去电子不仅形成氯气,而且在中性电极的作用下,生成二氧化氯和过氧化氢等,从而同时产生ClO₂、Cl₂、H₂O₂的复合消毒剂^[2,3,7,10,13,14]。

法2:电解亚氯酸盐法,同时用空气将二氧化氯吹脱出来,然后再加入水中。此法可提高产物中二氧化氯纯度^[10]。

法3:电解氯酸盐制备二氧化氯法。它成本比电解亚氯酸盐低,但需控制电解液的酸度,并采用石墨电极,且溶液中必须保持一定的二氧化氯浓度^[3,10]。

4 结束语

目前在水生经济动物病害防治中使用消毒剂已很普遍,而较为常用的如漂白粉、次氯酸钠、漂粉精等氯化剂型消毒剂及其氯化产物对水生养殖生物和整个养殖生态环境的毒副作用很大,其结果是即使低浓度的有效氯也会使大量的养殖生态环境中有益生物死亡,水生养殖

生物生长发育停滞甚至死亡。而二氧化氯是一种氧化剂,它不发生氯化作用。因此没有氯化剂的毒副作用。其安全性能已被世界卫生组织列为 A1 级,是国际社会公认的氯系列消毒剂的理想的替代产品。它不仅可作为一种高效杀菌消毒剂,控制致病微生物的传播媒介,有效地预防水产养殖中传染性疾病的发生和流行,而且具有良好的水质净化效果,能够增加水环境中的溶解氧及降低化学耗氧量和氨氮量,减少水体富营养化,提供适宜的养殖水环境。因此,我们应积极推广这一新型广谱杀菌剂,并在使用中不断总结经验,制定相关标准,开发使用更方便、更安全、更经济的产品,使它能为我们的生产、生活服务。

参考文献

- 1 尹长春、赵小军、王宝丰等。化学工业与工程,1999,16(3):181~183
- 2 袁耀平。林产化工通讯,1999,33(1):17~18
- 3 黄君礼、李海波、王 丽。环境科学进展,1997,5(2):55~60
- 4 闭武勤、邹爱鑫、徐旺生。湖北化工,1998,6:11~12
- 5 王文明、杜一平。现代化农业,1999,1:25
- 6 吴 垠、马悦新、祝国芹等。水产科学,1998,17(4):10~13
- 7 陈小泉、李艳如、徐伟昌。现代化工,1998,9:41~43
- 8 王克坚、王小平。湖南化工,1997,27(2):1~5
- 9 李伯骥。化学工程师,1997,3:45~47
- 10 温和瑞、余建平。赣南师范学院学报,1998,3:57~60
- 11 鲍立峰、潘希和、宣彭成等。中国消毒学杂志,1999,16(2):79~83
- 12 李清解、余嘉政、唐运安等。湖南医科大学学报,1999,24(3):296~298
- 13 郝建军、谭 勇、牟世辉等。工业用水与废水,1999,30(2):53~54
- 14 孔向东、王 颖。铁道标准设计,1999,5:97~98
- 15 Huang Junli, Wang Li, Ren Nanqi *et al.*. *Wat. Res.*, 1997, 31(3): 607~613
- 16 Huang Junli, Wang Li, Ren Nanqi *et al.*. *Wat. Res.*, 1997, 31(3): 455~460
- 17 Jeongmok Kim, Yangsoon Lee, Sean F. Ó Keefe *et al.*. *JAOCS*, 1997, 74(5): 539~542

(本文编辑:刘珊珊)