

ИЗМЕНЕНИЕ КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОГО РАВНОВЕСИЯ ВОДЫ ПРИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТОВ МЕТАЛЛОВ

Лаврик Н.Л., Данилов К.Л.,¹ Рейнгеверц М.Д.,² Фокин Г.А.³

Учреждение Российской академии наук Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, Институтская 3, E-mail: lavrik@kinetics.nsc.ru

¹ Санкт – Петербургский Государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий, 191002, Санкт – Петербург, ул. Ломоносова, 9, E-mail: Dom83@yandex.ru

² ФГУП РНЦ «Прикладная химия», ³ ООО «Газпром трансгаз Санкт – Петербург». 196128, Санкт-Петербург, ул. Варшавская, 3. E-mail: gfoikin@spb.ltg.gazprom.ru

При неполном замораживании природной или технической воды полученная плавлением льда перекристаллизованная (талая) вода имеет величину pH отличную от таковой, которая была у исходной воды. При этом изменение величины pH относительно исходной могут быть как положительными, так и отрицательными [1]. Объяснение этому феномену в настоящее время отсутствует. В данном сообщении мы представляем результаты экспериментов по наблюдению влияния перекристаллизации водных растворов на величину pH и предлагаем модель механизма изменения величины pH, в рамках которой можно объяснить изменение величины pH перекристаллизованной воды относительно исходной.

Суть предлагаемой модели заключается в том, что при замораживании катионы и анионы могут «вмораживаться» в структуру льда с разной эффективностью. Наличие разной концентрации катионов и анионов во льду приведёт к тому, что при плавлении льда в перекристаллизованной (талой) концентрации анионов и катионов тоже будут различаться. Таким образом, если во льду преимущественно будут находиться анионы сильных кислот, то в воде, полученной плавлением льда, анионы будут преимущественно акцептировать протоны и величина pH относительно исходной будет расти (защелачивание). Напротив, если в образовавшемся льду будет иметь место преимущественная концентрация катионов сильных оснований, то в воде, полученной плавлением льда, преимущественно будут акцептироваться анионы OH⁻ и величина pH талой воды относительно исходной уменьшится (закисление).

Для проверки предлагаемой модели механизма изменения величины pH при перекристаллизации воды были проведены эксперименты по наблюдению изменения величин pH при перекристаллизации водных растворов сульфатов металлов и других модельных систем. Результаты эксперимента показали, что величины pH перекристаллизованной воды выше, чем значения pH водных растворов той же концентрации соли, но полученных обычным способом (разбавление исходного раствора), т.е. имеют место положительные отклонения от «теоретического» значения.

В рамках предлагаемой модели положительные отклонения величины pH от «теоретического» значения интерпретируется как преимущественное (относительно ионов металлов) акцептирование («вмораживание») анионов SO₄²⁻ льдом. При размораживании льда в получившейся воде эта большая концентрация анионов сохранится и, соответственно, эти анионы будут преимущественно акцептировать ионы гидроксония (H₃O)⁺, уменьшая их концентрацию, и, тем самым, «приводить» к росту величины pH. Возможное объяснение изменения величины pH за счёт изменения карбонатного равновесия в процессе замораживание-размораживание, по-видимому, не может считаться корректным, поскольку эксперименты по измерению величины pH проводились не менее чем через 5 минут после начала активного перемешивания раствора и, кроме того, эффекты изменения pH отсутствовали для деионизованной воды. Последнее означает установление равновесия углекислый газ в воздухе – углекислый газ в воде (угольная кислота).

Замораживание водных растворов и деионизованной воды проводилось в полиэтиленовых цилиндрических емкостях диаметром ~ 5 см в морозильной камере «Бирюса» с программирующим устройством, позволяющим стабильно проводить замораживание в температурном диапазоне (-1 ч -30°C). Температура замораживания составляла (-15±1)°C. Для определения концентрации солей использовали спектрофотометр «Хьюлетт-Паккард» (длина волны наблюдения величины поглощения - 210 нм в стандартная 1 см кварцевой кювете). Величины pH определяли с помощью pH метра «Анион-1041». Температура проведения спектральных и электрохимических экспериментов составляла (25±0.5)°C.

CHANGES IN THE ACID ALKALINE BALANCE OF WATER IN THE CRYSTALLIZATION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF METAL SULFATES

Lavrik N.L., Danilov K.L.,¹ Reigevertz M.D., Fokin G.A.³

Institute of chemical kinetics & combustion SB RAS, E-mail: lavrik@kinetics.nsc.ru

¹ Sankt-Peterburg State University of low temperatures technologies, 192002 Sankt-Peterburg, Lomonosov str.9.

² FGUP RNZ «Applied Chemistry»,

³ ООО «Газпром трансгаз Санкт-Петербург», 196128, Sankt-Peterburg, Warshavskaya str.3.

Литература

1. Данилов К.Л., Акулов Л.А., Калниньш К.К., Лаврик Н.Л., Фокин Г.А. Влияние динамики замораживания водной среды на каталитическую активность талой воды. // Вестник Международной академии холода. 2010, № 2, С.34-37.