

УДК 661.97

Базаянц Г.В., д.т.н., Дариенко О.Л., Медведева М.Ю.

АДИ ГВУЗ «ДонНТУ», г. Горловка

РЕГУЛИРОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ГАШЕНОЙ ИЗВЕСТИ В ВОДЕ

Исследована температурная зависимость активности ионов OH^- в перенасыщенном водном растворе гашеной извести. Предложены способы и оценены пределы регулирования ее растворимости.

Постановка проблемы

Известь является наиболее древним вяжущим материалом, используемым более 4000 лет. Строительную воздушную известку применяют в виде растворов для наземной кирпичной и каменной кладки, в штукатурных работах, для изготовления бетонов низких марок, плотных и ячеистых силикатных изделий, для получения смешанных вяжущих, а также в качестве добавки при получении специальных вяжущих материалов. Ее широкое применение в строительстве обусловлено способностью твердеть, превращаясь в прочное камневидное тело. В сахарной и целлюлозно-бумажной промышленности ее используют в виде так называемого известкового молока – перенасыщенного раствора, содержащего значительную долю нерастворившихся частиц, главным образом гидроксида кальция [1]. В таком же состоянии ее применяют в некоторых технологиях десульфуризации отходящих газов, в частности – дымовых газов угольных тепловых электростанций в качестве поглотительной жидкости ди- и триоксида серы [2].

Поскольку $Ca(OH)_2$ является малорастворимым в воде основанием, то во всех случаях использования известковой суспензии в промышленных технологиях и в теплоэнергетике соотношение растворенной его доли и нерастворенных частиц оказывается немаловажным фактором. Это объясняется тем, что растворенные молекулы $Ca(OH)_2$, будучи сильным электролитом, практически полностью диссоциируют в воде по уравнению:



и существуют в растворе в виде ионов, в то время как гораздо большая часть гидроксида кальция остается в молекулярной форме и является твердой фазой гетерогенной системы. Естественно, что твердо- и жидкофазное взаимодействие веществ с твердыми, жидкими или газообразными реагентами отличаются не только продуктами реакций, но и скоростью образования этих соединений, полнотой протекания химического взаимодействия и его границами. Именно поэтому исследование возможности регулирования доли растворенного $Ca(OH)_2$ в его перенасыщенном растворе представляет большой практический интерес.

Цель работы

Целью работы является количественная оценка влияния различных факторов на растворимость $Ca(OH)_2$ в воде и установление диапазона его растворимости.

Результаты исследований

На начальном этапе определили температурную зависимость растворимости $Ca(OH)_2$ в воде. Ее определяли по изменению активности ионов OH^- по мере увеличения температуры перенасыщенного раствора строительной извести (пушонки), изготовленной в виде высокодисперсного порошка. В качестве растворителя использовали дистиллированную воду.

Активность ионов OH^- в растворе контролировали рН-метром марки «Cheker» (пределы измерений рН 0–14, точность $\pm 0,2$ рН) при медленном нагревании раствора от $5^\circ C$ до $53^\circ C$. Длительность выдержки при каждой фиксированной температуре составляла не менее 1,5 часов при достаточно интенсивном перемешивании.

Величину активности ионов OH^- при каждой температуре определяли пересчетом значения рН раствора по формуле

$$a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H_3O^+}}, \text{ моль/л,} \quad (2)$$

где K_w – ионное произведение воды при данной температуре.

Результаты эксперимента представлены в табл. 1, откуда видно, что с ростом температуры перенасыщенного раствора $Ca(OH)_2$ активность ионов OH^- существенно увеличивается, что указывает на возрастающую растворимость гашеной извести в воде.

