

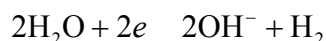
Базаянц Г.В., Николаев Ю.А. (АДИ ДонНТУ)

ИЗМЕНЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ СЛАБОАКТИВИРОВАННОЙ ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ ПРИ ЕЕ ДЛИТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ

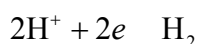
При длительном хранении слабоактивированной водопроводной воды концентрация ионов OH^- в католите и H_3O^+ в анолите непрерывно возрастает что определяется ионным взаимодействием в растворе гидролизом солей жесткости и температурными условиями хранения

Электрохимически активированная вода (ЭХА - вода) существует в виде католита либо анолита.

Первый из них образуется в катодном объеме диафрагменного электролизера путем восстановления молекул H_2O на катоде:



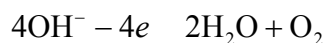
В соответствии с законами электрохимии этому процессу предшествует восстановление на катоде имеющихся в воде ионов водорода:



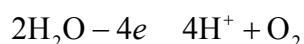
Таким образом, при получении католита исходная вода обедняется ионами водорода и резко обогащается гидроксил-ионами, что приводит к изменению существовавшего и образованию нового ионного равновесия, для которого характерно многократное превышение концентрации ионов OH^- над концентрацией ионов H^+ . Поэтому в католите всегда $\text{pH} > 7$.

Кроме того, при электрохимической обработке природной воды на катоде могут восстанавливаться катионы некоторых растворенных в ней солей. В результате химический состав католита существенно отличается от состава исходной воды.

Аналогично предыдущему, при ЭХА - обработке воды в анодном объеме электролизера вследствие окислительных процессов на аноде



и



жидкость обедняется ионами OH^- и обогащается ионами H^+ , что обуславливает величину $\text{pH} < 7$. Кроме того, в случае использования активного анода возможно обогащение анолита катионами металла, из которого изготовлен анод.

Таким образом, химический состав анолита также отличается от состава исходной воды.

В зависимости от достигнутого уровня pH католита и анолита различают слабо- и сильноактивированную воду. Слабоактивированной водой считают католит с $\text{pH} \approx 11$ и анолит с $\text{pH} \approx 3$, что отвечает градации кислотно-щелочных свойств жидкости по шкале pH [1].

Важным следствием описанных процессов является изменение некоторых физико-химических свойств воды, например, растворяющей способности, химической и биологической активности. После серии публикаций об этом [2, 3] интерес к ЭХА–растворам резко возрос. При этом наиболее привлекательной представлялась возможность простыми техническими приемами, без использования химических реагентов или минерального сырья, в широких пределах изменять кислотность-щелочность водных растворов и длительно сохранять достигнутый эффект.

Целью настоящей работы является исследование стабильности pH слабоактивированной водопроводной воды в процессе ее длительного хранения и анализ факторов, влияющих на изменение величины pH.

Современные представления о самопроизвольной диссоциации воды базируются на классической теории активных соударений и теории активированного комплекса и сводятся к следующему. Молекулы H_2O объединены в жидкости водородными связями. При столкновении молекул вследствие их теплового движения в одной из них связь O–H может быть ослаблена и разорвана. Освобождаемый протон H^+ переходит к соседней молекуле, образуя с ней ковалентную связь донорно–акцепторного типа. Реакция проходит через активированный комплекс и упрощенно (без этого комплекса) может быть изображена схемой:



Процесс, обратный описанному (1), называется рекомбинацией. Он протекает как в обычной необработанной, так и в ЭХА - воде. Однако, несмотря на внешнее сходство, интенсивность этого процесса в сравниваемых жидкостях различная. Это объясняется различием в порядках реакции. Так, если ионы H_3O^+ и OH^- являются продуктами самопроизвольной диссоциации молекул H_2O , т.е. процесса (1), то рекомбинация является реакцией второго порядка, т.к. она протекает при равных по величине концентрациях этих ионов. Ее скорость в этом случае рассчитывается по формуле

$$V = k C^2, \quad (2)$$

где k константа скорости рекомбинации при данной температуре C молярная концентрация H_3O^+ или OH^- .

