

二氧化氯制备新工艺方法的研发

陈祥衡^{1,2*}

(1.深圳中科欧泰华环保科技有限公司,广东 深圳 518112;
2.深圳欧泰华工程设备有限公司,广东 深圳 518115)

摘要:对化学法高纯二氧化氯制备工艺方法进行了归纳,并针对应用在高纯发生器的工艺方法进行了具体分析,指出影响发生器广泛应用所存在的主要问题;针对问题现状及客户要求,提出了高纯二氧化氯制备新工艺,最终研发出低酸法制备新工艺法。通过数据对比发现,新工艺达到了非常理想的效果,其指标国内领先,并在实际应用中得到验证,可在水处理领域发挥更广泛、更有效的作用。同时,对于纸浆漂白用发生装置及消毒剂生产装置性能指标的提升也是一个很好的借鉴。

关键词:高纯二氧化氯制备;新工艺方法;低酸法;残液量;残酸量

中图分类号:TQ03-39

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)01-0169-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.01.040

Development of new preparation method for chlorine dioxide

CHEN Xiang-heng^{1,2*}

(1.Shenzhen Outaihua Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shenzhen 518112, China;
2.Shenzhen Outaihua Engineering Equipment Co., Ltd., Shenzhen 518115, China)

Abstract: The chemical preparation methods for high purity chlorine dioxide are summarized, and the process methods that are used in high purity generator are analyzed in detail. The main existing problems that limit the wider application of generator are put forward. Aiming at the problem situation and the requirements of customers, the research and development of new technology method for high purity chlorine dioxide is put forward, and the novel low acid preparation method is finally developed. It is found through comparison that the new method achieves an ideal effect. The indexes lead among domestic same methods and are verified in practical applications. The new method can play a wider and more effective role in the water treatment field. At the same time, it also supplies a good reference for the improvement of the performance indexes in generator for pulp bleaching and in the production facility of disinfectants.

Key words: preparation of high purity chlorine dioxide; new process method; low acid method; the amount of residual liquid; the amount of residual acid

我国高纯二氧化氯(ClO_2)制备工艺方法(以下称制备方法)是在 20 世纪 80 年代末、90 年代初期,继混合 ClO_2 发生器研发^[1]之后,研制出高纯 ClO_2 发生器的基础上逐步确定的,之后,又相继研发出了 ClO_2 消毒剂生产装置以及纸浆漂白用工业型 ClO_2 发生装置。高纯 ClO_2 虽然在水处理领域长期应用,但也暴露出一些问题,制约着高纯 ClO_2 发生器更广泛、更深入的应用。本文中仅针对高纯 ClO_2 制备方法所存在的相关问题及研发效果,进行以下分析、研究。

1 现行高纯二氧化氯制备工艺方法

首先,了解一下目前的高纯 ClO_2 制备工艺方法。到目前为止,在国际上 ClO_2 制备方法有许多,主要有 3 大类,Mathieson 法、R 法和 SVP 法^[2]。从

这些制备方法来看^[3],还原剂不同,反应产物就不同,反应条件不同,反应产物也会有所不同,从而就有了高纯 ClO_2 和混合 ClO_2 之分。我国高纯发生器的研发,一开始全部采用的是亚氯酸钠法,盐酸作还原剂。但是,采用该法的最大缺陷就是制备成本高,并且在设计或使用中还会由于设计、操作不当等因素造成爆炸,导致设备损坏,直接影响到安全生产问题^[4],所以,应用一直都比较少。之后,氯酸钠法的发生器也随之研发出来了。

氯酸钠法制备高纯 ClO_2 工艺方法较多^[5],根据有关资料介绍(取自广西柳江造纸厂张达俊资料),国际上主要有 Mathieson 法、Solvay 法、R8 法、R8/R10 法、R11 法、SVP-LITE 法等 10 种方法。这些高纯 ClO_2 制备工艺方法是经过多年的研究而研发出来的制备方法,并在实际中得到了应用。但是,通过

收稿日期:2017-06-07;修回日期:2017-10-28

作者简介:陈祥衡(1952-),男,大学,高级工程师,主要从事发生器及工业型高纯二氧化氯(含消毒剂)制备技术的研究,通讯联系人,0755-25726186-816,52cxh@163.com。

