

На підставі даних про величину кристаллографічних і гідратованих радіусів іонів лужних металів розглянуто їх вплив на щільність і в'язкість їх концентрованих розчинів. Запропоновано спосіб оцінки числа гідратації для іонів лужних металів в області високих концентрацій. Виявлено особливості впливу структурозмінюючих і структуроруйнуючих іонів на в'язкість та щільність розчинів гідроксидів лужних металів

Ключові слова: кристаллографічний радіус, первинна та вторинна гідратація іонів, щільність, в'язкість, структурозмінюючі і структуроруйнуючі іони

На основании данных о величине кристаллографических и гидратированных радиусов ионов щелочных металлов рассмотрено их влияние на плотность и вязкость их концентрированных растворов. Предложен способ оценки числа гидратации для ионов щелочных металлов в области высоких концентраций. Выявлены особенности влияния структуроупрочняющих и структуроразрушающих ионов на вязкость и плотность растворов гидроксидов щелочных металлов

Ключевые слова: кристаллографический радиус, первичная и вторичная гидратация ионов, плотность, вязкость, структуроупрочняющие и структуроразрушающие ионы

ФЕНОМЕНО- ЛОГИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЯЗКОСТИ И ПЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. Г. Нефедов

Доктор технических наук, профессор*

E-mail: vnefedov@i.ua

А. Г. Атапин

Аспирант*

E-mail: assai02@yandex.ru

Д. А. Головки

Кандидат химических наук, доцент**

E-mail: golovkod@mail.ru

*Кафедра электрохимических и природоохранных технологий***

Кафедра неорганической химии*

***Украинский государственный

химико-технологический университет

пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, Украина, 49000

1. Введение

Щелочные растворы широко применяются во всех отраслях прикладной электрохимии: гальванотехнике, производстве химических источников тока, электрохимическом синтезе неорганических веществ и др. [1]. Как правило, концентрация растворов при этом относительно невелика и редко превышает 4 моль/л. В силу ряда причин наиболее изученными являются разбавленные растворы щелочей, физико-химические свойства которых достаточно хорошо исследованы [2]. Вместе с тем, в последнее время возрос интерес к весьма концентрированным растворам гидроксидов щелочных металлов, который вызван применением их для синтеза сильных окислителей, обладающих уникальными свойствами [3]. Так, в частности ферраты(VI) натрия и калия, получаемые путем транспассивного растворения железа в щелочной среде (8–16 М OH⁻):



обладают одним из наибольших окислительно-восстановительных потенциалов (~2,2 В) [4], что обуславли-

вает их широкое использование в различных областях [3–5]. Однако физико-химические характеристики концентрированных растворов гидроксидов щелочных металлов изучены недостаточно, что в определенной степени сдерживает разработку рентабельных способов получения производных Fe(VI). В связи с этим актуальным представляется детальное исследование основных свойств водных растворов с высоким содержанием анионов OH⁻, зависящих от природы катиона щелочного металла.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

При сравнении гидроксидов натрия и калия традиционно считалось, что электрохимический синтез ферратов лучше протекает в водных растворах NaOH, что связано со значительным выигрышем в производительности процесса по FeO₄²⁻ [4, 6]. Напротив, для получения твердых ферратов предпочтение отдавалось KOH, поскольку феррат калия менее растворим и более устойчив, по сравнению с Na₂FeO₄ [4].

Кроме того, в процессе электролиза в этих электролитах зарегистрированы различные значения газонаполнения при прочих равных условиях (материал электродов, плотность тока, температура, концентрация электролита). Во многих работах [3–5], только фиксировались существенные различия, вызванные заменой одного электролита другим, но причины, приводящие к таким результатам, к сожалению, не обсуждались.

Следует добавить, что только в [7, 8] различия в размерах образующихся газовых пузырьков при электролизе растворов КОН и NaOH объяснены с учетом различий в вязкости водных щелочных электролитов, которая существенно различается именно для концентрированных растворов. Однако, авторы [7, 8] так и не выяснили причин, обуславливающих различную вязкость для растворов гидроксидов калия и натрия одинаковой концентрации.

Интересный подход, основанный на сравнительном анализе строения гидратных оболочек для качественного объяснения явления отрицательной гидратации, развит в теоретической работе [9]. Однако авторы провели квантовохимические расчеты [10] структур только для оболочек лития и калия [9], что не в полной мере применимо для рассматриваемых систем.

