

УДК 541.8+546.264

ДОСЛІДЖЕННЯ ШВИДКОСТІ РОЗЧИНЕННЯ ДВООКИСУ ВУГЛЕЦЮ У ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ РІЗНОЇ КИСЛОТНОСТІ

О. В. Романчук, асп. (НТУУ “КПІ)

Исследован процесс растворения двуокиси углерода в гетерогенных системах, в которых жидкая фаза представлена водой, кислыми, нейтральными и щелочными растворами.

Для зосередженого навантаження гірської породи використовуються пристрої, принцип дії яких ґрунтується на явищі газогенерації. Такі пристрої відрізняються конфігурацією, розмірами, хімією процесу та цільовим призначенням. Функціональне призначення цих пристроїв – розширюватися під дією внутрішнього тиску і зберігати цей тиск протягом певного часу. Надлишковий тиск утворюється в результаті газогенеруючої реакції, а сам пристрій в робочому стані являє собою замкнену гетерогенну систему газ–водовмісний розчин. Після припинення реакції виділення газу починається зворотний процес – розчинення газу у воді. Тиск у пристрої починає падати, внаслідок чого він не може надалі навантажувати породу і відповідати головним функціональним вимогам.

Для вибору реагентів, необхідних для отримання робочого газу, розрахунку кількості газу та внутрішнього тиску, аналізу типів реакцій (ендотермічні, екзотермічні) розглянемо ряд газів. Робочим газом був вибраний двоокис вуглецю CO_2 , оскільки, згідно з даними [1, 2], його легко отримати, він найкраще розчиняється у воді, є нейтральним і найбільш безпечним.

Мета даної роботи – дослідити швидкість виділення і розчинення CO_2 у водних середовищах різної кислотності.

В ході роботи розв’язувались такі задачі:

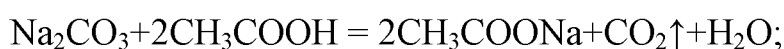
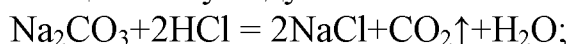
вибір реагентів для отримання CO_2 ;

дослідження поведінки CO_2 в гетерогенних системах, де рідка фаза представлена нейтральними, кислими та лужними водними розчинами.

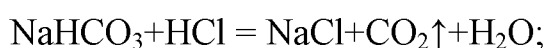
Було розглянуто і досліджено такі способи отримання CO_2 :

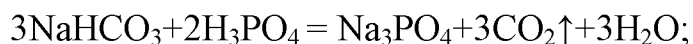
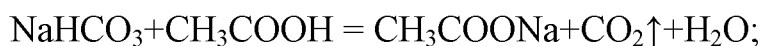
1) дією соляної HCl , оцтової CH_3COOH та ортофосфорної H_3PO_4 кислот на:

а) кальциновану соду:

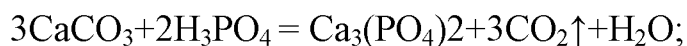


б) харчову соду:

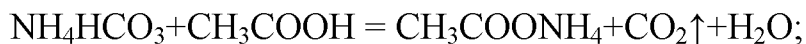




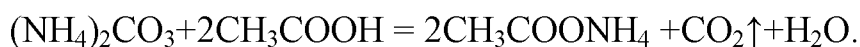
в) мрамур або крейду:



2) дією оцтової та ортофосфорної кислот на амоній кислий вуглекислий:



3) дією оцтової кислоти на амоній вуглекислий:



Однією з проміжних задач було визначення за допомогою якісних дослідів порівняльної швидкості протікання вищезазначених реакцій.

Досліди показали, що незалежно від природи кислоти, найповільніше реакція протікає у випадках, коли твердий реагент представлений крейдою (CaCO_3). Зважаючи на перспективи промислового використання пристроїв, що ґрунтуються на розглянутих газогенеруючих реакціях, було вирішено відмовитись від соляної кислоти HCl , яка є токсичною.

Оскільки з ортофосфорною кислотою солі реагують швидше, ніж з оцтовою, ця кислота була прийнята робочою.

