

Tartu Ülikool  
Füüsika-keemiateaduskond  
Füüsikalise keemia instituut

Diana Enkeli

**CO<sub>2</sub> emissiooni uurimine manomeetrilisel meetodil  
naatriumkarbonaadi lahusest erinevates gaasikeskkondades**

Magistritöö keskkonnatehnoloogia eriala

Juhendaja: professor, Ph.D Toomas Tenno  
doktorant Aare Selberg

Tartu 2006

<b>SISSEJUHATUS.....</b>	<b>3</b>
<b>1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1. Süsinikdioksiidi osa looduses .....</b>	<b>4</b>
<b>1.2. Süsinikdioksiidi reageerimine veega .....</b>	<b>7</b>
1.2.1. CO <sub>2</sub> üleminek gaas-vedelik faaside vahel. ....	7
1.2.2. Henry seadus .....	9
<b>1.3. Karbonaatne tasakaal vees.....</b>	<b>12</b>
1.3.1. Süsihape H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	12
1.3.2. Vesinikkarbonaatioon HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	14
1.3.3. Karbonaatioon CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> .....	14
1.3.4. Süsihappe dissotsiatsiooni sõltuvus pH-st.....	16
1.3.5. Avatud ja suletud süsteemi võrdlus.....	18
<b>2. PRAKTIINE OSA.....</b>	<b>20</b>
<b>2.1. Materjalid ja meetodid .....</b>	<b>20</b>
2.1.1. Lahuste valmistamine.....	20
2.1.2. Rõhu mõõtmine .....	23
2.1.3. Gaasifaasi muutmine .....	24
2.1.4. Katsetulemuste arvutamine .....	25
<b>2.2. Tulemused ja arutelu.....</b>	<b>28</b>
2.2.1. CO <sub>2</sub> eraldumine õhu keskkonnas .....	28
2.2.2. CO <sub>2</sub> eraldumise sõltuvus lahuse pH-st.....	31
2.2.3. CO <sub>2</sub> eraldumine heeliumi keskkonnas .....	33
2.2.4. CO <sub>2</sub> eraldumine lämmastiku keskkonnas.....	36
2.2.5. CO <sub>2</sub> eraldumine argooni keskkonnas .....	39
2.2.6. CO <sub>2</sub> eraldumise võrdlemine .....	42
<b>KOKKUVÕTE .....</b>	<b>45</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>46</b>
<b>KASUTATUD KIRJANDUS .....</b>	<b>48</b>

## Sissejuhatus

Tänapäeva inimeste elu on muutunud mugavamaks ja seda lihtsustavad eelkõige tehnoloogilised abivahendid. Kuid viimasel ajal on hakatud pöörama suuremat tähelepanu sellele, millist mõju avaldavad need tehnoloogilised abivahendid ühiskonnale ja eelkõige looduskeskkonnale. Tööstuse arenedes suurenes järsult CO<sub>2</sub> kontsentratsioon õhus, mis võib endaga kaasa tuua (või on juba toonud) kasvahooneefektist tingitud kliima muutuse

Süsinikdioksiid CO<sub>2</sub> on atmosfääri komponent ja süsinikuringes osalejana võtab osa mitmesugustes reaktsioonides nii hüdrofääris kui ka litosfääris. Vees lahustumisel toimub ka CO<sub>2</sub> reageerimine veega ja tekib nõrk kaheprootoniline hape, mille dissotsiatsioon sõltub pH-st. Seetõttu on süsihappe osaline ka looduslike veekogude puhversüsteemis.

CO<sub>2</sub> käitumine erinevates faasides on üsna hästi uuritud ja ka happe dissotsiatsioonikonstantide erinevatel meetoditel saadud väärtused on kokkulangevad. Seega saab süsinikdioksiidi kasutada mudelina teiste sarnaste ühendite (eriti toksiliste ainete) käitumise uurimiseks.