Логичным было предположить, что поскольку анионный состав для обоих электролитов одинаков (8–16 М OH⁻), то наблюдаемые различия обусловлены иными физико-химическими характеристиками гидратированных катионов щелочных металлов, и, как следствие, таких интегральных характеристик растворов, как плотность и вязкость.

Можно предположить, что основной причиной наблюдаемых в работах [3–6] различий (выхода по току Fe(VI), растворимости и устойчивости ферратов, размеров водородных и кислородных пузырей, газонаполнения и др.), зависящих от природы щелочного металла, являются разные физико-химические свойства электролитов, обусловленные именно природой катиона.

Поэтому для рационального выбора электролита, обеспечивающего наилучшие показатели синтеза ферратов, необходимо установить особенности взаимодействия катионов щелочных металлов с растворителем (водой), оценить размеры гидратированных ионов и числа гидратации, выявить связь между структурой растворов, из вязкостью и плотностью.

3. Цель и задачи исследования

Целью данной работы является разработка метода оценки чисел гидратации ионов в зависимости от их природы, а также определение факторов, влияющих на размеры и движение ионов в растворах разной концентрации. Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- проследить изменение свойств гидроксидов щелочных металлов в ряду: литий – натрий – калий – цезий;
- выявить особенности влияния катионов щелочных металлов на вязкость и плотность концентрированных растворов их гидроксидов.

4. Метод расчета числа гидратации ионов в концентрированных растворах

Из литературных данных (табл. 1) известны кристаллографические радиусы Li, Na, K, Cs.

Таблица 1

Радиусы катионов щелочных металлов

Ион	Li	Na	K	Cs
Кристаллографический радиус, нм [11]	0,068	0,098	0,148	0,181
Радиус гидратированного иона, нм [11]	0,401	0,359	0,304	0,224
Кристаллографический радиус, нм [12]	0,06–0,75	0,95–1,01	0,141–0,13	0,165–0,17

Можно отметить, что эти величины различаются в зависимости от методов расчетов. Кристаллографические радиусы увеличиваются с ростом молекулярной массы. Радиусы ионов в водной среде значительно больше и уменьшаются с ростом кристаллографического радиуса ионов, что объясняется особенностями гидратации ионов. За счет электростатического взаимодействия и изменения диэлектрической проницаемости среды вокруг иона, катионы окружаются оболочками из молекул воды. Количество молекул воды в гидратной оболочке зависит от напряженности электрического поля иона, величины его заряда и размера. Из табл. 1 видно, что в общем случае, с ростом кристаллографического радиуса и снижением напряженности электрического поля, радиус гидратированных ионов уменьшается. С другой стороны, в [10] показано, что при бесконечном разбавлении (ион–ионное взаимодействие не учитывается) в первой гидратной оболочке лития находится 6 молекул воды, а у иона калия, радиус которого примерно в два раза больше – семь.

В первой гидратной оболочке молекулы воды ориентированы радиально, энергия их связи с ионом достаточно велика 80÷160 кДж/моль. Образование комплекса молекул воды, прочно связанных с ионом, называется первичной гидратацией. По данным [11], количество ионов в гидратной оболочке (числа гидратации) по разным данным колеблется от 11 до 24 у лития, 7÷17 у натрия, 4÷12 у калия и 3÷12 у цезия. Для ионов гидроксида числа гидратации по разным данным они меняются от 7,6 до 3 [13].

Большое количество молекул воды, участвующих в первичной гидратации, указывает на то, что гидратных оболочек у ионов может быть несколько. Прочность связи молекул воды с центральным ионом уменьшается по мере увеличения расстояния от иона, поэтому при его движении, под действием внешних сил (электрических или осмотических), часть молекул воды теряется. В следствии радиусы гидратированных ионов, определяемых по теоретическим расчетам, могут быть больше, чем при экспериментальных измерениях подвижности и расчете радиусов по закону Стокса. Согласно этой методике, ион рассматривается как твердый шарик,двигающийся в непрерывной среде

под действием осмотических или электрических сил. При этом выполняется соотношение

$$\eta_{\text{г}} v = \text{const},$$

где v – подвижность иона; η – вязкость раствора; $r_{\text{г}}$ – радиус гидратированного иона.

Можно отметить, что метод расчета размеров ионов, исходя из закона Стокса, в настоящее время считается несколько не корректным, поскольку водный раствор на уровне размеров иона нельзя считать непрерывной средой. Однако на основании этого метода получены соотношения, используемые в теоретической электрохимии, например, правило Вальдена–Писаржевского.