Наступним етапом експерименту був порівняльний аналіз швидкості протікання реакцій залежно від концентрації H_3PO_4 і вибір оптимального робочого діапазону концентрацій ортофосфорної кислоти. Досліджувались кальцинована та харчова соди, крейда і фосфорна кислота концентрацією 10 %; 20; 30; 40; 50 % за об'ємом.

Було прийнято такий робочий діапазон концентрацій розчинів солей:

від 10 % до 30 % за об'ємом для NaHCO_3 ;

від 10 % до 40 % за об'ємом для Na_2CO_3 ;

від 15 % до 30 % за об'ємом для CaCO_3 .

Дослідним шляхом було визначено характер реакцій виділення CO_2 при взаємодії оцтової та ортофосфорної кислот із солями Na_2CO_3 , NaHCO_3 , CaCO_3 .

Таблиця 1. Характер реакції виділення двоокису вуглецю

Кислоти \ Солі	Na_2CO_3	NaHCO_3	CaCO_3
CH_3COOH	екзотермічна	ендотермічна	екзотермічна
H_3PO_4	екзотермічна	ендотермічна	екзотермічна

Для дослідження розчинності CO_2 у водних розчинах різної кислотності було виготовлено прилад у вигляді конічної плоскодонної колби ємністю 250

мл, в яку був щільно вставлений резиновий корок із відповідною скляною трубкою. Ця трубка тонким резиновим шлангом з'єднувалась з другою скляною трубкою з вигнутим кінцем, який вставлявся в заповнену водою перевернену бюретку ємністю 135 мл. Бюретка утримувалась затискачами металевого штативу і оберненою стороною вставлялась в чашку з розчинником. В колбу насипали описані вище реагенти, реакції взаємодії яких супроводжувались виділенням двоокису вуглецю. Двоокис вуглецю пробулькував крізь водяний затвор, потрапляв у бюретку і збирався у верхній частині, витісняючи воду. Після витіснення усього розчинника фіксувались час початку досліду, рН розчинника, його густина (табл. 2). Система тривалий час витримувалась при кімнатній температурі. З початком розчинення газу його об'єм у бюретці зменшувався, а рівень рідини зростав. Протягом семи діб фіксувався рівень рідини у бюретці і підраховувався відсотковий об'єм розчиненого газу. Дані про залежність швидкості розчинення CO_2 від часу для різних розчинників наведені в табл. 3.

Таблиця 2. Кислотність та густина досліджуваних розчинників

Розчинник	H_2O	Na_2CO_3	NaHCO_3	CaCO_3	NH_4HCO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	NaH_2PO_4	H_3PO_4
рН	7	12	8	7	7	8	6,5	3
ρ , г/см ³	1	1,022	1,068	1,068	1,068	1,056	1,056	1,026

Таблиця 3. Швидкість розчинення CO_2 у воді, насичених розчинах солей та ортофосфорній кислоті, %

Доби	H_2O	Na_2CO_3	NaHCO_3	CaCO_3	NH_4HCO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	NaH_2PO_4	H_3PO_4
1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	9	23	1	38	6	35	1	0,5
3	40	34	3	69	34	97	1,1	1
4	91	44	6	94	66	98	1,3	1,2
5	92	54	10	97	96	98,5	2,6	2,3
6	92	56	12	98	100	99	3,3	3
7	93	67	17	99	100	99,1	3,4	3

Як розчинники було вибрано воду, насичені розчини солей (соди кальцинованої Na_2CO_3 , соди харчової NaHCO_3 , крейди CaCO_3 , амонію кислого вуглекислого NH_4HCO_3 , амонію вуглекислого $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, натрію фосфорнокислого однозаміщеного NaH_2PO_4) і ортофосфорну кислоту H_3PO_4 .

Протягом усього періоду досліджень в лабораторії підтримувалась постійна температура 16 °С, оскільки розчинність газів з підвищенням температури зменшується.