Таблица 1

Экспериментальные данные и результаты расчета активности ионов OH^- в перенасыщенном растворе $Ca(OH)_2$ при различных температурах

Температура раствора, $^\circ C$	Ионное произведение воды $K_w \cdot 10^{14}$ [3]	рН раствора	Активность ионов, моль/л	
			$a_{H_3O^+} \cdot 10^{13}$	$a_{OH^-} \cdot 10^2$
5	0,17	11,86	13,8	0,12
14	0,43	11,93	11,7	0,37
18	0,60	12,01	9,8	0,61
27	1,17	12,03	9,2	1,27
30	1,48	12,04	9,1	1,63
34	1,95	11,97	10,7	1,82
41	3,20	11,93	11,7	2,74
53	6,70	11,75	17,8	3,76

К сожалению, из-за конструктивных особенностей использованного рН-метра исследование растворимости $Ca(OH)_2$ при температурах выше $53^\circ C$ выполнить не удалось. Однако температурная зависимость активности ионов OH^- , представленная на рис.1, позволяет экстраполировать искомую характеристику и на более высокие температуры, поскольку, как нам представляется, нет каких-либо дополнительных факторов, способных нарушить установленную закономерность.

Математическая обработка результатов, представленных на рис. 1, позволила выразить зависимость активности ионов OH^- в перенасыщенном растворе $Ca(OH)_2$ в воде от температуры раствора в интервале от $25^\circ C$ и выше в виде формулы:

$$a_{OH^-} = \frac{t}{1000} - 0,014, \text{ моль/л} \quad (3)$$

где t – температура раствора, $^\circ C$.

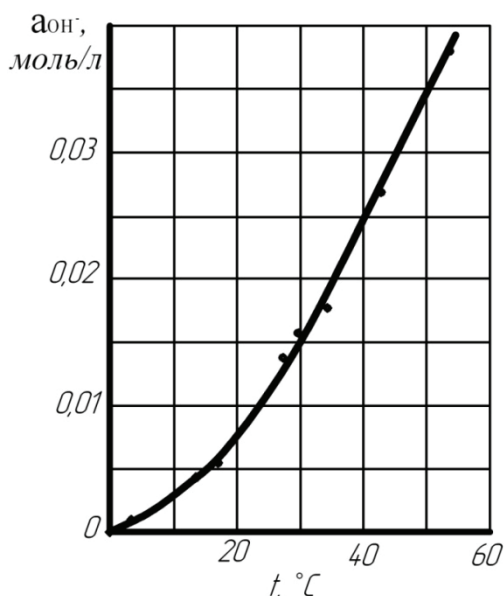


Рис. 1. Температурная зависимость активности ионов OH^- в перенасыщенном водном растворе $Ca(OH)_2$

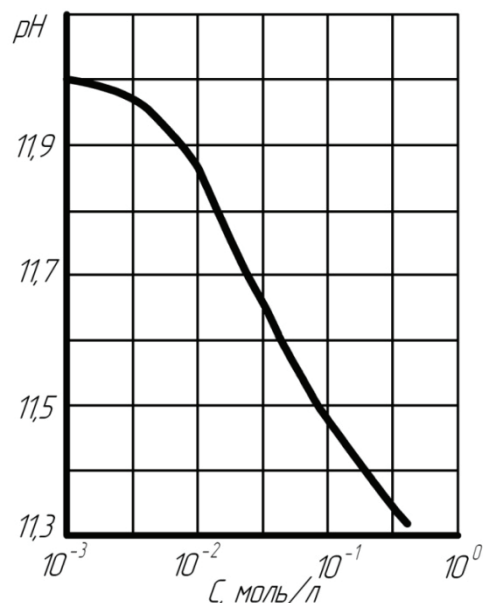
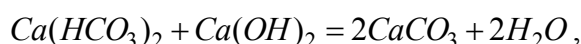


Рис. 2. Влияние концентрации растворов (а)- (д) на pH перенасыщенного раствора гашеной извести на их основе

Анализ результатов, представленных в табл. 1, показывает, что изменение температуры известковой суспензии в воде позволяет в десятки раз повышать либо, напротив, снижать растворимость $Ca(OH)_2$. Учитывая, что повышение температуры на каждые 10 градусов в большинстве случаев приводит к ускорению гомогенных реакций в 2–4 раза (правило Вант-Гоффа), можно утверждать, что подобный прием является эффективным средством интенсификации химических процессов в перенасыщенных водных растворах гашеной извести.