Известно [4], что при 298 К величина k составляет $1,4 \cdot 10^{11}$ л/(моль·с). Поэтому скорость рекомбинации, рассчитанная по (2) для чистой нейтральной воды при этой температуре, оказалась равной $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с), или 5 моль/(л·ч). Скорость этого же процесса при других температурах, рассчитанная нами в [5], показана на рис. 1, откуда видно, что с повышением температуры жидкости рекомбинация ионов в необработанной воде резко интенсифицируется. В этих расчетах формулу (2) использовали в преобразованном виде:

$$V = k K_w,$$

где K_w справочное значение ионного произведения воды при температуре T k константа скорости реакции, рассчитанная по уравнению Аррениуса

$$k = A \frac{-E_A}{RT}$$

при энергии активации $E_A = 165500$ Дж/моль и предэкспоненциальном множителе $A = 10^{40,1}$.

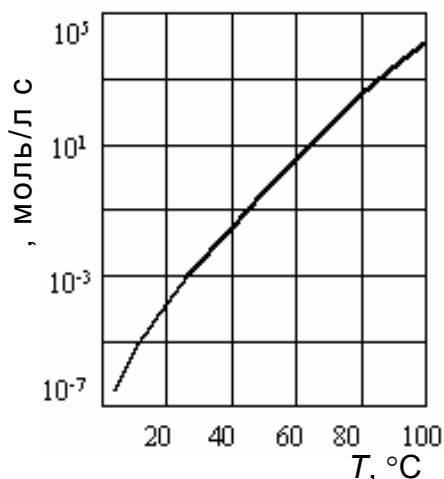


Рис. . Температурная зависимость скорости рекомбинации ионов в необработанной воде

Кинетика процесса рекомбинации ионов в ЭХА-воде существенно отличается от этой же реакции в необработанной жидкости. Основной причиной отличия является многократное превышение концентрации одного из реагентов над другим. Например, в катодите при pH=11 содержится 10^{-3} моль/л ионов OH^- и всего лишь 10^{-11} моль/л ионов H_3O^+ . При их полном взаимодействии концентрация последних понижается до нуля, в то время как концентрация первых остается практически неизменной, так как по сравнению с исходной величиной снижается пренебрежимо мало.

Поэтому рекомбинация ионов в катодите либо в анолите не является реакцией второго порядка и протекает с иной интенсивностью, чем в необработанной воде.

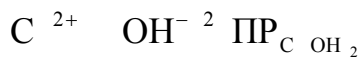
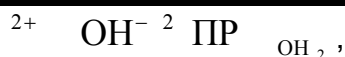
Взаимодействие ионов H_3O^+ и OH^- друг с другом не влияет на величину pH водного раствора, поскольку, как это видно из (1), такой процесс эквимольрен. Водородный показатель, однако, будет изменяться в случае их взаимодействия с другими компонентами раствора, если процесс сопровождается образованием малорастворимых соединений. Такая ситуация возможна в катодите или анолите, приготовленных из природной воды или из сточных вод различных производств.

Например, если электрохимически обрабатывать водопроводную воду, то содержащиеся в ней ионы металлов, обуславливающие жесткость (главным образом катионы кальция и магния), при электролизе не восстанавливаются на катоде и переходят в катодит. При достаточно высокой концентрации в нем ионов OH^- возможно осаждение гидроксидов:



Справочные значения их произведений растворимости составляют $6,8 \cdot 10^{-12}$ для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $6,3 \cdot 10^{-6}$ для $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Поскольку первое из них значительно ниже второго, то осадок гидроксида магния образуется при более низких концентрациях ионов OH^- в катодите, чем осадок гидроксида кальция. Таким образом, при умеренной степени активации водопроводной воды катодит может содержать осадок только гидроксида магния, а при высокой гидроксидов обоих металлов.

Эксперимент показал, что при достижении условий



малорастворимые гидроксиды образуются практически мгновенно, в то время как длительность электролиза воды составляет десятки секунд. Поэтому конечная величина водородного показателя католита успевает восстановиться до завершения электрохимической обработки воды, несмотря на временное падение рН в результате процессов (3) и (4).