多年的应用、选择,其中的 R8 法和 R11 法由于具有许多优势和特点,因此,在我国采用得比较多。

1.1 R8 法

R8 法采用 CH₃OH 作还原剂,通常称为甲醇法。R8 法(单容器法 SVP)工艺较为先进^[6],被称为目前国际上主流的先进路线,在纸浆漂白中应用较多。根据此反应情况看,结果是各不相同的(见表 1)^[7]。

表 1 CH₃OH 法主、副反应产物对比

反应形式	生成 ClO ₂ 量/ (kg·kg ⁻¹)	生成 Cl ₂ 量/ (kg·kg ⁻¹)	R 值*
主反应	0.63	0	—
副反应(酸度低时)	0.32	0.17	1.96
副反应(含 NaCl 过高)	0.63	0.33	2.02

注:R*为摩尔比,即 R=ClO₂/Cl₂。

从表 1 中可以看出,CH₃OH 法在制备过程中指标控制的好坏,反应结果是不同的,若产生了氯气,势必会影响到产品纯度^[8]。由于存在着这些问题,甲醇法主要还是多用于纸浆漂白用等工业型装置上^[9],发生器几乎不采用该方法。

1.2 R11 法

采用 H₂O₂ 作还原剂,通常称为 H₂O₂ 法(或双氧水法)。根据此反应情况看,结果基本上是一样的(见表 2)^[8]。

表 2 H₂O₂ 法主、副反应产物对比

反应形式	主反应	副反应①	副反应②
气相反应产物	ClO ₂ 、O ₂	ClO ₂ 、O ₂	ClO ₂ 、O ₂

从表 2 中可以明显看出,不管控制到何种条件

(不同酸度),主反应和副反应都无氯气产生,始终保持高纯度气体状态。因此,可从根本上保证产品的纯度,是制备高纯度 ClO₂ 的最佳方法^[10]。

1.3 其他方法

上述 2 种方法都是国际上 R 法系列(或 SVP 法系列)较成熟的工艺方法,近年来,随着高纯制备技术的不断研究,国内有的公司也先后研发过蔗糖法或尿素法等新方法,并随之也研制出了蔗糖法高纯发生器。但是,因单独使用蔗糖,基础转化率比较低,对金属材料的反应器腐蚀也较重,故应用得都比较少。

2 高纯制备方法问题分析

制备高纯 ClO₂ 的工艺方法很多,但是,无论是国内、国外工艺,无论是哪一种制备方法,基本反应原理都是一致的,都是建立在强酸性溶液中,以不同的还原剂对氯酸钠(盐)进行氧化还原反应,生成 ClO₂ 的,只是工艺、设备不同罢了^[11]。

上述 2 种方法都是目前国内应用比较普遍的方法,也得到了客户们的普遍认可,一直在市场上发挥着作用。在长期应用中,发现目前化学法高纯 ClO₂ 制备工艺方法有一个共性,就是酸度要求高(比混合 ClO₂ 酸度高),并采用的都是硫酸,只是针对不同的方法,主反应的酸度要求有所不同。这种情况对于反应过程是非常有利的,尤其是对产品的纯度。但是,应用在发生器中却暴露出另外一面问题。因发生器在实际应用中与工业型发生装置不一样^[9],反应所产生的 ClO₂ 气体与反应后的残液一般是不进行气液分离的,基本上都是一同投加到被处理水

(上接第 168 页)

[11] Zhu Haisong, Mao Yanpeng, Yang Xiaojuan, et al. Simultaneous absorption of NO and SO₂ into Fe II-EDTA solution coupled with the Fe II-EDTA regeneration catalyzed by activated carbon[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 74(1): 1-6.

[12] Zhao Y, Hao R L, Guo Q, et al. Simultaneous removal of SO₂, and NO by a vaporized enhanced-fenton reagent[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 137: 8-15.

[13] 杨加强, 梅毅, 王驰, 等. 湿法烟气脱硝技术现状及发展[J]. 化工进展, 2017, 36(2): 695-704.