Рассмотрим другие способы изменения растворимости $Ca(OH)_2$ в воде.

Известно, например, что растворимость малорастворимого электролита понижается при введении его в раствор какого-либо сильного электролита, содержащего одноименные с ним ионы [3]. Применительно к гашеной извести такими электролитами могут быть различные соли кальция, например его галогениды либо нитраты, содержащие ионы Ca^{2+} . Заметим при этом, что подобным эффектом не обладают кислые соли кальция из-за их химического взаимодействия с растворяемой известью по реакциям типа



сопровождаемым их выпадением в осадок. Одноименными ионами могут быть не только катионы сильного растворимого электролита, но и его анионы. Примером такого типа электролитов являются сильные основания – $NaOH$, $Ba(OH)_2$ и другие, образующие в водных растворах ионы OH^- .

Прежде чем проанализировать влияние каждого типа перечисленных электролитов на растворимость $Ca(OH)_2$ в их растворах, отметим, что справочное значение произведения растворимости его в воде при стандартной температуре $25^\circ C$ составляет $5,5 \cdot 10^{-6}$ [4]. О степени ухудшения растворимости $Ca(OH)_2$ в растворах сильных электролитов, имеющих одноименные ионы Ca^{2+} либо OH^- , судили по снижению активности этих ионов при вводе гашеной извести в их содержащие растворы по сравнению с активностью этих же ионов в растворе извести в дистиллированной воде при температуре $25^\circ C$ (рис. 1), равной $a_{он} = 0,011$ моль/л.

Активность ионов Ca^{2+} в этом же растворе при 25°C определили следующим образом. Если активности ионов Ca^{2+} и OH^- выразить через их коэффициенты активности и молярные концентрации в виде

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{Ca}^{2+}], \text{ моль/л};$$

$$a_{\text{OH}^-} = f_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-], \text{ моль/л},$$

и разделить первое из этих выражений на второе, то получаем соотношение

$$\frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{Ca}^{2+}]}{f_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-]},$$

откуда

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = a_{\text{OH}^-} \cdot \frac{f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{Ca}^{2+}]}{f_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-]}. \quad (4)$$

Из уравнения (1) видно, что если $[\text{Ca}^{2+}] = x$ моль/л, то $[\text{OH}^-] = 2x$ моль/л. Подставив эти значения в формулу (4) и сократив параметр x , получаем:

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1}{2} a_{\text{OH}^-} \cdot \frac{f_{\text{Ca}^{2+}}}{f_{\text{OH}^-}}. \quad (5)$$

Для определения соотношения коэффициентов активности необходимо знать ионную силу раствора. Оценим ее, рассчитав молярную растворимость электролита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде без учета ионной силы раствора по известной формуле

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{\text{PP}}{m^m \cdot n^n}}, \text{ моль / л}, \quad (6)$$

где m и n – число катионов и анионов электролита в одной его молекуле;
 PP – произведение растворимости малорастворимого электролита.

С учетом того, что для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $m = 1$ и $n = 2$, а справочное [4] значение PP при 25°C составляет $5,5 \cdot 10^{-6}$, получаем $S = 0,011$ моль/л. Это значит, что в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ концентрации ионов составляют $[\text{Ca}^{2+}] = 0,011$ моль/л и $[\text{OH}^-] = 0,022$ моль/л. По справочным таблицам [3] в интервале ионной силы $0,020$ - $0,050$ моль/л соотношение коэффициентов активности двух- и однозарядных ионов равно $0,6$. Подставив это значение, а также величину $a_{\text{OH}^-} = 0,011$ моль/л в формулу (5), получаем величину активности ионов Ca^{2+} в перенасыщенном растворе извести в воде при 25°C , равную $a_{\text{Ca}^{2+}} = 0,003$ моль/л.