При ЭХА–обработке неочищенной природной воды либо сточных вод различных производств стабильность достигнутого уровня рН католита будет определяться содержанием в нем катионов тех металлов, которые не восстанавливаются на катоде при электролизе воды и в то же время образуют малорастворимые основания. Из наиболее распространенных металлов сюда входят (в порядке снижения растворимости оснований) следующие катионы: Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Be^{2+} , La^{3+} , Y^{3+} , Sc^{3+} и Al^{3+} . Ионы большинства остальных металлов восстанавливаются на катоде при электролизе воды и не попадают в католит. Катионы щелочных металлов, напротив, сохраняются и в католите, однако они не образуют малорастворимых оснований, а поэтому не влияют на рН католита при его длительном хранении.

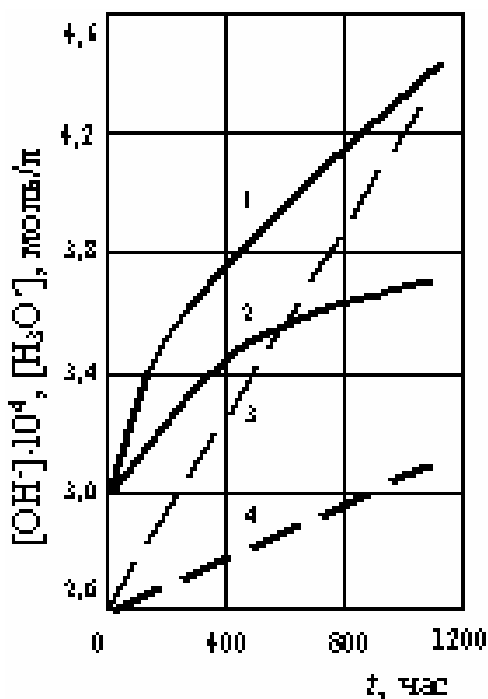
Кроме того, стабильность водородного показателя католита в процессе его хранения должна зависеть от степени активации воды (уровня концентрации ионов OH^-). Чем выше величина рН католита, тем легче достигается произведение растворимости малорастворимых оснований, тем шире круг осаждаемых гидроксидов металлов и тем существеннее последующее снижение концентрации ионов OH^- в жидкости. В ряду вышеперечисленных металлов в первую очередь осаждается OH_3 , а последним OH_2 .

Из числа прочих факторов, способных изменять величину рН католита и анолита, приготовленных из водопроводной воды, следует учитывать возможность протекания гидролиза растворенных в них солей и температурные условия хранения.

Для проверки высказанных предположений выполнена серия экспериментов, в ходе которых исследована стабильность значения рН ЭХА–воды при ее длительном хранении.

Электрохимическую обработку проводили бытовым активатором погружного типа с брезентовым чехлом, формирующем катодный либо (по выбору) анодный объемы. Обработывали водопроводную воду следующего состава, мг/л: сульфат–ионы 228,0 фтор 0,4 суммарный остаточный хлор 2,03 свободный остаточный хлор 0,08 нитрат–ионы 7,4 хлориды 84,0 медь 0,06 алюминий 0,04 сухой остаток 894,0 ионы HCO_3^- 3,5. Общая жесткость 9,1 мэкв/л, окисляемость 6,76 мг/л, рН 7,5–7,8.

Анолит и католит хранили в пластиковых, герметично закупоренных бутылках в холодильнике (278 К) и на открытом воздухе (295 К). Концентрацию ионов OH^- в католите и H_3O^+ в анолите в процессе их хранения периодически определяли кислотно-основным титрованием. В качестве титрантов использовали 0,001н НС (индикатор фенолфталеин) и 0,0087н OH (индикатор лакмус).



