

文章编号: 0253-2468(2001)-增刊-0070-05 中图分类号: X131.2 文献标识码: A

标准状态下水溶性二氧化氯的稳定及歧化

裴元生^{1,2}, 栾兆坤¹, 朱 琨², 田朝晖² (1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 兰州铁道学院环境科学与工程学院, 兰州 730070)

摘要:在电子活度($p\varepsilon$)和 pH 优势区域图上,建立了包括氯酸根、二氧化氯、亚氯酸、亚氯酸根、次氯酸、次氯酸根、氯气和氯离子的氯体系多元平衡模式;发现二氧化氯在极强酸度和高电子活度区域稳定存在,水溶性二氧化氯则不稳定.同时,根据反应自由能变化,提出了摩尔电子驱动力的概念,借助它分析了二氧化氯在水溶液中的歧化趋势,结果表明,二氧化氯在碱性溶液中的歧化反应远比在酸性溶液中进行得快,在全 pH 范围内,二氧化氯表现出趋于强酸环境而保持自身稳定的趋势,与由 $p\varepsilon$ - pH 优势区域图所确立的二氧化氯稳定区定位相一致,从而验证了二氧化氯稳定存在区域的正确性.

关键词:二氧化氯;稳定性;歧化;反应自由能

Stability and disproportionation of aqueous chlorine dioxide in the standard state

PEI Yuansheng^{1,2}, LUAN Zhaokun¹, ZHU Kun², TIAN Zhao-hui² (1. Research Center for Eco-Environ Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085; 2. Dept of Environ Engineering, Lanzhou Railway University, Lanzhou 730070)

Abstract: The predominance area diagram of electron activity ($p\varepsilon$) as a function of pH for chlorine system with chlorate ion, chlorine dioxide, chlorous acid, chlorite ion, hypochlorous acid, hypochlorite ion, molecular chlorine and chloride ion has been constructed. It is found that chlorine dioxide is stable under extremely strong acidity and high electron activity, and that aqueous chlorine dioxide is unstable. Moreover, a concept of mole electron driving force (MEDF) was advanced in accordance with the changes of Gibbs free energy in the disproportionation reaction of chlorine dioxide, by which the tendency of chlorine dioxide disproportionation in aqueous solution was analyzed. As a result, chlorine dioxide disproportionates in alkaline solution more quickly than does in acid solution. Within the whole pH range, chlorine dioxide tends to exist under strongly acid condition and to keep itself stability, which corresponds to the predominance area of chlorine dioxide in $p\varepsilon$ - pH diagram.

Keywords: chlorine dioxide; stability; disproportionation; free energy

1 前言

在饮用水消毒处理中,二氧化氯(ClO_2)由于其高效、不产生三氯甲烷致癌物等特点已成为继氯气(Cl_2)之后主要的替代消毒剂.20世纪70年代,以 Na_2CO_3/H_2O_2 稳定的 ClO_2 水溶液产品问世,但是,黄君礼等通过研究发现这种溶液实质上是 ClO_2 与 Na_2CO_3 和 H_2O_2 发生氧化还原与质子传递反应之后生成的含有 HCO_3^- 和 ClO_2^- 的 Na_2CO_3 溶液^[1,2].对 ClO_2 物理化学性质和水溶液稳定贮存技术的研究,为 ClO_2 在水处理工程中的应用提供了技术保障.但是,由于氯氧化物之间氧化还原反应复杂,截至目前,尚未弄清 ClO_2 在水溶液中的确切反应途径,使 ClO_2 的广泛应用受到限制.

为探索 ClO_2 的稳定性和分解趋势,本文根据浓度平衡的思想,绘制了多元氯体系的 $p\varepsilon$

基金项目:国家自然科学基金重点项目(58938300)

作者简介:裴元生(1967—),男,博士生

-pH 优势区域图,确定了 ClO_2 的稳定存在区域,说明了常规水溶液中 ClO_2 性质不稳定的原因.提出了摩尔电子驱动力(MEDF)的概念,并借助 MEDF 分析酸碱水溶液中 ClO_2 的歧化反应趋势和歧化产物,验证 ClO_2 的稳定存在区域的正确性.