Таким образом, значение произведения растворимости исследованной гашеной извести, рассчитанное по формуле

$$a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 = \text{PP}, \quad (7)$$

при 25°C составляет $3,6 \cdot 10^{-7}$, что несколько ниже справочной величины для $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Это объясняется тем, что будучи строительным материалом, известь, кроме гидроксида кальция, составляющего его основную долю, содержит и значительно менее растворимый $\text{Mg}(\text{OH})_2$, в то время как в справочной литературе характеризуется чистое вещество $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Оценим степень снижения растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при вводе гашеной извести в растворы, содержащие одноименные ионы.

Вариант 1. Растворителем гашеной извести является один из следующих растворов соли CaCl_2 : а) 0,15 М; б) 0,10 М; в) 0,05 М; г) 0,01 М; д) 0,001 М.

Результаты расчета активности ионов Ca^{2+} в этих исходных растворах до ввода извести приведены в табл.2.

Таблица 2

Исходные данные и результаты расчета активности ионов Ca^{2+} в исходных растворах (а)-(д)

Раствор	Концентрация ионов, моль/л		Ионная сила раствора, моль/л	Коэффициенты активности ионов Ca^{2+} [2]	Активность ионов Ca^{2+} (i), моль/л
	Ca^{2+}	Cl^-			
а	0,15	0,3	0,45	0,48	0,072
б	0,10	0,20	0,30	0,42	0,042
в	0,05	0,10	0,15	0,42	0,021
г	0,01	0,02	0,03	0,52	0,005
д	0,001	0,002	0,003	0,72	0,0007

После ввода гашеной извести в каждый из растворов (а-д), содержащих ионы Ca^{2+} , активность ионов OH^- в них определится условием насыщения (7). При этом активность ионов Ca^{2+} будет равна сумме активностей $a_{\text{Ca}^{2+}(i)}$ этих ионов в исходных растворах (а-д) и активности $a_{\text{Ca}^{2+}}$ этих же ионов, образованных растворимым основанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при его диссоциации. Поэтому расчетная формула имеет вид

$$a_{\text{OH}^-(i)} = \sqrt{\frac{PP}{a_{\text{Ca}^{2+}(i)} + a_{\text{Ca}^{2+}}}}, \text{ моль/л.} \quad (8)$$

Результаты расчета по формуле (8) приведены в табл.3

Таблица 3

Результаты расчета активности ионов OH^- при введении гашеной извести в растворы (а-д)

Раствор	Активности ионов, моль/л			Кратность снижения активности ионов OH^- , $a_{\text{OH}^-} / a_{\text{OH}^-(i)}$
	$a_{\text{Ca}^{2+}(i)}$	$a_{\text{Ca}^{2+}}$	$a_{\text{OH}^-(i)}$	
а	0,072	0,003	$2,2 \cdot 10^{-3}$	5,0
б	0,042	0,003	$2,8 \cdot 10^{-3}$	3,9
в	0,021	0,003	$3,9 \cdot 10^{-3}$	2,8
г	0,005	0,003	$6,7 \cdot 10^{-3}$	1,6
д	0,0007	0,003	$9,9 \cdot 10^{-3}$	1,1

Таким образом, при вводе негашеной извести в растворы солей типа CaCl_2 , имеющих одноименные катионы, активность ионов OH^- снижается, причем тем сильнее, чем более концентрированным является солевой раствор. На это указывает и снижение величины рН

получаемого перенасыщенного раствора извести (рис. 2). При этом концентрация соли в растворе менее 0,001 моль/л практически не влияет на ухудшение растворимости Ca(OH)₂.

Вариант 2. Растворителем гашеной извести является один из следующих растворов NaOH: е) 0,15 М; ж) 0,10 М; з) 0,05 М; и) 0,01 М; к) 0,001 М.