[14] 刘芳, 高放, 张俊丰, 等. 配 NO₂ 调节 NO_x 氧化度双循环一塔硫硝同脱研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2012, 28(5): 422-426.

[15] 孙世利. 软锰矿烟气脱硫资源化研究[D]. 成都: 四川大学, 2005.

[16] 孙峻, 苏仕军, 丁桑岚, 等. 软锰矿浆烟气脱硫资源化利用新工艺[J]. 环境工程, 2007, 25(4): 49-52.

[17] 孙维义, 苏仕军, 丁桑岚, 等. 烟气氧硫比对软锰矿浆烟气脱硫体系浸锰过程及脱硫产物的影响[J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(1): 143-148.

[18] 胡晓龙, 孙维义, 丁桑岚, 等. 用软锰矿浆烟气脱硫吸收液制备锰酸锂新工艺[J]. 湿法冶金, 2016, 35(3): 217-220.

[19] 廖兵, 伍碧, 孙维义, 等. 软锰矿浆烟气同步脱硫脱硝资源化利用新工艺[J]. 环境工程, 2013, 31(2): 57-61.

[20] 梅光贵. 中国锰业技术[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2011: 453-454.

[21] Lefers J B, Berg P J V D. Absorption of NO₂/N₂O₄, into diluted and concentrated nitric acid[J]. Chemical Engineering Journal, 1982, 23(2): 211-221.

[22] Pradhan M P, Suchak N J, Walse P R, et al. Multicomponent gas absorption with multiple reactions; Modelling and simulation of NO_x, absorption in nitric acid manufacture [J]. Chemical Engineering Science, 1997, 52(24): 4569-4591. ■

体中的(也称为酸性 ClO_2)。可是在实际应用中,不管对水体的杀菌、消毒、除藻,还是对废水进行氧化处理等,大多数水体的 pH 都是控制在中性或碱性条件下进行,才能达到较理想的处理效果。因此,若采用 ClO_2 发生器去进行水体处理,残酸的带入就成为一个非常明显的不利因素,形成了一个突出的矛盾,这样在水处理时,势必要调节水体的 pH,无形中就要增加碱的消耗,最终增加的就是水处理成本,同时,对水体中还增加了外来的残留,特别是转化率低的设备,而影响到水质^[12],这是客户所不希望的。具体情况分析如下(以下数据均以 10 000 g/h 纯 ClO_2 制备能力计)。

2.1 酸度情况

在上述介绍中,不同的方法采用的酸度都是不同的,在发生器的实际应用中,酸度情况也是各不相同的(见表 3)。

表 3 3 种方法酸度情况

项目	蔗糖法	R8 法	R11 法
反应母液酸度/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	7.0~7.6	8.0~8.5	9.0~9.8

注:R8 法无采用发生器制备,此数据为工业型装置的参数^[6]。

通过表 3 可以看出,采用发生器制备高纯 ClO_2 ,酸度都是不同的,而且都在高酸度下。因此,从反应原理中就决定了酸是非常重要的基本条件。

2.2 硫酸用量及单耗情况

在以上介绍中,不同的方法在制备中采用的都是 H_2SO_4 ,由于不同方法的酸度要求不同, H_2SO_4 量也是不同的。在发生器的实际应用中, H_2SO_4 的使用情况也是不同的(见表 4)。

表 4 2 种方法硫酸用量情况

项目	蔗糖法	R11 法
H_2SO_4 质量分数/%	50	70
投 H_2SO_4 量/($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$)	39	38
投 H_2SO_4 量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	27.2(折 100%)	42.8(折 100%)

根据 H_2SO_4 的用量, H_2SO_4 单耗如表 5。

表 5 2 种方法硫酸消耗情况

项目	蔗糖法	R11 法
H_2SO_4 消耗/($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	2.72(折 100%)	4.28(折 100%)

通过表 4、表 5 可以看到,酸度要求越高, H_2SO_4 用量就越多, H_2SO_4 单耗就越高。这些都是确保反应能够正常进行时所使用的酸量。

2.3 残液情况

用酸量大,将会直接导致反应后残液的排放量

增大(见表 6)。

表 6 2 种方法残液情况

项目	蔗糖法	R11 法
残液量/($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$)	68.6	84.0
残液中 H_2SO_4 量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	19.9(100%)	28.3(100%)
残液酸度/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	约 6.0	约 6.8
残液 H_2SO_4 质量分数/%	22.0	25.9