2 二氧化氯的稳定性

采用以三元氯氧化物平衡为基础的 $p\varepsilon$ -pH 图绘制方法^[3],笔者建立了标准状态下包括 ClO_3^- 、 ClO_2 、 HClO_2 、 ClO_2^- 、 HOCl 、 OCl^- 、 Cl_2 和 Cl^- 的氯系统多元平衡 $p\varepsilon$ -pH 图(图 1),总溶解氯浓度($C_{T,\text{Cl}}$)为 0.03mol/L . 图中的两条虚线分别表示水稳定区域的上下边界,水稳定区之上,水被氧化为氧气,水稳定区之下,水被还原为氢气.

图 1 中,存在 4 个氯氧化物的稳定区,从而说明在氯氧化物多元体系达到平衡时,只有 4 种终产物,即 ClO_3^- 、 ClO_2 、 Cl_2 和 Cl^- ,这种平衡的最终达成需要考虑动力学因素的影响.在平衡状态, HClO_2 、 ClO_2^- 、 HOCl 和 OCl^- 没有稳定存在区域,说明 HClO_2 、 ClO_2^- 、 HOCl 和 OCl^- 在系统达成平衡前全部转化为稳定存在的另外 4 种氯氧化物.由于水处理实践中总能观察到 ClO_2^- 的存在,所以,在实际水处理过程中,氯氧化物体系远未达到平衡状态.

平衡状态下,在 pH 表示范围内, ClO_3^- 和 Cl^- 是最稳定的氯氧化物, Cl_2 在强酸度条件下具有稳定性,随 pH 值升高,发生歧化反应,歧化的终产物是 ClO_3^- 和 Cl^- . ClO_2 在常规 pH 值范围内没有稳定区域,它的稳定区出现在 $p\varepsilon$ -pH 图的左上侧,即极强酸度和高电子活度区域,随酸度增强和电子活度升高稳定区域扩大,呈放射状;当酸度减弱时, ClO_2 歧化为 ClO_3^- 和 Cl_2 ;如果 pH 进一步提高, ClO_2 最终分解为 ClO_3^- 和 Cl^- .

在极强酸度(pH = 0 的左侧)条件下, Cl_2 稳定区的下边界(Cl_2 与 Cl^- 的边界)与水稳定区的上边界(水与氧气的边界)可能相交,因此,在水溶液中 Cl_2 能够稳定存在,但是,这种水溶液必须具有高酸度和高电子活度,由于实际水体不可能达到如此高的酸度和电子活度,所以水处理实践中观察到的总是 Cl_2 在水中分解. ClO_2 则不同, ClO_2 稳定区的下边界(ClO_2 与 Cl_2 的边界)与水稳定区的上边界(水与氧气的边界)平行,两条边界线不可能相交,因此,即使在非常高的酸度和高电子活度下, ClO_2 依然不能在水中稳定存在,但是,在水稳定区之外或非水溶液中可能稳定存在.

由于 ClO_2 的歧化反应始终在进行,因此,当采用 ClO_2 对水进行处理时,发挥氧化和消毒作用的物质必然包括 ClO_2 的歧化产物,随着时间的推移, ClO_2 的作用将越来越弱,它的歧化产物的作用越来越大.

3 二氧化氯的歧化

化学变化的推动力是 Gibbs 自由能的变化,它反映整个反应在恒温恒压条件下的有用功.