Кроме первичной гидратации, существует понятие вторичной гидратации. Это явление особенно характерно для ионов больших размеров (K^+ и Cs^+) и заключается в том, что при формировании первичных слоев молекул воды происходит разрушение собственной тетраэдрической структуры воды. В результате разрыва водородных связей ион оказывается, окружен мономолекулами воды и вязкость такого слоя значительно меньше вязкости воды. В результате сопротивление движению иона падает и радиусы, определенные по Стоксу, становятся даже меньше кристаллографических радиусов. Это дало возможность условно делить ионы на положительно и отрицательно гидратированные.

В зависимости от типа взаимодействия ионов с окружающими молекулами воды, автор работы [14] предложил делить их на структуроразрушающие и структуроупрочняющие. У структуроупрочняющих ионов молекулы воды в гидратных оболочках расположены так, что они соответствуют структуре окружающей воды и образуют с ней обычные (для лития) или слегка искаженные (для натрия) водородные связи. Эти ионы с их гидратными оболочками встраиваются в тетраэдрическую структуру воды. У структуроразрушающих ионов подобные связи не образуются и трансляционное движение ближайших молекул воды (подвижность молекулы) увеличивается [10]. Поэтому гидратированные радиусы ионов K^+ и Cs^+ , определенные по Стоксу, становятся меньше, чем кристаллографические. Таким образом, по Самойлову ионы K^+ и Cs^+ относятся к структуроразрушающим, а Li^+ , Na^+ – к структуроупрочняющим.

Степень гидратации ионов зависит не только от их размера, но и от концентрации раствора. Для концентраций в диапазоне от 0,1 до 3 моль/л, величины радиусов гидратированных ионов приведены в [11]. Имеются данные, что радиусы гидратированных ионов с достаточной степенью надежности можно определить по формуле [15]:

$$r_{\text{ha}}^3 + r_{\text{hc}}^3 = \frac{1}{6,31C} \left[1 - \frac{1}{\phi + C(B_a + B_c)} \right],$$

где r_{ha} , r_{hc} – радиусы гидратированных аниона и катиона соответственно; $\phi = \frac{\eta_0}{\eta_c}$ – относительная вязкость раствора концентрацией C ; B_a , B_c – коэффициенты учитывающие уменьшение вязкости раствора за счет вторичной гидратации анионов и катионов соответственно.

5. Расчет радиусов гидратированных ионов натрия и калия в концентрированных щелочных растворах

Вышеупомянутая формула для расчета радиусов гидратированных ионов в щелочных растворах не подходит, поскольку коэффициенты B_a , B_c предложены только для солей. Для расчета гидратированных ионов были вычислены количество молей воды для концентраций, близких к насыщению растворов: 19 М для гидроксида натрия, 14 М и 10 М для гидроксидов калия и цезия соответственно. При плотностях растворов NaOH , KOH , CsOH равных 1,517 г/см³, 1,524 г/см³ и 2,236 г/см³ количество молекул воды на Na^+ и OH^- – ионы составило 1,927, 2,6 и 2,48 соответственно. Естественно, что данный подход достаточно приблизительный, поскольку при таких концентрациях ионы могут образовывать двойники, тройники и более сложные структуры с участием молекул воды. Однако можно сказать, что в этих условиях на катион щелочного металла приходится, примерно, одна молекула воды.

Зависимость числа гидратации от концентрации ионов в растворах приведена на рис. 1. Монотонный ход кривых подтверждает корректность принятых выше допущений.

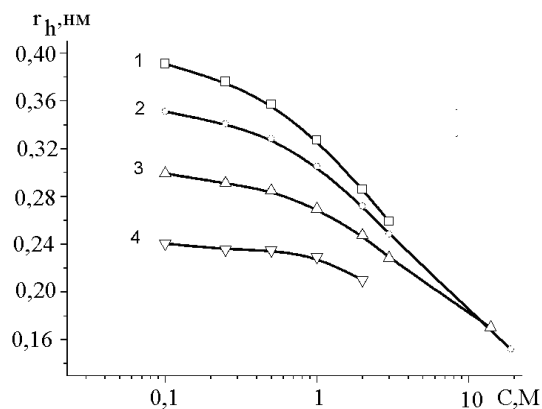


Рис. 1. Зависимость радиусов гидратированных ионов $r_{\text{г}}$ от концентрации раствора C , М: 1 – Li^+ , 2 – Na^+ , 3 – K^+ , 4 – Cs^+

По полученным кривым были определены радиусы гидратированных ионов Na^+ и K^+ , приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Величины радиусов гидратированных ионов натрия и калия в области больших концентраций электролитов

Концентрация, М	8	10	12	14	16
r_{hNa} , нм	0,23	0,21	0,2	0,19	0,18
r_{hK} , нм	0,19	0,187	0,185	0,17	–

Очевидно, что с увеличением концентрации водных растворов гидроксидов натрия и калия радиус гидратированных ионов K^+ и Na^+ уменьшается.

