

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 19 (58). 2006 . № 2. С. 100-103.

УДК 544 (075.8)

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХЛАДОНОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ

Корж Е.Н., Данилова О.Г., Солорева А.А., Гришковец В.И., Яковишин Л.А.

В промышленности широко используются хладоносители на основе 10–30 %-ных растворов хлорида кальция [1]. Холодильные системы, изготовленные, в основном, из углеродистой стали, подвергаются интенсивной коррозии. Это приводит к быстрому выходу из строя охлаждающих аппаратов, что является существенным недостатком применяемых рассолов. В связи с этим исследование причин ускоренного разрушения стали в рассолах хлорида кальция является важной научно-технической проблемой.

Задачей настоящей работы является исследования pH 10–40 %-ных растворов хлорида кальция при различной температуре. Установлено, что при увеличении концентрации хлоридных растворов резко падает величина pH. Кислотность растворов возрастает, термодинамическая устойчивость углеродистой стали уменьшается, что вызывает интенсивную коррозию стальной аппаратуры. При изучении физико-химических свойств растворов хлорида кальция различной концентрации установлен аномальный характер температурной зависимости изменения величины pH.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для приготовления растворов хлорида кальция использовали кристаллогидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (чда).

pH растворов хлорида кальция измеряли иономером универсальным ЭВ-74. Калибровку стеклянного электрода производили по стандартным буферным растворам [8].

Ячейка с исследуемым раствором хлорида кальция термостатировалась с точностью $\pm 0,1$ °C. Значения pH измеряли через 10 минут после установления постоянной температуры раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из полученных результатов следует, что при увеличении концентрации хлоридных растворов от 10 % до 40 % резко падает величина pH, а кислотность возрастает. Результаты измерения pH растворов хлорида кальция различной концентрации приведены в таблице 1. Термодинамическая устойчивость углеродистой стали в

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХЛАДОНОСИТЕЛЕЙ

хлоридных средах с увеличением кислотности быстро уменьшается [2], коррозия стали увеличивается.

Таблица 1.

Значения pH растворов хлорида кальция при 20 °C

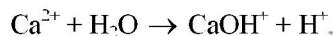
Массовая доля, %	Значение pH раствора
10	4,94
20	4,30
30	3,73
40	2,78

Экспериментальные значения pH растворов хлорида кальция значительно отличаются от результатов вычислений по формуле, известной для разбавленных растворов гидролизующихся солей [3]:

$$pH = 7 - 0.5 \lg C_{\text{солн}} + 0.5 \cdot \lg K_B.$$

Принимая для гидроксида кальция значения второй константы диссоциации $K_{B,2} = 4.00 \cdot 10^{-2}$ [4], при расчете получено для 10 и 30 % растворов хлорида кальция значения pH = 6,3 и 6,0 соответственно. Эти значения на 1–2 единицы pH выше экспериментально найденных величин.

Значительное несоответствие экспериментальных данных по сравнению с имеющимися данными по гидролитическим свойствам хлорида кальция объясняется, по-видимому, не только влиянием ионной силы электролита, но и сложным характером гидролитических процессов, не отвечающих простой схеме:



Об этом свидетельствует аномальный характер температурной зависимости изменения величины pH. Влияние температуры на кислотность растворов хлорида кальция различной концентрации показано на рис. 1.

Повышение температуры приводит к увеличению значения pH, хотя для растворов многих гидролизующихся солей, например, хлорида кадмия и других, характерно обратное [5]. Еще более глубоким отличием является необратимость температурных сдвигов кислотности в растворах хлорида кальция.

Аномальное возрастание значения pH растворов хлорида кальция с ростом температуры, вероятно, может быть объяснено участием хлорид-ионов в гидролитическом процессе. В растворах хлорида кальция негидролизованные катионы находятся в форме гексааквакомплекса $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, имеющего структуру правильного октаэдра. При концентрации выше 1 моль/л рентгеноструктурным методом обнаружено образование ассоциатов типа $\text{Cl}^- \dots [\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \dots \text{Cl}^-$, в которых ионы хлора расположены симметрично на двух противоположных гранях октаэдра на расстоянии 1,45 Å от центра катиона [6,7].