Великий вплив на розчинність газів має також тиск газу. Для того, щоб

при новому (наприклад збільшеному) тиску знову встановилась рівновага, концентрація розчинених молекул також повинна змінитись (зрости). Отже, маса газу, розчиненого в даному об'ємі рідини, прямо пропорційна тиску цього газу.

В 100 мл води при 0 °С і нормальному тиску розчиняється 0,335 г двоокису вуглецю, при збільшенні тиску вдвічі – 0,670 г. Але оскільки пропорційно тиску зростає і густина газу, то 0,670 г CO₂ займатимуть при подвійному тиску такий самий об'єм, як 0,335 г при нормальному тиску [3].

Оскільки об'єм газу, який розчиняється в даному об'ємі рідини, не залежить від тиску, всі досліди проводились при атмосферному тиску.

Співвідношення швидкостей розчинення двоокису вуглецю стають особливо зрозумілими, якщо зобразити їх графічно, накресливши криві зміни об'єму розчиненого газу із часом. На рис. 1 крива 1 показує розчинність CO₂ у воді, крива 2 – у насиченому водному розчині Na₂CO₃, 3 – у насиченому водному розчині NaHCO₃ і т. д. відповідно до табл. 3. Оскільки при однакових умовах розчинність двоокису вуглецю у насичених водних розчинах NaHCO₃, NaH₂PO₄ та у 5 %-ній H₃PO₄ значно менша, ніж у розчинниках інших складів, то лінії 3, 7, 8 лежать нижче за інші криві. Для визначення за згаданими кривими кількості розчиненого газу у відсотках від початкового об'єму на якийсь момент часу, наприклад на шосту добу, проведемо із відповідної точки осі абсцис пряму, паралельну осі ординат. Із точок *a*, *b*, *c* перетину цієї прямої з кривими розчинності проведемо перпендикуляри на вісь ординат. Об'єми *V*, *V*₁, *V*₂ характеризують ефект, отриманий від застосування того чи іншого розчинника. Для унаочнення на рис. 2 зображено криві залежності розчинності CO₂ у розчинах NaH₂PO₄, NaHCO₃ та H₃PO₄ у збільшеному масштабі. Очевидно, що з трьох розчинників, які дали задовільний результат, найефективнішими є натрій фосфорнокислий однозаміщений (NaH₂PO₄) та ортофосфорна кислота H₃PO₄. Це пояснюється процесом дисоціації вугільної кислоти, яка утворюється при взаємодії двоокису вуглецю і води і описується рівнянням



Для зміщення рівноваги ліворуч потрібно збільшити у розчині кількість іонів HCO₃⁻ або H⁺. Чим менший рН водного розчину, тим більша концентрація катіонів H⁺.