Результаты расчета активности ионов OH⁻ в исходных растворах приведены в табл. 4.

Таблица 4

Исходные данные и результаты расчета активности ионов OH⁻ в исходных растворах (е–к)

Раствор	Концентрация ионов, моль/л		Ионная сила раствора, моль/л	Коэффициенты активности ионов OH ⁻	Активность ионов OH ⁻ (i), моль/л
	Na ⁺	OH ⁻			
е	0,15	0,15	0,15	0,805	0,121
ж	0,10	0,10	0,10	0,80	0,080
з	0,05	0,05	0,05	0,84	0,042
и	0,01	0,01	0,01	0,92	0,009
к	0,001	0,001	0,001	0,98	0,001

После ввода гашеной извести в каждый из растворов (е–к), содержащих одноименные ионы OH⁻, активность ионов Ca²⁺ определяется условием насыщения (7). При этом активность ионов OH⁻ будет равна сумме активностей $a_{OH^-(i)}$ этих ионов в каждом из исходных растворов (е–к) и активности a_{OH^-} этих же ионов (рис. 1), образованных гашеной известью при ее диссоциации по уравнению (1). Поэтому расчетная формула имеет вид

$$a_{Ca^{2+}(i)} = \frac{PP}{(a_{OH^-(i)} + a_{OH^-})^2}, \text{ моль / л.} \quad (9)$$

Результаты расчета по формуле (9) приведены в табл.5

Таким образом, при вводе гашеной извести в растворы щелочей активность ионов Ca²⁺ по сравнению с чистой водой в качестве растворителя снижается, причем тем сильнее, чем концентрированнее раствор щелочи.

Таблица 5

Результаты расчета активности ионов Ca²⁺ при вводе гашеной извести в растворы (е–к)

Раствор	Активности ионов, моль/л			Кратность снижения активности ионов Ca ²⁺ , $a_{Ca^{2+}} / a_{Ca^{2+}(i)}$
	$a_{OH^-(i)}$	a_{OH^-}	$a_{Ca^{2+}(i)}$	
е	0,121	0,011	$5,57 \cdot 10^{-5}$	142,9
ж	0,080	0,011	$1,17 \cdot 10^{-4}$	68,2
з	0,042	0,011	$3,45 \cdot 10^{-4}$	15,8
и	0,009	0,011	$2,42 \cdot 10^{-3}$	3,3
к	0,001	0,011	$6,73 \cdot 10^{-3}$	1,2

Сравнивая варианты 1 и 2 между собой, нетрудно заметить, что фактор одноименности ионов OH^- (вариант 2) в значительно большей степени влияет на ухудшение растворимости гашеной извести, чем фактор одноименности ионов Ca^{2+} (вариант 1).

Известно также [3], что растворимость малорастворимого электролита повышается при введении его в раствор сильных электролитов, не имеющих одноименных ионов. Это явление, получившее название «солевой эффект», объясняется ростом ионной силы раствора, что приводит к уменьшению значений коэффициентов активности ионов растворяемого электролита в формуле для расчета его молярной растворимости

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{PP}{(f_1 \cdot m)^m \cdot (f_2 \cdot n)^n}} \quad (10)$$

При этом «солевой эффект» электролитов разного типа при их равных концентрациях в растворах существенно отличается из-за различий в ионной силе их растворов. Применительно к гашеной извести покажем это на примере растворов $NaCl$, $BaCl_2$ и $AlCl_3$.

Пусть растворителем гашеной извести является один из следующих растворов солей $NaCl$ (вариант 3), $BaCl_2$ (вариант 4) и $AlCl_3$ (вариант 5):

вариант 3	л) 0,5 М;	м) 0,1 М;	н) 0,01 М;	о) 0,001 М;
вариант 4	п) 0,16 М;	р) 0,10 М;	с) 0,01 М;	т) 0,001 М;
вариант 5	у) 0,08 М;	ф) 0,05 М;	х) 0,01 М;	ц) 0,001 М.