6. Обсуждение результатов исследования вязкости и плотности концентрированных щелочных растворов

Для анализа влияния размера ионов на вязкость раствора значения вязкости были отнесены к величи-

нам гидратированных радиусов катионов щелочных металлов при разных концентрациях и построены зависимости η/γ_h от r_h , показанные на рис. 2. Последовательность расположения ионов Li–Na–K–Cs также приведена на рис. 2. Изменение вязкости от природы ионов и их концентрации приведено в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость динамической вязкости гидроксидов щелочных металлов от концентрации [16]

C, M	$\eta(\text{LiOH}),$ мПа·с	$\eta(\text{NaOH}),$ мПа·с	$\eta(\text{KOH}),$ мПа·с	$\eta(\text{CsOH}),$ мПа·с
0,1	1,004	0,955	0,987	0,980
0,2	1,007	0,999	0,974	0,963
0,3	1,010	0,999	0,998	0,946
0,5	1,017	0,997	0,937	0,910
1,0	1,169	1,116	0,990	0,94
2,0	1,537	1,396	1,116	1,03
4,0	2,734	2,228	1,448	1,41
6,0	–	3,727	1,902	1,98
8,0	–	6,35	2,55	3,09
10	–	10,55	3,58	6,46
12	–	16,67	5,30	–
14	–	24,82	8,235	–
16	–	34,76	–	–

Данные по вязкости растворов в диапазоне до 0,5 M были оценены исходя из предположения, что вязкость от концентрации на этом участке изменяется линейно.

Как следует из данных, представленных на рис. 2, зависимости η/γ_h от r_h для бесконечного разбавления мало отличаются от линейных. В этих условиях изменением вязкости за счет ион-ионного и ион-дипольного взаимодействия можно пренебречь. При концентрации 0,1 M кривая практически совпала с кривой для бесконечного разбавления. Для концентрации раствора 0,5 M величины η/γ_h для ионов лития и натрия налагаются на зависимость η/γ_h от r_h при бесконечном разбавлении, а для ионов калия и цезия лежат ниже. Таким образом, для положительно гидратированных ионов вязкость раствора существенно не меняется (ионы встраиваются в структуру воды и перемещаются вместе с ее слоями), а для отрицательно гидратированных – уменьшается. Во-первых, это указывает на то, что область деструктурированной воды вокруг ионов значительно превышает их размеры. Во-вторых, можно предположить смену механизма вязкости. Для малых концентраций (вплоть до бесконечного разбавления раствора) преобладающим влиянием на вязкость оказывает первичная гидратация ионов (чем больше радиус гидратированного иона, тем меньше величина η/γ_h). Влияние вторичной гидратации (то есть, уменьшения вязкости воды) при этом пренебрежительно мало, поскольку ионы находятся на больших расстояниях друг от друга. По мере роста концентрации от 0,1 до 2 M вязкость раствора гидроксида лития возросла в 1,53 раза (от $1,004 \times 10^{-3}$ до $1,54 \times 10^{-3}$ Пас), а в растворе гидроксида цезия в 1,05 раза (от $0,98 \times 10^{-3}$ до $1,03 \times 10^{-3}$ Пас). Это указывает, что с ростом концентрации и уменьшением расстояния между гидратированными ионами эффект вторичной гидратации аккумулируется и становится преобладающим.

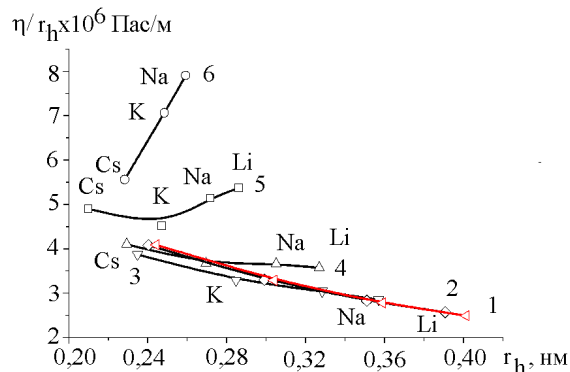


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости η/γ_h раствора от радиуса гидратированного иона r_h . Концентрация растворов: 1 – бесконечное разбавление, 2 – 0,1M; 3 – 0,5M; 4 – 1M; 5 – 2M; 6 – 3M

Для проверки этого предположения были построены зависимости η/γ_h от концентрации для структуроупрочняющих ионов лития и структуроразрушающих ионов цезия, рис. 3.