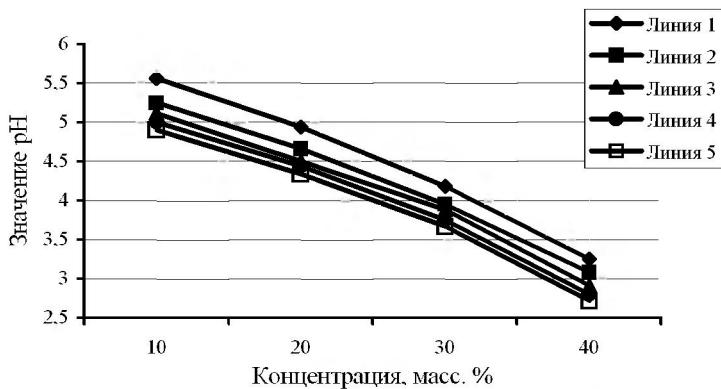
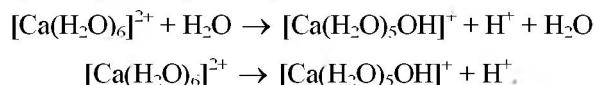
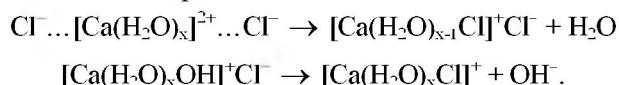


Рис. 1 – Влияние температуры на значение pH растворов хлорида кальция (линия 1 – 95 °C; линия 2 – 80 °C; линия 3 – 60 °C; линия 4 – 40 °C; линия 5 – 20 °C).

В разбавленных растворах гидролиз протекает по схеме:



Степень гидролиза, протекающего по такой схеме, как известно, растет с температурой. В концентрированных растворах хлорида кальция гидролизу подвергаются ионные ассоциаты и можно предположить, что анионы Cl^- замещают часть ионов OH^- , уменьшая степень гидролиза:



Уменьшение гидролиза, приводящее к росту величины pH при нагревании, можно объяснить усилением конкуренции между анионами OH^- и Cl^- с ростом температуры. Высокая степень необратимости гидролитических изменений свидетельствует, по-видимому, об образовании комплексов с прочными ковалентными связями.

Полученные данные показывают, что при всех температурах рассолы хлорида кальция имеют сравнительно низкие значения pH и поэтому являются коррозионно-активными средами, вызывающими значительное разрушение малоуглеродистой стали.

ВЫВОДЫ

1. Измерены величины pH растворов хлоридов кальция различных концентраций, применяемых в качестве охлаждающих жидкостей для промышленных холодильных систем.

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХЛАДОНОСИТЕЛЕЙ

2. Установлен аномальный характер температурной зависимости изменения величины pH растворов хлорида кальция и необратимость температурных сдвигов кислотности этих растворов.
3. Аномальное возрастание значения pH растворов хлорида кальция с ростом температуры объяснено участием хлорид-ионов в гидролитическом процессе.

Список литературы

1. Сухотин А.М. Негорючие теплоносители и гидравлические жидкости. – Л.: Химия, 1979. – 227 с.
2. Справочник по электрохимии. Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 486 с.
3. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высш. шк., 2000. – 560 с.
4. Корж Е.Н. Физическая химия. Часть I. – Севастополь. Изд-во СевНТУ, 2003. – 208 с.
5. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of Metall-ion complexes. – London: The chemical society, Burlington House, 1964. – 665 p.
6. Дорош А.К. Исследование структуры аквакомплексов в водных растворах. ДАН УССР. Сер.Б. – 1976. – № 7. – С. 612.
7. Дорош А.К. Рентгеноструктурные методы изучения водных растворов электролитов. Термодинамика и строение растворов. – 1977. – № 7. – С. 25.
8. Артохов В.Г., Наквасина М.А., Резван С.Г. Практикум по биофизике. – Воронеж: Изд-во ВГУ. – 2001. – 224 с.

Поступила в редакцию 01.03.2006 г.