Käesoleva uurimistöo eesmärgiks oli uurida manomeetrilise mõõtesüsteemi kasutamist süsinikdioksiidi emissiooni uurimiseks naatriumkarbonaadi vesilahustest nende lahuste pH alandamise tagajärjel. Uurimiseks kasutati nii erineva kontsentratsiooniga lahuseid kui ka erineva pH-ga lahuseid. Kuna õhk on gaaside segu, siis kasutati eksperimentide läbiviimisel ka erinevaid gaasikeskkondi. Et hinnata mõõtesüsteemi sobivust, siis paralleelset eksperimentaalselt mõõdetud rõhu suurustele arvutati välja ka teoreetiline relatiivne rõhk, mis vastaks antud karbonaatiooni kontsentratsiooniga lahustest lendunud CO<sub>2</sub> poolt tekitatud rõhule. Arvutuste aluseks võeti kirjanduses toodud Henry konstandi (näitab gaasi jaotumist vedela ja gaasi faasi vahel) temperatuuri sõltuvus, kust arvutati konstandi suurus 20°C jaoks. Saadud tulemusi kasutatakse toksilise H<sub>2</sub>S emissiooni uurimiseks nii sulfiidide vesilahustest kui ka sulfiidirikkast reoveest.

# 1. Kirjanduse ülevaade

## 1.1. Süsinikdioksiidi osa looduses

Atmosfääri (õhu) püsikomponendina ja mikroorganismide lagunemisprotsessi produktina esineb lahustunud CO<sub>2</sub> peaaegu kõikides veekogudes ja samuti ka reovees. Süsinikdioksiid lahustub päris hästi vees: 25°C juures saab 100 g vees lahustada 87,8 ml või 172 mg CO<sub>2</sub> [1].

Vees lahustunud süsinikdioksiid (CO<sub>2</sub>) moodustab ühe kõige levinud nõrkadest hapetest - süsihappe. Isegi sademed, kui nad on reostamata, on nõrgalt happelised tänu lahustunud CO<sub>2</sub>-st tekkinud happele. Süsinikdioksiid ja tema lahustumisel tekkinud süsihappe dissotsiatsioonisaadused nagu HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (vesinikkarbonaat-ioon) ja CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (karbonaat-ioon) avaldavad äärmiselt tähtsat mõju keemilistele protsessidele vees [2].

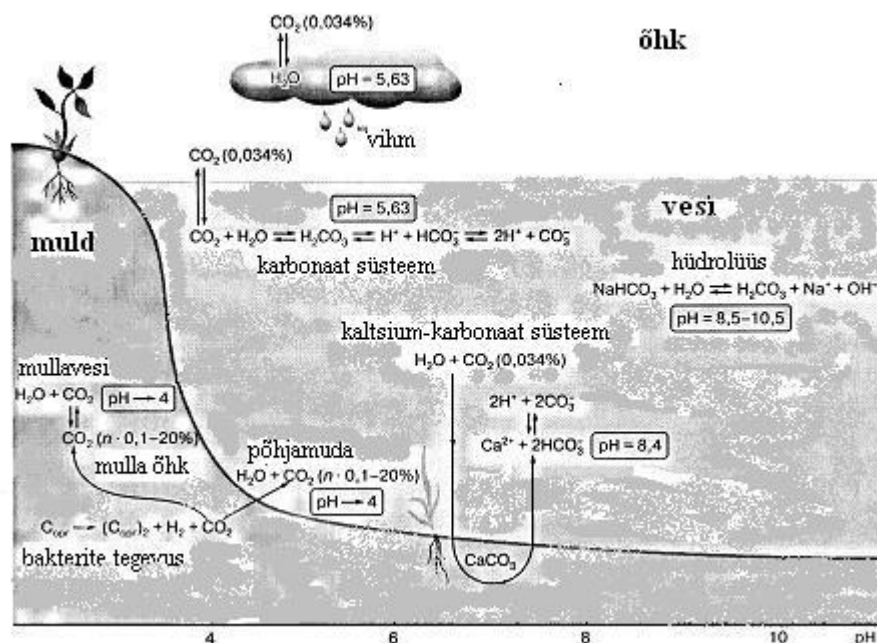
Kõik need osakesed on omavahel seotud tasakaaluliste keemiliste reaktsioonide abil ja saavad muunduda sõltuvalt keskkonnatingimustest (eriti pH-st) [3].