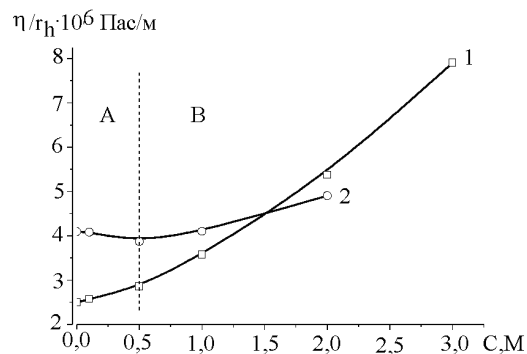


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости η/γ_h от концентрации растворов C: 1 – гидроксид лития, 2 – гидроксид цезия, А – область влияния вторичной гидратации, В – область увеличения вязкости по правилу Эйнштейна

Согласно правилу Эйнштейна, вязкость раствора должна увеличиваться с повышением концентрации примесей (ионов). Ход кривых позволяет предположить, что это правило выполняется для раствора гидроксида лития при всех концентрациях, а для гидроксида цезия – при концентрациях выше 0,5 M. Более пологий ход кривой раствора гидроксида цезия указывает на то, что у этого раствора эффект вторичной гидратации проявляется более явно в диапазоне концентраций до 3 M.

Достаточно интересные результаты получаются, если построить зависимости η/γ_h от r_h для гидроксидов щелочных металлов, рис. 4.

Диапазон изменения концентраций: гидроксид лития – от 0,1 до 4 M; гидроксид натрия – от 0,1 до 19 M; гидроксид калия – от 0,1 до 14 M; гидроксид цезия – от 0,1 до 10 M.

Из данных рис. 4 следует, что в области малых концентраций зависимость η/γ_h от r_h для всех растворов укладывается на одну прямую. Резкое увеличение приведенной вязкости начинается для каждого раствора при своих собственных радиусах гидратиро-

ванных катионов и концентрациях, ориентировочные величины которых приведены в табл. 4.

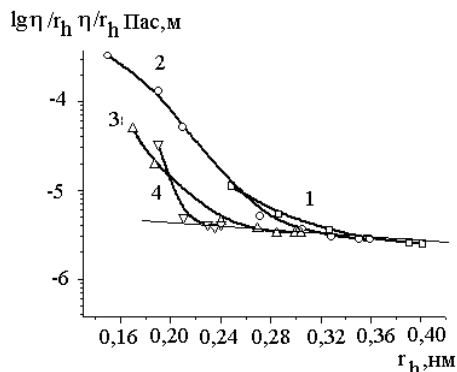


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости щелочных растворов η/r_h в логарифмических координатах при разных концентрациях от радиуса гидратированного иона r_h : 1 – гидроксид лития; 2 – гидроксид натрия; 3 – гидроксид калия; 4 – гидроксид цезия

Таблица 4

Предельные расстояния между ионами катионов щелочных металлов

Раствор	r_h , нм	C, М	$r_h \times C$, М/м ²	$r_h \times N_A$, м ²	d, м
LiOH	0,34	0,7	$0,23 \times 10^{-6}$	$1,38 \times 10^{-17}$	$3,7 \times 10^{-9}$
NaOH	0,32	0,7	$0,22 \times 10^{-6}$	$1,32 \times 10^{-17}$	$3,6 \times 10^{-9}$
KOH	0,27	0,8	$0,22 \times 10^{-6}$	$1,32 \times 10^{-17}$	$3,6 \times 10^{-9}$
CsOH	0,23	1	$0,23 \times 10^{-6}$	$1,38 \times 10^{-17}$	$3,7 \times 10^{-9}$

Можно отметить, что резкое увеличение вязкости гидроксидов происходит при достижении катионами расстояния в $3,7 \times 10^{-9}$ независимо от природы иона.

Вероятно, что это расстояние обусловлено расположением гидратированного аниона гидроксида и молекул воды между двумя ближайшими катионами, как показано на рис. 5.

