

ОХОРОНА ДОВКІЛЛЯ

УДК 661.97

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

АДИ ГВУЗ «ДонНТУ», г. Горловка

РАСТВОРИМОСТЬ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ГИДРОКСИДОВ В ВОДЕ, АНОЛИТЕ И КАТОЛИТЕ

На примере $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выведены формулы для расчета водородного показателя перенасыщенного раствора малорастворимого основания в нейтральной воде, анолите и католите. Установлено, что с понижением рН растворителя растворимость подобных гидроксидов возрастает.

Постановка проблемы

Растворимость малорастворимых гидроксидов в воде в диапазоне температур 5–53 °С, а также в водных растворах различных сильных электролитов, имеющих либо наоборот не содержащих катионы или анионы одноименные с ионами труднорастворимого основания, подробно исследованы и описаны нами в работе [1] на примере растворения товарной гашеной извести. Способы получения анолита и католита как продуктов электролиза воды, соответственно в анодной или катодной камерах диафрагменного электролизера, приведены во многих публикациях [2,3]. Дальнейшая информация по этой тематике представляет большой практический интерес, поскольку малорастворимые основания (гидроксиды кальция, магния и других металлов) широко используются в строительстве, в различных технологиях газо- и водоочистки, а также в других отраслях техники, медицины и сельского хозяйства.

Цель работы

Целью работы является выявление взаимосвязи между кислотно-основными свойствами воды, анолита и католита и растворимостью малорастворимых гидроксидов в этих жидкостях.

Результаты исследований

Для экспериментального исследования использовали перенасыщенные растворы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в трех растворителях: анолите (рН 3 – 6), дистиллированной воде (рН 7) и католите (рН 8 – 11) при температуре 17°С. Растворы интенсивно перемешивали и выстаивали в течение суток. Уже на стадии их приготовления отмечено неодинаковое поведение суспензий в использованных системах. Например, по мере их выдерживания в спокойном состоянии скорость седиментации осаждаемых частиц была различной даже при визуальном контроле. Более быстро прозрачность достигалась в анолите уже через 5–10 минут после прекращения перемешивания системы. Наиболее поздно это состояние наступало в дистиллированной воде – только через несколько часов. Заметными оказались различия и в структуре осадков.

Результаты измерений величины водородного показателя перенасыщенных растворов после суточного отстаивания суспензий приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Водородные показатели перенасыщенных растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в анолите, дистиллированной воде и католите

Водородный показатель растворителя, единиц рН	Анолит, рН _{АН}				Вода	Католит, рН _{КАТ}				
	2,95	4,03	5,07	5,97		7,0	8,02	8,98	9,50	10,40
Водородный показатель раствора, единиц рН	11,47	11,52	11,53	11,53	11,54	11,90	11,45	11,43	11,41	11,40

Эти данные использованы для оценки растворяющей способности исследуемых жидкостей, о величине которой судили по концентрации растворенных молекул $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в моль/л и в г/л в перенасыщенных растворах.

Растворяющая способность нейтральной воды

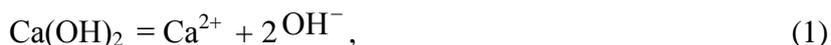
Согласно полученным экспериментальным данным (таблица 1), водородный показатель рН перенасыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в нейтральной воде при температуре 17 °С составляет 11,54. Исходя из этого, величина гидроксильного показателя этого раствора равна:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 2,46.$$

Тогда молярная концентрация ионов OH^- в этом растворе оказывается равной:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 3,47 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Химическое соединение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ является сильным электролитом. Его электролитическую диссоциацию, протекающую по уравнению



с учетом сравнительно низких концентраций считали полной. Из уравнения (1) видно, что концентрация ионов Ca^{2+} в растворе вдвое ниже, чем ионов OH^- , что составляет:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,5 \cdot [\text{OH}^-] = 1,73 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Тогда произведение растворимости соединения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в нейтральной воде при температуре 17 °С равно

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 2,08 \cdot 10^{-8}. \quad (2)$$