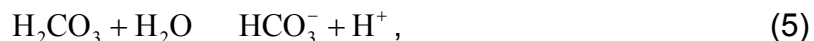
Результаты испытаний представлены на рис. 2, откуда видно, что при длительном хранении слабоактивированной водопроводной воды концентрация ионов OH^- в катодите и H_3O^+ в анолите не только не снижается, но, напротив, несколько возрастает, причем тем существеннее, чем ниже температура жидкости. Таким образом, очевидно, что процессом, определяющим направление и степень изменения рН ЭХА-воды, является не рекомбинация ионов OH^- и H_3O^+ , а другие реакции.

В анолите таким процессом может быть гидролиз гидрокарбонатов магния и кальция, протекающий по схеме:



Казалось бы, анолит должен нейтрализоваться избыточными ионами гидроксидов. Однако образующаяся угольная кислота, будучи слабым электролитом, диссоциирует в две

стадии:

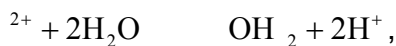


В результате образуется избыток ионов H_3O^+ , а не OH^- , и общая концентрация ионов гидроксония в анолите возрастает на величину, которую можно рассчитать по формуле

$$\text{H}_3\text{O}^+ = \sqrt{\frac{K_1(K_2 C + K)}{K_1 + C}}, \quad (7)$$

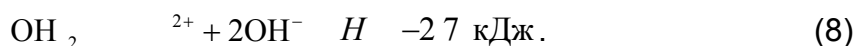
где $K_1 = 4.45 \cdot 10^{-7}$ и $K_2 = 4.69 \cdot 10^{-11}$ константы диссоциации угольной кислоты по обеим ступеням C — концентрация кислой соли в воде, моль/л.

Расчет по (7) при $C = 5.74 \cdot 10^{-5}$ моль/л (что следует из данных о составе водопроводной воды) показал, что приращение концентрации H_3O^+ в анолите составляет величину порядка $10 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Это значительно меньше исходной концентрации этих ионов, равной $2.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Таким образом, рост содержания H_3O^+ в анолите в процессе его хранения не определяется процессами (5) и (6). Вполне возможно, что более существенную роль здесь играет гидролиз по катиону слабых оснований, например



Источником поступления в анолит ионов $^{2+}$, $^{2+}$ и C^{3+} в наших экспериментах мог быть активный анод, изготовленный из нержавеющей стали, содержащей железо и легирующие добавки никеля и хрома.

Причиной роста концентрации ионов OH^- в католите при его хранении могло служить частичное растворение осадка гидроксида магния, т.е. реакция, обратная описанной уравнением (3):



Вполне возможно, что вначале в католите протекает гидролиз по катиону



в результате которого среда становится более кислой. Однако в соответствии с принципом Ле Шателье процесс (9) смещает равновесие в системе (8) вправо (в сторону прямой реакции), и среда становится более щелочной.

Поскольку реакция (8) экзотермическая, то, в соответствии с принципом Ле Шателье, понижение температуры католита смещает равновесие в системе вправо. Этим и объясняется более интенсивное насыщение католита ионами OH^- в процессе его хранения при более низкой температуре, чем при более высокой.

В заключение считаем необходимым напомнить еще об одном факторе, влияние которого на pH любого водного раствора чрезвычайно велико. Речь идет об ионном обмене, который всегда реализуется при контакте жидкости с ионообменными материалами. Такими материалами могут быть [6] природные вещества цеолиты, либо сложные алюмосиликаты щелочных или щелочноземельных металлов общей формулы $\text{O}_2\text{O}_3 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также синтетические соединения полимеры, содержащие функциональные группы, например, O_3H или H_3OH .

Литература

1. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия. М.: МИСИС, 2001. 368 с.
2. Евсеев Б. Эти активированные жидкости // Техника и наука, 1981. № 11. С. 10–12 1981. № 12. С. 12–13 1982. № 1. С. 11–12.
3. Латышев В. Неожиданная вода // Изобретатель и рационализатор, 1982. № 2. С. 14–16.
4. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Пер. с англ. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
5. Базаянц Г.В. Десульфуризация газов электрохимически активированной водой (католитом) // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки, 2003. № 3. С. 103–107.
6. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш.шк., 2003. 557 с.

© Базаянц Г.В. Николаева Ю.А.