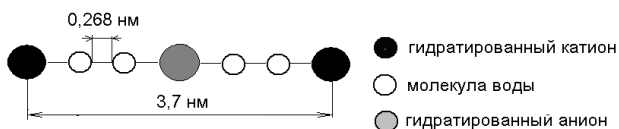


Рис. 5. Схематичное изображение расположений гидратированных ионов и молекул воды, соответствующих предельному расстоянию между катионами

Так, для 1 М раствора гидроксида цезия, радиус гидратированного катиона составляет 0,2294 нм, радиус молекулы воды 0,138 нм, а расстояние между молекулами воды – 0,268 нм [17]. Поскольку радиус гидратированного иона гидроксида в зависимости от концентрации C в литературе не приведен, можно воспользоваться радиусом иона хлора при концентрации 1 М, который равен 0,289 нм. Если просуммировать полученные величины, получаем величину около 3,7 нм. То есть, после того, как вокруг иона оболочка из молекул воды уменьшается до одного слоя, вязкость раствора начинает резко увеличиваться.

Если предположение о встраивании положительно гидратированных ионов в структуру воды правомочно, то для одинаковых радиусов ионов плотность раствора для положительно гидратированных ионов должна быть больше, чем у отрицательно гидратированных.

Плотности растворов щелочей, приведенные в табл. 5, взяты из по [16], а для концентраций растворов 0,1–0,4 М они были определены из предположения, что зависимость плотности от концентрации на данном участке концентраций линейная.

Таблица 5

Зависимость плотности гидроксидов щелочных металлов от концентрации

C, М	ρ_{LiOH} , г/см ³	ρ_{NaOH} , г/см ³	ρ_{KOH} , г/см ³	ρ_{CsOH} , г/см ³
0,1	1,002	1,0031	1,004	1,012
0,2	1,0045	1,0072	1,0085	1,025
0,3	1,007	1,011	1,013	1,0375
0,4	1,0095	1,015	1,0175	1,022
0,5	1,012	1,019	1,022	1,063
1,0	1,025	1,040	1,045	1,063
2,0	1,537	1,078	1,090	1,128
4,0	2,734	1,149	1,174	1,257
6,0	–	1,213	1,253	1,508
8,0	–	1,271	1,326	1,997
10	–	1,325	1,396	2,236
12	–	1,374	1,462	2,471
14	–	1,419	1,524	2,703
16	–	1,461	–	–

Можно отметить, что без учета радиуса гидратированных катионов при одинаковых концентрациях вязкость увеличивается в ряду катионов Li–Na–K–Cs. После приведения вязкости к радиусу катиона, зависимости ρ/r_h от r_h показаны на рис. 6.

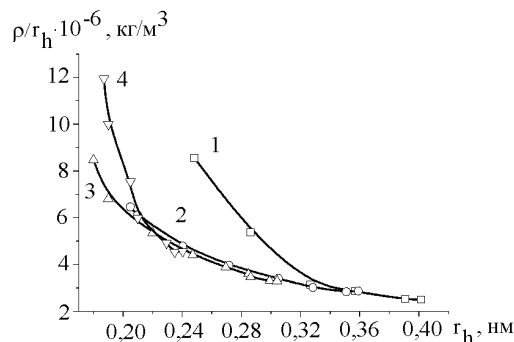


Рис. 6. Зависимость приведенной плотности ρ/r_h от радиуса гидратированного иона r_h для растворов щелочных металлов: 1 – гидроксид лития; 2 – гидроксид натрия; 3 – гидроксид калия; 4 – гидроксид цезия

Диапазон концентраций, М: гидроксид лития – от 0,1 до 4; гидроксид натрия – от 0,1 до 16; гидроксид калия – от 0,1 до 14; гидроксид цезия – от 0,1 до 10.

На рис. 6 видно, что плотность растворов в области наибольших концентраций возрастает в ряду Li–Na–K–Cs по мере уменьшения радиуса гидратированного катиона. Это противоречие с данными, приведенными в табл. 5, можно объяснить с учетом представлений о

структуре воды, а также о первичной и вторичной гидратации ионов. Ионы лития структуроупрочняющие, они встраиваются в сетку водородных связей окружающих молекул воды. Это не приводит к перераспределению молекул воды, объем раствора по мере внедрения ионов лития меняется мало, плотность раствора резко возрастает. При больших концентрациях плотность раствора больше там, где радиус катиона меньше. Это можно объяснить тем, что структура воды довольно рыхлая, между молекулами имеются промежутки [19], размер которых может достигать 0,5 нм [8]. Так, радиус гидратированного иона цезия меньше размеров полостей в структуре воды. Ион внедряется между молекулами воды без значительного увеличения расстояния между ними и объема раствора в целом. Это тоже приводит к резкому увеличению плотности.