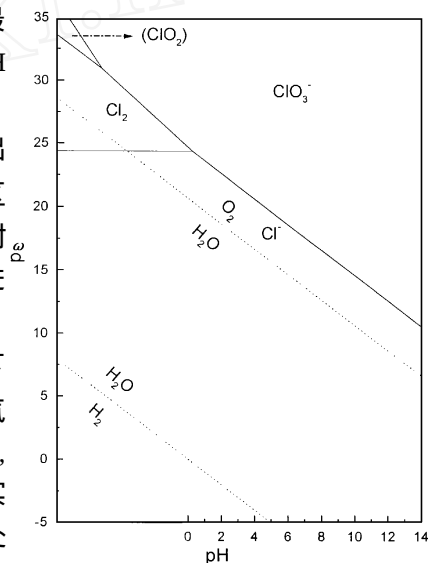


图 1 标准状态下氯氧化物多元平衡 $p\varepsilon$ -pH 图

Fig. 1 $p\varepsilon$ -pH diagram for the chlorine system with ClO_3^- 、 ClO_2 、 HClO_2 、 ClO_2^- 、 HOCl 、 OCl^- 、 Cl_2 and Cl^- (298 K, $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, $C_{T,\text{Cl}} = 0.03\text{mol/L}$)

对于具体的氧化还原反应来说,反应中所转移的电子数不同,Gibbs 自由能变化反映到 1 摩尔电子上的作用也不同,因此,Gibbs 自由能变化无法体现它对摩尔电子所产生的作用. 鉴于自由能具有的动力学推动力特征,笔者提出摩尔电子驱动力(MEDF)的概念,试图对水溶液中 ClO₂ 的分解趋势进行研究. 根据 ClO₂ 的歧化反应,定义 MEDF 为反应自由能(ΔG^Θ)与歧化反应电子迁移摩尔数(n)的比值:

MEDF = ΔG^Θ / n

对于具体的歧化反应,MEDF 反映了 1 摩尔电子迁移所能获得的能量.

ΔG^Θ 作为经典热力学中重要的参数,利用其符号(正或负)可以判断一个反应能否自发进行,但是,不能判断反应进行的快慢. 笔者认为,Gibbs 自由能变化不具有绝对的动力学含义,是因为 Gibbs 自由能变化本身没有考虑具体反应的特征,对于氧化还原反应及特殊的歧化反应而言,就是反应中电子转移的数量. 因此,尽管 MEDF 具有能量单位,但是在一定程度上 MEDF 却体现出了动力学的相对特征. MEDF 越大,1 摩尔电子迁移所能获得的推动力就越大,电子迁移就越快,反应的速度就越快;反之则反.

表 1 列出了水溶液中 ClO₂ 的歧化反应和反应中 MEDF 的数值,反应 1—2 不可能自发向右进行(ΔG^Θ>0),反应 3—9 则自发向右进行(ΔG^Θ<0). 可以看出,在标准状态下,ClO₂ 在水溶液中以歧化反应为主,说明,ClO₂ 在水溶液中主要地表现为与其它氯氧化物的共存.

表 1 水溶液中 ClO₂ 的歧化反应(标准状态)

Table 1 Disproportionate reaction of chlorine dioxide in aqueous solution (298 K, 1.013 ×10⁵ Pa)

方程 编号	二氧化氯在水溶液中的歧化反应	摩尔电子推动力 (ΔG ^Θ / n)	pH
1	2ClO ₂ + H ₂ O = ClO ₃ ⁻ + HClO ₂ + H ⁺	4.66	pH < 1.94
2	2ClO ₂ + H ₂ O = ClO ₃ ⁻ + ClO ₂ ⁻ + 2H ⁺	2.76	1.94 < pH < 7.4
3	4ClO ₂ + 2H ₂ O = 3ClO ₃ ⁻ + HClO + 3H ⁺	- 28.66	pH < 7.4
4	5ClO ₂ + 2H ₂ O = 4ClO ₃ ⁻ + 1/2Cl ₂ + 4H ⁺	- 30.90	
5	6ClO ₂ + 3H ₂ O = 5ClO ₃ ⁻ + Cl ⁻ + 6H ⁺	- 28.42	
6	2ClO ₂ + 2OH ⁻ = ClO ₃ ⁻ + ClO ₂ ⁻ + H ₂ O	- 144.04	pH > 7.4
7	4ClO ₂ + 4OH ⁻ = 3ClO ₃ ⁻ + ClO ⁻ + 2H ₂ O	- 120.80	
8	5ClO ₂ + 4OH ⁻ = 4ClO ₃ ⁻ + 1/2Cl ₂ + 2H ₂ O	- 110.78	
9	6ClO ₂ + 6OH ⁻ = 5ClO ₃ ⁻ + Cl ⁻ + 3H ₂ O	- 124.28	