Известно [1], что для малорастворимого электролита типа A_mB_n растворимость рассчитывается по формуле

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}}{m^m \cdot n^n}}, \text{ моль/л.} \quad (3)$$

Для соединения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $m = 1$ и $n = 2$. Поэтому его растворимость в нейтральной воде при 17 °С равна:

$$S = \sqrt[3]{\frac{2,08 \cdot 10^{-8}}{4}} = 1,73 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Растворимость в г/л в тех же условиях составляет

$$S' = S \cdot M = 1,73 \cdot 10^{-3} \cdot 74,08 = 0,13 \text{ г/л,}$$

где $M = 74,08 \text{ г/моль}$ – молярная масса $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Таким образом, перенасыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в нейтральной воде при температуре 17°C содержит следующие концентрации растворенных частиц, моль/л: $[\text{Ca}^{2+}] = S = 1,73 \cdot 10^{-3}$; $[\text{OH}^-] = 2S = 3,46 \cdot 10^{-3}$.

Если молекулу сильного основания представить в общем виде как $\text{Me}(\text{OH})_n$, то его электролитическая диссоциация протекает по уравнению:



В случае, когда водородный показатель насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в нейтральной воде равен рН, молярная концентрация ионов OH^- оказывается равной:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{\text{pH}-14}, \text{ моль/л.}$$

Тогда обобщенные формулы для расчета растворяющей способности нейтральной (в том числе и дистиллированной) воды по отношению к любому сильному гидроксиду будут иметь вид:

$$S = \frac{1}{n} \cdot 10^{\text{pH}-14}, \text{ моль/л} \quad (4)$$

и

$$S' = \frac{M}{n} \cdot 10^{\text{pH}-14}, \text{ г/л.} \quad (5)$$

Преобразуя формулу (4) к виду

$$n \cdot S = 10^{\text{pH}-14}$$

и прологарифмировав это выражение, получаем:

$$\lg n + \lg S = \text{pH} - 14,$$

откуда выводим формулу для оценки величины водородного показателя раствора малорастворимого основания $\text{Me}(\text{OH})_n$ в нейтральной воде при любой температуре, если известна его молярная растворимость S при этой температуре:

$$\text{pH} = 14 + \lg n + \lg S. \quad (6)$$

Например, для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при температуре 17°C согласно (3) $S = 1,73 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Тогда величина рН перенасыщенного раствора в этих условиях, рассчитанная по формуле (6), составит:

$$\text{pH} = 14 + \lg 2 + \lg 1,73 \cdot 10^{-3} = 11,54,$$

что соответствует результатам экспериментальных данных (таблица 1).

Аналогичный расчет для температуры 25°C дает следующий результат:

$$S = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{4}} = 1,11 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

где ПР = $5,5 \cdot 10^{-6}$ – справочное [4] значение произведения растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при температуре 25°C .

Тогда водородный показатель раствора при этой температуре составит:

$$\text{pH} = 14 + \lg 2 + \lg 1,11 \cdot 10^{-2} = 12,35.$$

Выполненный расчет показывает, что с повышением температуры растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде возрастает.

Растворяющая способность анолита

Для оценки растворяющей способности анолита процесс растворения в нем гашеной извести считали протекающим в две стадии. На первой из них имеющиеся в анолите избыточные ионы H^+ полностью нейтрализуются ионами OH^- , поступающими в жидкость с растворимым основанием. На этом первая стадия процесса растворения заканчивается, раствор становится нейтральным, а содержание растворенного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на этом этапе оказывается равным концентрации ионов Ca^{2+} или половине величины молярной концентрации ионов OH^- , затраченных на нейтрализацию.