Сравнивая плотности растворов гидроксида натрия и калия при одной концентрации, видно, что приведенная плотность ρ/ρ_0 гидроксида натрия примерно на 25 % меньше. Для натрия при размере гидратированного иона около 0,4 нм она составляет примерно $2,5 \times 10^{-6}$, а гидроксида калия – около 3×10^{-6} при радиусе иона калия 0,36 нм. Мы считаем, что это также связано с тем, что ион натрия структуроупрочняющий и с некоторым искажением водородных связей может встроиться в структуру воды, а структуроразрушающий ион калия

в структуру воды встроиться не может. При этом молекулы воды «обтекают» ион калия, увеличивая объем электролита и уменьшая прирост его плотности.

7. Выводы

1. Предложен метод определения чисел гидратации катионов щелочных металлов в растворах гидроксидов, основанный на расчете количества молей воды, приходящихся на моль катионов при концентрациях, близких к предельным.

2. Показано, что в ряду разбавленных растворов Li–Na–K–Cs преобладающее влияние на вязкость оказывает первичная гидратация ионов, а в концентрированных – вторичная.

3. Было установлено, что резкое увеличение вязкости растворов с ростом их концентрации происходит при уменьшении расстояния между ионами до $3,7 \times 10^{-7}$ м.

4. В области высоких концентраций плотность растворов выше у гидратированных катионов с меньшими размерами. Высокую плотность растворов гидроксидов лития при концентрациях от 2 до 4 М можно объяснить тем, что положительно гидратированный катион встраивается в структуру воды без значительного увеличения ее объема.

Литература

1. Kleperis, J. Electrolysis [Text] / J. Kleperis; V. Linkov (Ed.). – Rijeka: InTech, 2012. – 290 p. doi: 10.5772/2820
2. Ropp, R. C. Encyclopedia of the alkaline earth compounds [Text] / R. C. Ropp. – Elsevier, 2013. – 1187 p. doi: 10.1016/B978-0-444-59550-8.01001-2
3. Sharma, V. K. Ferrates: synthesis, properties, and applications in water and wastewater treatment [Text] / V. K. Sharma. – Oxford: University Press, 2008. – 509 p. doi: 10.1021/bk-2008-0985.fw001
4. Alsheyab, M. On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment – A review [Text] / M. Alsheyab, Jiang Jia-Qia, C. Stanford // Journal of Environmental Management. – 2009. – Vol. 90, Issue 3. – P. 1350–1356. doi: 10.1016/j.jenvman.2008.10.001
5. Lapique, F. Direct electrochemical preparation of solid potassium ferrate [Text] / F. Lapique, G. Valentin // Electrochemistry Communications. – 2002. – Vol. 4, Issue 10. – P. 764–766. doi: 10.1016/s1388-2481(02)00438-1
6. He, W. Effect of KIO₃ additive on the direct electrosynthesis of K₂FeO₄ [Text] / W. He, G. Liu, W. Cui, Y. Tang // Russian Journal of electrochemistry. – 2011. – Vol. 47, Issue 11. – P. 1287–1292. doi: 10.1134/s1023193511110097
7. Головкин Д. А. Электролиз концентрированных щелочных растворов. Сообщение 1. Влияние факторов на размеры выделяющихся кислородных пузырей [Текст] / Д. А. Головкин, В. Г. Нефедов, Д. В. Гиренко, О. А. Черенкова // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – №. 4. – С. 144–148.
8. Нефедов, В. Г. Электролиз концентрированных щелочных растворов. 2. Факторы, влияющие на размеры выделяющихся водородных пузырей [Текст] / В. Г. Нефедов, А. Г. Атапин, Д. А. Головкин // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – №. 2. – С. 64–68
9. Бутырская, Е. В. Сравнительный анализ структур гидратных оболочек катионов лития и калия [Текст] / Е. В. Бутырская, В. А. Шапошник, А. М. Бутырский // Вестник Самарского Государственного Университета. Серия «Химия, Биология, Фармация». – 2004. – Вып. 2. – С. 25–27.
10. Бутырская, Е. В. Квантовохимический расчет гидратации солей щелочных металлов [Текст] / Е. В. Бутырская, В. А. Шапошник, А. М. Бутырский, А. Г. Рожкова // Журнал структурной химии. – 2006. – № 47. – С. 89–93.
11. Клугман, И. Ю. Эквивалентная электропроводность водных растворов [Текст] / И. Ю. Клугман // Электрохимия. – 1999. – №. 1 (35). – С. 85–92.
12. International Tables for Crystallography. Vol. G : Definition and exchange of crystallographic data [Text] / S. Hall, B. McMahon (Eds.). – Springer, 2005. – 598 p. doi: 10.1107/97809553602060000107
13. Дансюрюн, Д. Х. Определение чисел гидратации некоторых отрицательных ионов масс-спектрографическим методом полевого испарения ионов из раствора [Текст] автореф. дис. ... канд. физ-хим. наук / Д. Х. Дансюрюн. – М., 1994. – 29 с.
14. Самойлов, О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов [Текст] / О. Я. Самойлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 185 с.