3.1 ClO₂ 在碱性溶液中的歧化

如表 1 所示,在偏碱性溶液中,反应的 MEDF 全部大于酸性溶液中反应的 MEDF,从而说明 ClO₂ 在碱性溶液中的歧化反应远比在酸性溶液中进行得快,许多试验证实了这一现象^[4-6]. 在碱性溶液中,ClO₂ 歧化为 ClO₃⁻ 和 ClO₂⁻ (式(6))时具有最大的 MEDF,反应最迅速,说明 ClO₂ 进入水溶液后主要的无机副产物是 ClO₃⁻ 和 ClO₂⁻,与试验观察相同^[6,7]. 式(9)的 MEDF 仅次于式(6)的 MEDF,因此 Cl⁻ 是 ClO₂ 歧化的主要无机副产物之一,试验观察到同样的结果^[8]. 式(7)的 MEDF 位居第三位,因此副产物中应包括 OCl⁻,但是试验观察还不多,可能是由于 OCl⁻ 本性活泼,极易分解为其他价态的稳定性离子^[9]. 式(8)表明 ClO₂ 分解时产生 Cl₂,说明在水溶液中制备 ClO₂ 时,Cl₂ 不仅是制备过程的副产物^[6],而且也是 ClO₂ 歧化的

产物.

3.2 ClO_2 在酸性溶液中的歧化

在酸性溶液中,除反应(1)和(2)不能自发向右进行,反而会合成 ClO_2 外,其余反应均表明 ClO_2 会歧化分解为其它的氯氧化物.比较式(1)一式(5)的 MEDF 可见,合成 ClO_2 的 MEDF (式(1)一式(2))明显低于 ClO_2 分解的 MEDF 绝对值(式(3)一式(5)),因此,采用式(1)一式(2)的逆反应不能自发地制备 ClO_2 ,因为合成的推动力远小于 ClO_2 分解的推动力,但是当有其他还原剂存在时,合成反应可能进行.

ClO_2 在酸性溶液中的反应也以水解歧化为主(式(3)一式(5)),歧化的主要产物是 ClO_3^- 、 HOCl 、 Cl_2 和 Cl^- ,而不会分解为 HClO_2 和 ClO_2^- .有关 ClO_2 的歧化产物 HOCl 的报道很少,可能是由于 HOCl 极易进一步歧化为其他离子(或分子)而失去自身的稳定性. Cl_2 是 ClO_2 的主要副产物,是 ClO_2 生产中被首要剔除的副产品^[4,11],但是完全阻止 Cl_2 的产生是不现实的,因为反应(4)的 MEDF 较大, Cl_2 成为 ClO_2 歧化反应的必然产物之一. ClO_3^- 和 Cl^- 是稳定的 ClO_2 歧化产物,不易转化为其它离子,因而检出报道很多^[7-9,11,12].从 MEDF 来看(反应(1)一式(2)),在酸性水溶液中 ClO_2 不会分解为 HClO_2 和 ClO_2^- ,但是一些试验观察到了 ClO_2^- 的存在^[7,11],可能是由于氯氧化物之间发生了更复杂的歧化反应或系统局部 pH 发生了变化,Aieta 研究了水溶液中 Cl_2 和 ClO_2^- 的反应动力学^[13],但是更多研究有待进行.