Например, если растворителем является анолит, характеризуемый $\text{pH}_{\text{АН}} = 2,95$, то концентрация ионов H^+ в нем составит:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}_{\text{АН}}} = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Концентрация нейтрализованных ионов OH^- растворенного основания равна концентрации ионов H^+ в анолите, то есть

$$[\text{OH}^-]_1 = [\text{H}^+] = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Поэтому концентрация растворенных ионов Ca^{2+} на первой стадии этого процесса равна половине концентрации ионов OH^- , то есть

$$[\text{Ca}^{2+}]_1 = 0,5 \cdot [\text{OH}^-]_1 = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, растворяющая способность анолита по отношению к $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на первой стадии процесса обусловлена хемосорбцией (процессом нейтрализации H^+ и OH^-) и может быть рассчитана по формулам:

$$S_1 = \frac{1}{n} \cdot 10^{-\text{pH}_{\text{АН}}}, \text{ моль/л} \quad (7)$$

и

$$S'_1 = \frac{M}{n} \cdot 10^{-\text{pH}_{\text{АН}}}, \text{ г/л,} \quad (8)$$

где $\text{pH}_{\text{АН}}$ – водородный показатель анолита, используемого в качестве растворителя основания $\text{Me}(\text{OH})_n$.

На второй стадии происходит физическое растворение основания в уже нейтральном водном растворе, содержащем катионы Ca^{2+} . При этом растворяющая способность анолита на этой стадии определяется условием образования осадка:

$$([\text{Ca}^{2+}]_1 + [\text{Ca}^{2+}]_2) \cdot ([\text{OH}^-]_2)^2 = \text{ПР}, \quad (9)$$

где индексы 1 и 2 обозначают концентрации ионов, соответственно, на первой и второй стадиях процесса растворения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в анолите.

$$\text{Зная, что } [\text{Ca}^{2+}]_1 = \frac{1}{n} \cdot 10^{-\text{pH}_{\text{АН}}}; \quad [\text{Ca}^{2+}]_2 = \frac{1}{n} [\text{OH}^-]_2 = \frac{1}{n} \cdot 10^{\text{pH}-14}, \text{ а}$$

$[\text{OH}^-]_2 = 10^{-\text{pOH}} = 10^{\text{pH}-14}$, после подстановки этих величин в формулу (9) получаем соотношение, связывающее между собой все характеристики раствора:

$$\frac{1}{n} \cdot 10^{-\text{pH}_{\text{АН}}} + 10^{\text{pH}-14} \cdot 10^{2 \text{pH}-14} = \text{ПР} \quad (10)$$

или

$$10^{-\text{pH}_{\text{АН}}} + 10^{\text{pH}-14} \cdot 10^{2 \text{pH}-14} = n \cdot \text{ПР}.$$

Величину pH раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в анолите проще определить, если в формулу (9) подставить значение $[\text{Ca}^{2+}]_1 = \frac{1}{n} \cdot 10^{-\text{pH}_{\text{АН}}}$, принимая $[\text{Ca}^{2+}]_2 = x$ и $[\text{OH}^-]_2^2 = (2x)^2 = 4x^2$. В этом случае получаем соотношение:

$$\left(\frac{1}{n} \cdot 10^{-\text{pH}_{\text{АН}}} + x \right) \cdot 4x^2 = \text{ПР}. \quad (11)$$

Задаваясь значением $\text{pH}_{\text{АН}}$ и зная величину ПР при заданной температуре раствора, можно подобрать корни x этого уравнения, по которым определить pH насыщенного раствора основания в анолите. Так, для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при температуре 17°C $\text{ПР} = 2,1 \cdot 10^{-8}$, $n = 2$, значения x при различных величинах $\text{pH}_{\text{АН}}$, а также значения pH насыщенного раствора сведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты расчета pH раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в анолите по формуле (11) и растворимости этого основания по формулам (12 – 14)

Величина $\text{pH}_{\text{АН}}$	Концентрация ионов, <i>моль/л</i> , в насыщенном растворе		Характеристика насыщенного раствора		Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$	
	$[\text{Ca}^{2+}]_2 = x$	$[\text{OH}^-]_2 = 2x$	pOH	pH	S , моль/л	S' , г/л
6	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$	2,46	11,54	$1,74 \cdot 10^{-3}$	0,125
5	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$	2,46	11,54	$1,74 \cdot 10^{-3}$	0,125
4	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$3,44 \cdot 10^{-3}$	2,46	11,54	$1,73 \cdot 10^{-3}$	0,126
2,95	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$3,18 \cdot 10^{-3}$	2,5	11,50	$2,00 \cdot 10^{-3}$	0,150
2	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	2,72	11,28	$6,00 \cdot 10^{-3}$	0,444

Эти результаты хорошо коррелируют с экспериментальными данными для перенасыщенных растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (таблица 1) в анолите при pH 3–6 и температуре 17°C .

Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в анолите (S и S' в двух последних столбцах таблицы 2) считали численно равной сумме концентраций ионов Ca^{2+} на обеих стадиях процесса, то есть

$$S = [\text{Ca}^{2+}]_1 + [\text{Ca}^{2+}]_2, \text{ моль/л}, \quad (12)$$

или

$$S = \frac{1}{n} \cdot 10^{-\text{pH}_{\text{АН}}} + x, \text{ моль/л} \quad (13)$$

и

$$S' = S \cdot M, \text{ г/л.} \quad (14)$$

Подводя итоги данной части исследования, можно обобщенно принять, что растворимость малорастворимого основания в анолите на обеих стадиях процесса составляет, соответственно:

$$S_1 = \frac{1}{n} \cdot 10^{-\text{pH}_{\text{АН}}}, \text{ моль/л,}$$

и

$$S_2 = \frac{1}{n} \cdot 10^{\text{pH}-14}, \text{ моль/л,}$$

а суммарная растворимость равна:

$$S = \frac{1}{n} \cdot 10^{-\text{pH}_{\text{АН}}} + 10^{\text{pH}-14}, \text{ моль/л.} \quad (15)$$

В формуле (15) величина первого слагаемого в скобках зависит только от водородного показателя анолита $\text{pH}_{\text{АН}}$, используемого в качестве растворителя основания, в то время как величина второго слагаемого определяется природой растворяемого основания и температурой системы. От природы растворяемого вещества зависят также параметры n и M . Поэтому для каждого конкретного основания при одной и той же температуре раствора разница в численных значениях растворимости будет определяться величиной pH анолита. При этом, чем выше величина $\text{pH}_{\text{АН}}$, тем менее значима доля первого слагаемого в скобках в формулах (9) и (10). К примеру, при $\text{pH}_{\text{АН}} \leq 4$ величиной $10^{-\text{pH}_{\text{АН}}}$ можно пренебречь и считать растворимость основания в анолите по формуле (3), то есть равной растворимости этого основания в нейтральной воде. Напротив, при очень низких значениях водородного показателя гипотетического анолита, например, при $\text{pH}_{\text{АН}} \leq 1$, определяющим в указанных формулах становится влияние именно первого слагаемого. В интервале pH от 2 до 3 единиц оба слагаемых оказываются значимыми.

Растворяющая способность католита

При растворении сильного основания в католите ионы OH^- , образующиеся при диссоциации молекул $\text{Me}(\text{OH})_n$, суммируются с аналогичными избыточными ионами, содержащимися в католите, что и определяет величину водородного показателя системы. Поэтому растворимость основания в католите характеризуется разностью значений молярных концентраций ионов гидроксила в растворе $[\text{OH}^-]_{\text{раств}}$ и в католите $[\text{OH}^-]_{\text{КАТ}}$ в пересчете на молярную концентрацию растворенных молекул $\text{Me}(\text{OH})_n$:

$$S = \frac{1}{n} \left([\text{OH}^-]_{\text{раств.}} - [\text{OH}^-]_{\text{КАТ.}} \right), \text{ моль/л.}$$

С учетом того, что $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$ и $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$, расчетные формулы приобретают

ВИД:

$$S = \frac{1}{n} \cdot 10^{\text{pH}-14} - 10^{\text{pH}_{\text{КАТ}}-14}, \text{ моль/л}; \quad (16)$$

$$S' = \frac{M}{n} \cdot 10^{\text{pH}-14} - 10^{\text{pH}_{\text{КАТ}}-14}, \text{ г/л}. \quad (17)$$

В таблице 3 представлены результаты расчета растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в католите по формулам (16) и (17) в интервале $\text{pH}_{\text{КАТ}}$ 8–12 при температуре раствора 17 °С. При этом величины pH раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в католите для $\text{pH}_{\text{КАТ}} < 11$ взяты на основании экспериментальных измерений, а для $\text{pH}_{\text{КАТ}}$ 11–12 использованы ожидаемые значения, поскольку получить католит, характеризуемый значением $\text{pH} \geq 11$, оказалось трудноосуществимым.