通过表 6 可以看出,残液量是与 H_2SO_4 投加量呈正比的,投的酸多,自然排放的残液就多,含酸也就越高,它们是相辅相承的。客户非常渴望中性 ClO_2 (或低酸量)制备工艺方法的研发,以减少在应用中残液带来的弊端,不断去扩大市场的应用领域。

2.4 转化率及成本情况

根据以上的用量,主原料转化率及制备成本情况如表 7。

表 7 2 种方法转化率、成本情况

项目	蔗糖法	R11 法
原料转化率/%	>97	>95
制备成本/($\text{元}\cdot\text{g}^{-1}$)	0.01452	0.01596

通过表 7 看到,蔗糖法 H_2SO_4 用量的减少,不仅降低成本,而且也提升了原料转化率,这是一个非常好的现象,为工艺方法的进一步改进打下了基础。

2.5 设备腐蚀情况

在我国,自高纯 ClO_2 发生器研发出来后,反应器就一直全部采用 PVC 材料制成,后经过技术改进,全部或部分改为 TA2 材,对提高设备性能的确起到了实际效果。但是,针对以上 2 种方法,不同浓度 H_2SO_4 及不同组分的反应液对反应器的腐蚀是不同的(见表 8)。

表 8 2 种方法设备腐蚀现象表

反应器材质	蔗糖法	R11 法
TA2(常温)	轻	微
TA2(50~80℃)	重	微

注:以上腐蚀现象为采用 TA2 材挂片进行腐蚀试验得出的。

通过表 8 看到,R11 法的腐蚀情况是非常轻微的,对设备寿命很有利,在现场运行的设备就可以充分证明。蔗糖法对 TA2 材产生腐蚀是较重的,对设备寿命非常不利,所以单独蔗糖法应用得较少。

3 研发新工艺方法的提出

对常用的 2 种高纯 ClO_2 制备方法进行了全面的分析,通过分析,看到了问题所在,对所分析出的问题,与客户们反映的问题基本一致。不但给应用

带来了一些不利,还制约着某些领域广泛深入的应用,所以,客户希望能够降低残液的排放量,都迫切希望能进行新的工艺方法研发。

从以上分析中也可以看到,2种制备方法都是按照氧化还原的反应原理进行的,都有着严格的工艺条件,因此,要想简单地降低 H_2SO_4 量是不可能的,否则,就达不到理想的反应效果,甚至会影响到反应的进行,失去了实际意义。近些年来,不少厂家也曾进行过各种研究,做了一定的尝试,如直接提高 H_2SO_4 浓度,或通过减少反应母液中的水来提高 H_2SO_4 浓度,以降低 H_2SO_4 用量,但带来的却是爆炸的危害,使反应无法正常进行,问题得不到根本解决。即使有对 R11 法制备进行技术改进的,也只是在反应器结构上进行一些变更^[13],而没有人去涉足新制备方法的研发,所以,都没有从根本上解决问题,可见研发是有一定难度的。综合以上可以清楚地认识到,在采用以上 2 种制备方法中,要想降低 H_2SO_4 量,减少残液量是行不通的,只有走研发新工艺方法的路子,研发新工艺配方、新原料配比才有可能实现。

研发新制备方法提出后,通过各种工艺配方的分析、选择,并进行了大量的试验,经过约 1 年的时间,最终研发确定了新的制备工艺方法,称之为低酸量制备工艺方法(简称低酸法,获得国家发明专利^[14]),解决了上述相关问题,拿出了相关数据。

4 新工艺方法结果比较分析

通过数据比较,新研发的低酸法不仅解决了多年来一直想解决的问题,而且,也带来了其他指标参数的提高,这是研发所带来的意外成果,现分别进行以下数据分析(以下数据均仍以 10 000 g/h 纯 ClO_2 制备能力计)。