3.3 小结

在碱性溶液中, ClO_2 发生歧化反应,同时将 OH^- 转化为 H_2O 分子,使水溶液趋于弱碱性;而在酸性溶液中, ClO_2 发生水解歧化反应,同时从 H_2O 中分离出 H^+ ,使水溶液趋于强酸性.在整个过程中, ClO_2 表现出趋于强酸环境而保持自身稳定的趋势,这一趋势与由 $\text{p}\varepsilon$ -pH 图所确立的 ClO_2 稳定区定位相吻合.

4 结论

(1)标准状态下,氯氧化物多元体系达到平衡时,终产物是 ClO_3^- 、 ClO_2 、 Cl_2 和 Cl^- ,不存在稳定的 HClO_2 、 ClO_2^- 、 HOCl 和 OCl^- . ClO_3^- 和 Cl^- 是最稳定的氯氧化物, Cl_2 在强酸度条件下具有稳定性, ClO_2 在极强酸度和高电子活度区域稳定存在.

(2) ClO_2 在碱性溶液中的歧化反应远比在酸性溶液中进行得快,在全 pH 范围内, ClO_2 表现出趋于强酸环境而保持自身稳定的趋势,与由 $\text{p}\varepsilon$ -pH 图所确立的稳定区定位相一致.

(3)MEDF 从有用功理想化分配到单电子的角度出发,反映了单位电子迁移所能获得的能量,采用 MEDF 对 ClO_2 歧化反应的分析与已报道的试验数据基本一致,说明采用 MEDF 对歧化反应的趋势进行分析具有合理性.

参考文献:

- [1] 黄君礼,陈玉华. $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ “稳定”的 ClO_2 的型体研究(I)——“稳定性二氧化氯”溶液中氯氧化物的类型及性能分析[J]. 环境化学, 1999, 18(4): 366
- [2] 黄君礼,陈玉华. $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ “稳定”的 ClO_2 的型体研究(II)——“稳定性二氧化氯”溶液的 UV 吸收光谱、纸层析特性、微观结构和离子色谱分析[J]. 环境化学, 1999, 18(4): 373
- [3] 裴元生,栾兆坤,陈慧. 电子活度和 pH 对二氧化氯制备和稳定性的影响[J]. 无机化学学报, 2001, 17(3): 407
- [4] Aieta E M, Berg J D. A review of chlorine dioxide in drinking water treatment [J]. J AWWA, 1986, 78(6): 62
- [5] Tang T, et al. Stoichiometry of the reaction between chlorite ion and hypochlorous acid at pH 5 [J]. Environ Sci & Technol,

1984, 18:212

- [6] Aieta E M, Roberts P V, Hernandez M. Determination of chlorine dioxide, chlorine, chlorite, and chlorate in water [J]. J AWWA, 1984, 76(1):64
- [7] Emerich D E. Reactions of oxychlorine species in aqueous solution [M]. Dictoral dissertation, Miami Univ, Oxford, Ohio. 1981
- [8] Miltner J R. Measurement of chlorine dioxide and related products [M]. Proc 1976 AWWA WQTC, San Diego, Calif. 1976
- [9] Gordon G, *et al.* Controlling the formation of chlorate in liquid hypochlorite feedstock [J]. J AWWA, 1993, 85(9):91
- [10] Masschelein W J. Chlorine dioxide: chemistry and environmental impact of oxychlorine compounds [M]. Ann Arbor, Mich. Ann Arbor Sci Publ. 1979
- [11] Gordon G, *et al.* Minimizing chlorite ion and chlorate ion in water treated with chlorine dioxide [J]. J AWWA, 1990, 82(4):160
- [12] Benjamin W, *et al.* Using chlorine dioxide for trihalomethane control [J]. J AWWA, 1986, 78(6):88
- [13] Aieta E M, Roberts P V. Kinetics of the reaction between molecular chlorine and chlorite in aqueous solution [J]. Environ Sci Technol, 1986, 20(1):50

www.cnki.net