Тогда растворимость извести по формуле (10) при 25 °С, активность ионов OH^- в каждом из растворов (л–ц) и кратность увеличения растворимости по сравнению с растворимостью $Ca(OH)_2$ в воде оказываются равными значениям, приведенным в табл. 6 и 7.

Таблица 6

Результаты расчета растворимости извести по вариантам 3 и 4

Вариант	Раствор	Ионная сила, моль/л	Коэффициенты активности		Растворимость, по оценочным формулам, моль/л		Кратность увеличения растворимости
			f_1	f_2	(10)	(6)	
3	л	0,50	0,50	0,84	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	1,4
	м	0,10	0,44	0,81	$6,8 \cdot 10^{-3}$		1,5
	н	0,01	0,60	0,92	$5,6 \cdot 10^{-3}$		1,2
	о	0,001	0,78	0,98	$5,0 \cdot 10^{-3}$		1,1
4	п	0,48	0,45	0,82	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	1,5
	р	0,30	0,42	0,81	$10,2 \cdot 10^{-3}$		2,3
	с	0,03	0,52	0,88	$6,1 \cdot 10^{-3}$		1,4
	т	0,003	0,75	0,97	$5,1 \cdot 10^{-3}$		1,1

Из приведенных данных видно, что вводом гашеной извести в растворы сильных электролитов, не содержащих одноименных ионов Ca^{2+} либо OH^- , в изученном интервале концентрации при температуре 25 °С можно добиться некоторого увеличения ее растворимости, что может быть использовано для интенсификации процессов хемосорбции в различных технологиях газоочистки.

Результаты расчета растворимости извести по варианту 5

Вариант	Раствор	Ионная сила, моль/л	Коэффициенты активности		Растворимость, по оценочным формулам, моль/л		Кратность увеличения растворимости
			f_1	f_2	(10)	(6)	
5	у	0,48	0,50	0,84	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	1,4
	ф	0,22	0,41	0,80	$7,0 \cdot 10^{-3}$		1,6
	х	0,05	0,50	0,84	$6,3 \cdot 10^{-3}$		1,4
	ц	0,005	0,66	0,95	$5,3 \cdot 10^{-3}$		1,2

Отметим, что возможны и другие способы повышения растворимости гашеной извести, основанные на осаждении ионов Ca^{2+} либо нейтрализации ионов OH^- противоионами, содержащимися в растворителе. Применение этих способов, однако, допустимо только в тех случаях, когда загрязнение образующейся известковой суспензии ионами посторонних химических веществ не ухудшает ее качества как сырьевого материала для изготовления конечной продукции.

Выводы

С повышением температуры воды растворимость в ней гашеной извести существенно возрастает. В интервале 25–53 °С активность ионов OH^- в перенасыщенном растворе можно определить по эмпирической формуле $a_{\text{OH}^-} = (0,001 \cdot t - 0,014)$ (моль/л). Растворимость извести можно регулировать в достаточно широких пределах сильными электролитами.

Список литературы

- Энциклопедия неорганических материалов / под ред. И.М. Федорченко. – Т.1. – К.: Сов. энциклопедия, 1977.–640 с.
- Мадоян А.А. Сероулавливание на ТЭС / А.А.Мадоян, Г.В. Базаянц. – К.: Техніка, 1992. – 160 с.
- Меркушева С.А. Методика решения задач по аналитической химии / С.А. Меркушева. – Мн.: Выш. шк., 1985. – 223 с.
- Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, С.Ф. Некряч. – К.: Наукова думка, 1987.–829 с.

Рецензент: к.т.н., доц. А.П. Карпинец, АДІ ДВНЗ «ДонНТУ».

Стаття надійшла до редакції 12.05.11
© Базаянц Г.В., Дариенко О.Л., Медведева М.Ю., 2011