15. Кругман, И. Ю. Вязкость растворов сильных электролитов типа 1:1 [Текст] / И. Ю. Кругман // Электрохимия. – 1997. – Т. 33, № 3. – С. 337–345.
16. Волков, А. И. Большой химический справочник [Текст] / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск : Современная школа, 2005. – 608 с.
17. Шишелова, Т. И. Перспективы и направления в исследовании воды [Текст] / Т. И. Шишелова, Н. Л. Корзун, М. Ю. Толстой // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 3. – С. 231–231.
18. Sipos, P. M. Viscosities and densities of highly concentrated aqueous solutions (M^+) Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+ , $(CH_3)_4N^+$ at 25.0 °C [Text] / P. M. Sipos, G. Heftner, P. M. May // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2000. – Vol. 45, Issue 4. – P. 613–617. doi: 10.1021/je000019h
19. Зацепина, Г. Н. Физические свойства и структура воды [Текст] / Г. Н. Зацепина. – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1998. – 184 с.

Досліджено реакційну здатність малоактивних складових, що містяться у твердій фазі вапняної суспензії содового виробництва. Визначено, що реакційна здатність малоактивних компонентів вапняного молока залежить від розміру часток твердої фази, та підвищується після диспергування у парорідинному інжекторі. Встановлено, що для ефективного використання малоактивного вапня в реакторі-змішувачі відділення дистиляції можливо створити умови, які сприятимуть розчиненню твердих часток шляхом повернення непрореагованого вапня у реактор через інжектор, що також сприятиме зняттю пересичення за сульфатами

Ключові слова: виробництво соди, регенерація аміаку, малоактивне вапно, парорідинний інжектор, реактор-змішувач, рецикл

Исследована реакционная способность малоактивных составляющих, которые содержатся в твердой фазе известковой суспензии содового производства. Определено, что реакционная способность малоактивных компонентов известкового молока зависит от размера частиц твердой фазы и повышается после диспергирования в парожидкостном инжекторе. Установлено, что для эффективного использования малоактивной известки в реакторе-смесителе отделения дистиляции можно создать условия, которые будут способствовать растворению твердых частиц путем возвращения непрореагировавшей известки в реактор через инжектор, что также будет способствовать снятию пересыщения по сульфатам

Ключевые слова: производство соды, регенерация аммиака, малоактивная известь, парожидкостный инжектор, реактор-смеситель, рецикл

УДК 661.333

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.55921

ПІДВИЩЕННЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ МАЛОАКТИВНОЇ ЧАСТКИ ВАПНЯНОЇ СУСПЕНЗІЇ У СОДОВОМУ ВИРОБНИЦТВІ

М. А. Цейтлін

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: mzeit@mail.ru

О. В. Шестопапов

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: pheonix_alex@mail.ru

В. Ф. Райко

Кандидат технічних наук, професор*

E-mail: raiko.ntu@yandex.ua

*Кафедра хімічної техніки і

промислової екології

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, Харків, Україна, 61002

1. Вступ

Продукція содової промисловості (кальцинована і каустична сода, бікарбонати) широко використовується у скляному виробництві, миловарній, паперовій, фармацевтичній, харчовій промисловості для побутових потреб населення. Хоча найбільш поширений аміачний спосіб отримання кальцинованої соди існує більше ста років, питання, пов'язані із зниженням ресурсоемності процесу, досягненням оптимальних коефіцієнтів використання сировини і охороною на-

вколишнього середовища сьогодні вирішені не повністю [1]. Проте частина вказаних проблем може бути усунена за рахунок удосконалення технологічних процесів і модернізації існуючого устаткування.

Відомо [2], що загальна маса аміаку, циркулюючого у виробництві соди аміачним способом, складає близько 530 кг на 1 т соду. З них 450 кг регенерується з фільтрової рідини за схемою так званої «великої дистиляції». Основним призначенням відділення дистиляції виробництва соди є розкладання хлориду амонію вапняним молоком та регенерація аміаку з