Таблица 3 – Результаты расчета растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в католите

Водородный показатель		Значение величины		Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$	
раствора, pH	католита, $\text{pH}_{\text{КАТ}}$	$10^{\text{pH}-14}$, моль/л	$10^{\text{pH}_{\text{КАТ}}-14}$, моль/л	S , моль/л	S' , г/л
11,50	8,02	$3,16 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	0,12
11,15	8,98	$2,82 \cdot 10^{-3}$	$9,55 \cdot 10^{-6}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$	0,10
11,43	9,50	$2,69 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	0,09
11,41	10,40	$2,57 \cdot 10^{-3}$	$2,51 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	0,09
11,40	11,00	$2,51 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$7,56 \cdot 10^{-4}$	0,06
11,40	12,00	$2,51 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	не раствор.	не раствор.

Из таблицы 3 видно, что с увеличением водородного показателя католита растворимость гашеной извести в нем понижается и при $\text{pH}_{\text{КАТ}} > 11$ и температуре системы 17 °С практически прекращается. При этом в интервале $\text{pH}_{\text{КАТ}}$ 8–10 влияние вычитаемого ($10^{\text{pH}_{\text{КАТ}}-14}$) в расчетных формулах (16) и (17) на величину растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ пренебрежимо мало и становится значимым только при $\text{pH}_{\text{КАТ}} > 10$.

Качественный характер зависимости растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от pH растворителя представлен на рисунке 1.

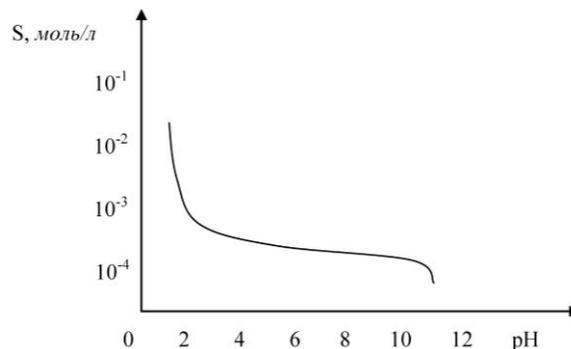


Рисунок 1 – Зависимость растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от pH растворителя

Выводы

На примере гашеной извести установлено, что с увеличением водородного показателя растворителя (анолита, воды и католита) растворимость малорастворимых гидроксидов снижается. Выведены формулы, позволяющие рассчитывать величину водородного показателя перенасыщенного раствора малорастворимого основания $Me(OH)_n$ в зависимости от параметра n , рН растворителя и растворимости S гидроксида при данной температуре системы.

Список литературы

1. Базаянц Г.В. Регулирование растворимости гашеной извести в воде / Г.В. Базаянц, О.Л. Дариенко, М.Ю. Медведева // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту: науково-виробничий збірник / ДВНЗ «ДонНТУ» АДІ. – Горлівка, 2011. – №1 (12). – С.159 – 166.
2. Базаянц Г.В. Электрохимически обработанная вода и пар в диапазоне рН 1,2 – 13,0 как коррозионные агенты / Г.В. Базаянц // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн.науки. – Новочеркасск: ЮРГТУ «НПИ». – 2003. – Приложение № 3. – С.167 – 171.
3. Бахир В.М. Электрохимическая активация / В.М. Бахир. – М.: ВНИИМТ, 1992. – ч.2. – 657 с.
4. Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.Л. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – К.: Наукова думка, 1987. – 829 с.

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

Стаття надійшла до редакції 21.10.11

© Базаянц Г.В., Дариенко О.Л., Доненко В.Д., Медведева М.Ю. 2011