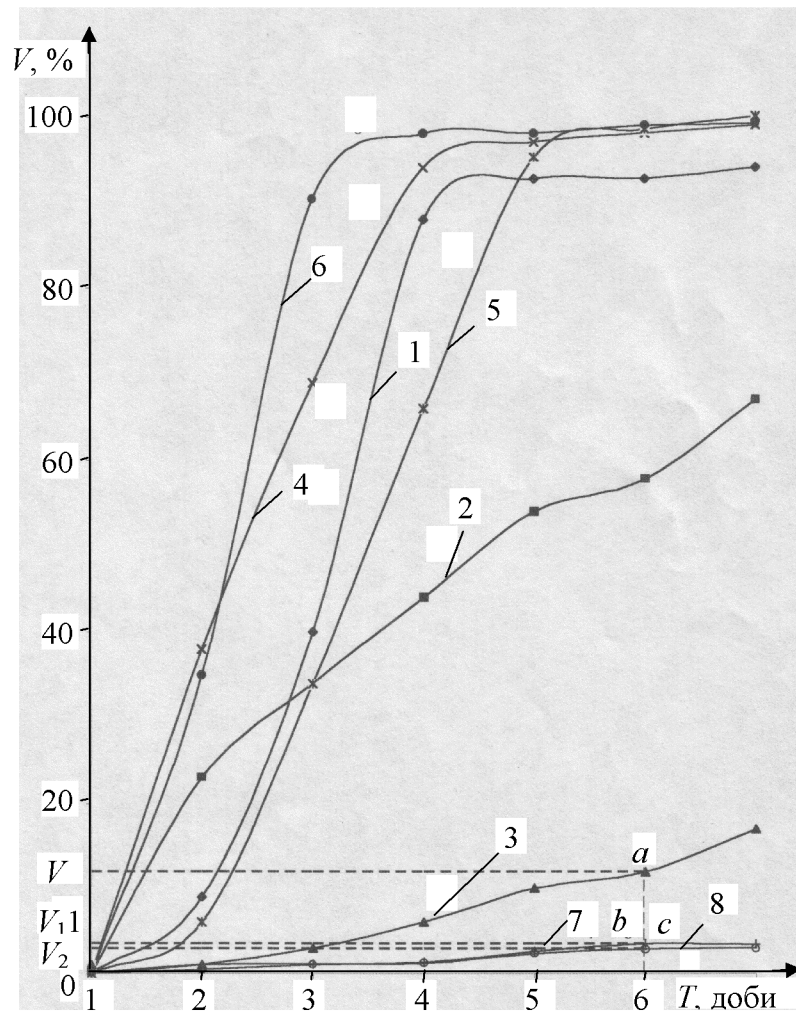


Рис. 1. Залежність розчинності двоокису вуглецю від часу

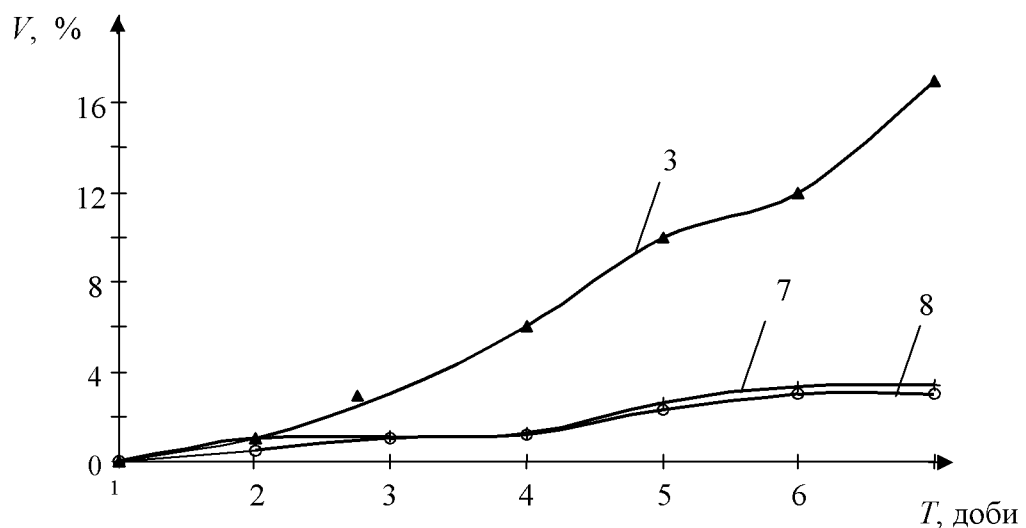


Рис. 2. Залежність розчинності CO_2 від часу в насичених водних розчинах NaHCO_3 , NaH_2PO_4 та у 5 %-ній ортофосфорній кислоті

Висновки

1. В кислому водному середовищі CO_2 майже не розчиняється.

2. В лужному та нейтральному середовищах відбувається інтенсивне розчинення CO_2 .

3. Незалежно від природи кислот кальцинована сода і крейда дають екзотермічні реакції, харчова сода – ендотермічні.

1. Пилипенко А. Т., Починок В. Я., Серета І. П. Справочник по элементарной химии. – К.: Наук. думка, 1977. – 544 с.

2. Гончаров А. Т., Корнілов Ш. Ю. Довідник з хімії. – К.: Вища школа, 1974. – 304 с.

3. Глинка Н. Л. Общая химия. – М., 1965. – 688 с.