4.1 酸度的比较

酸度是反应的基本条件,低酸法也不例外(见表 9)。

表 9 3 种方法酸度情况对比表

项目	低酸法	蔗糖法	R11 法
反应母液酸度/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	8.0~8.5	7.0~7.6	9.0~9.8

通过表 9 看到,低酸法的酸度也是挺高的,但比 R11 法还是低些,这与上述介绍是一致的,说明了酸度是非常重要的基本条件。在保证酸度的情况下,才能降低 H_2SO_4 的用量,在原工艺方法中,这是非常难以做到的。

4.2 硫酸用量及单耗比较

低酸法的 H_2SO_4 用量和单耗,研发最终得到的结果如表 10、表 11。

表 10 3 种方法硫酸用量对比表

项目	低酸法	蔗糖法	R11 法
H_2SO_4 质量分数/%	70	50	70
投 H_2SO_4 量/($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$)	15	39	38
投 H_2SO_4 量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	16.9(100%)	27.2(100%)	42.8(100%)

表 11 3 种方法硫酸消耗对比表

项目	低酸法	蔗糖法	R11 法
H_2SO_4 消耗/($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1.69	2.72	4.28

通过表 10、表 11 看到,低酸法的 H_2SO_4 用量的确下降了不少,这是从未有过的低酸量。 H_2SO_4 用量下降了,单耗自然也就下降了,在国内属于领先水平,在国际上也是先进的指标,为发生器整体性能指标的提高奠定了重要基础。

4.3 残液情况比较

残液情况是此次研发重点要解决的问题,研发结果数据如表 12。

表 12 3 种方法残液对比表

项目	低酸法	蔗糖法	R11 法
残液量/($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$)	38.2	68.6	84
残液中 H_2SO_4 量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	9.5(100%)	19.9(100%)	28.3(100%)
残液酸度/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	约 5.08	约 6.0	约 6.86
残液 H_2SO_4 质量分数/%	18.4	22	25.9

通过表 12 看到,残液量最终实现了下降,这也是客户们所期盼的,仅低酸法的残液量就比 R11 法下降了 54.5%,达到了研发的最终目的。

4.4 转化率及成本比较

再比较一下转化率和制备成本(见表 13)。

表 13 3 种方法转化率、成本对比表

项目	低酸法	蔗糖法	R11 法
原料转化率/%	>98	>97	>95
制备成本/($\text{元}\cdot\text{g}^{-1}$)	0.01072	0.01452	0.01596

通过表 13 很清楚地看到, H_2SO_4 量的减少不但没有影响到反应效率,反而有了一定提高,这是意想不到的,高纯制备转化率达到 95% 以上,就已经是高指标了,现在低酸法的转化率很容易便可达到 98% 以上,这是高纯制备方法的一个突破,使设备性能有了大大提高。同时,酸量的减少必然对制备成本降低带来好处,如今成本仅为 0.010 72 元/g,是国内高纯发生器所没有的水平(无残液回收工艺),

属国内领先。

4.5 设备腐蚀情况比较

新研发低酸法反应器也采用的是 TA2 材,一是为了提高设备性能,二是便于使用电磁感应加热技术对反应器进行加热。采用新工艺方法、新配方后,对 TA2 材进行挂片腐蚀试验,腐蚀现象比较如表 14。

表 14 3 种方法设备腐蚀现象对比表

反应器材质	低酸法	蔗糖法	R11 法
TA2(常温)	微	轻	微
TA2(50~80℃)	微	重	微

注:以上腐蚀现象为采用 TA2 材挂片进行腐蚀试验得出的。

通过表 14 看到,低酸法的腐蚀现象与 R11 法相像,对 TA2 材腐蚀情况也是非常轻微,这对延长设备寿命非常有利,从目前现场运行的设备来看,也得到了证实。对 TA2 材反应器的轻微腐蚀,也是研发的又一成功之处。

5 研发新工艺方法的意义

通过上述对比分析十分清楚地看到,低酸法的研发成功不仅降低了 H_2SO_4 投加量,减少了残液排放量及含 H_2SO_4 量,解决了客户们所迫切需要解决的问题(在应用现场已得到了很好的验证),而且还提高了转化率,降低了制备成本,更可喜的是对 TA2 材腐蚀轻微,确保了反应器的使用寿命。通过以上各项数据参数可以充分说明,低酸法的研发是非常成功的,这些指标都是 ClO_2 制备技术研发所希望的,在实现研发目的之外,还带来了其他重要指标的提升,各项指标均达到了国内的最好水平,使低酸法发生器有了一个大的、质的飞跃,成为国内性能指标最优的高纯发生器产品。

不仅发生器如此,若将低酸法工艺方法嫁接到漂白等工业型 ClO_2 发生装置上,也是有着非常重要的意义的,在降低漂白成本、原料消耗的同时,残液量的下降也给硫酸盐的处理回收减少了负担,促进了漂白整体费用的下降,这也将是漂白领域的一个新的优势、新的进步。在低酸法的研发中,仍然采用的是公司近年研发的电磁感应加热技术,因此,是唯一一款真正意义上的节能高效产品。

6 结语

ClO_2 进入中国近 30 年了,其高纯制备工艺方法一直采用业内公认的 R8 法和 R11 法,在发生器

方面主要采用就是 R11 法,随着国民经济的快速发展,其工艺方法也进行过一些研发、改进,但都没有实质性的提高。

针对高纯 ClO_2 发生器所存在的问题,进行新技术的研发,选择确定新的制备工艺方法是非常重要的。在国家大力提倡“全民创新,万众创业”的形势下, ClO_2 行业也同样如此,只有走创新之路,才能对应用多年,而且成熟的工艺方法进行改进,才能实现工艺方法的突破,这是国内高纯发生器所无法比拟的,不仅可以进行饮用水消毒,而且在其他水处理领域更能发挥出优势,特别是高含氧、镍等较难处理的各种工业废水,更能体现出其独特的性能和优势,不仅处理效果理想,而且还可降低处理成本。

高纯发生器制备新工艺方法研发成功,对漂白用及消毒剂生产工业型发生装置的工艺方法改进也是一个很好的借鉴,会使造纸业更加具有竞争优势,将会对造纸业带来新的技术进步、新的经济效益。

参考文献

- [1] 穆超银.二氧化氯发生器的前景何在[A]//第十届全国二氧化氯生产应用技术研讨会论文集[C].天津:全国二氧化氯协作组,2004:35-37.
- [2] 倪永浩.现代二氧化氯制备技术[J].陕西科技大学学报,2003,(3):6-9.
- [3] 陈祥衡.二氧化氯制备还原剂的分析探讨[J].中国造纸,2011,(2):63-68.
- [4] 石杨,陈祥衡,崔永顺,等.一种二氧化氯气体制备系统及其制备方法:CN,104229740A[P].2014-12-24.
- [5] 陈赞.过氧化氢法制备环境友好氧化剂二氧化氯工艺及反应动力学研究[D].广州:华南理工大学,2003.
- [6] 焦德锡.SVP(R8)法 ClO_2 制备系统的特点和试运行情况[J].中国造纸,1996,15(1):29-33.
- [7] 覃庆林,陶伟强.提高 R8 法二氧化氯产率的几点措施[J].中华纸业,2001,(8):45-46.
- [8] 蒋利辉,冯李文,张俊.双氧水法制备稳定性的研究[A]//第四届全国二氧化氯生产应用技术研讨会论文集[C].天津:全国二氧化氯协作组,1998:18-21.
- [9] 陈祥衡.二氧化氯常压工艺在工业水处理中的优势分析[J].水工业市场,2011,(10):66-71.
- [10] 陈祥衡.二氧化氯漂液制备研究[J].造纸化学品,2010,22(6):38-43.
- [11] 陈祥衡.二氧化氯制备工艺探讨[J].中国造纸,2009,(3):41-46.
- [12] 蒋丹丹.饮用水二氧化氯消毒副产物亚硫酸盐的去除方法研究[D].南京,南京理工大学,2012.
- [13] 崔永顺,陈祥衡,卫志兵,等.一种高效制备高纯度二氧化氯的方法及其专用设备:CN,103482576A[P].2014-01-01.
- [14] 吴渤,陈祥衡,石杨.低酸量制备二氧化氯的方法及装置:CN,106115624A[P].2016-11-16.■