Süsinikdioksiidi osa kuivas õhus on ainult 0,035% - 0,036% [2,4]. Atmosfääri madala CO<sub>2</sub> sisalduse ja atmosfääriga tasakaalus oleva vee väikese leelisuse tõttu sisaldab see vesi suhteliselt vähe süsinikdioksiidi. Süsinikdioksiid satub õhku lisaks elusorganismide hingamise tõttu ka nii loodusliku vulkaanilise tegevuse kui ka antropogeense kütuse põletamise tõttu [5,6]. Süsinikdioksiidi hea lahustuvus vees suurendab HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ja CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ionide moodustumist. Suur CO<sub>2</sub> kontsentratsioon vees võib ebasoodsalt mõjuda nii keemilistele protsessidele kui ka veeloomadele. Lahustunud süsinikdioksiid võib põhjustada vees olevate organismide surma kui kontsentratsioon ületab 25 mg/l vees [2].

CO<sub>2</sub> tekib vette järgmistes protsessides:

1. orgaanilise aine lagundamine mikroorganismide kaasabil
  - a) orgaaniline aine + O<sub>2</sub> = CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (aeroobne keskkond)
  - b) orgaaniline aine + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> (anaoksiline keskkond)
  - c) orgaaniline aine + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> (anaeroobne keskkond)
  - d) orgaaniline aine = CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> (anaeroobne keskkond)
2. CO<sub>2</sub> lahustamine vees ehk ülekanne gaasi faasist vedelikku

Lisaks vesifaasile, osaleb CO<sub>2</sub> mitmetes protsessides ka gaasifaasis (atmosfäär) ja tahkes faasis (pinnas, setted, kivimid). CO<sub>2</sub> ringe keskkonnas on skemaatilisel kujutatud joonisel 1.1.



Joonis 1.1. CO<sub>2</sub> ringe keskkonnas [4].

Joonisel.1 on näidatud ühe loodusliku komponendi, antud juhul CO<sub>2</sub>, mõju tavalistele protsessidele keskkonnas ja on toodud pH muutused erinevates looduslikes keskkondades (faasides). Süsinikdioksiidi protsendilised sisaldused joonisel iseloomustavad erinevaid looduskeskkondi (õhk, vesi, muld).

Alatest 19.sajandist, kui tööstus hakkas kiiresti arenema, kaasnes sellega ka CO<sub>2</sub> kontsentratsiooni kiire kasv atmosfääris. Kasvuhooneefekti üheks peamiseks põhjustajaks on CO<sub>2</sub>. Milles seisneb kasvuhoone efekt? Atmosfäär toimib kui hiigelkasvuhoone, mille sees asub Maa. Lainepikkuste vahemikus 7-15 mm asub niinimetatud atmosfääri aken, mis laseb soojuskiirgusel lahkuda maailmaruumi. Kasvuhoonegaasid neelavad soojuskiirgust ja piltlikult sulgevad osaliselt selle atmosfääri akna. Samamoodi toimib tavaline kasvuhoone - klaasid lasevad päikesekiirguse sisse, soojuskiirgus aga läbi klaasi välja ei saa. Sellest on tuletatud ka

nimetus kasvuhooneefekt. CO<sub>2</sub> kontsentratsioon jõudis 1998. a. 0.037%-ni või 367 ppm (parts per million) tasemele. 200 aastat tagasi oli see vaid 280 ppm [7].

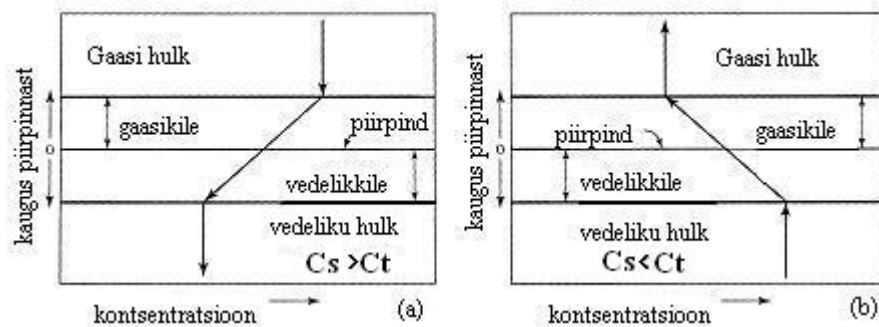
Elusorganismide rakusisese hapniku tarbimise ehk hingamise põhiliseks saaduseks on CO<sub>2</sub>. Hingamise käigus transporditakse hapnik kudedesse ning sealt väljub süsinikdioksiid. CO<sub>2</sub> on kaasatud ka vere puhversüsteemi, kus vesinikkarbonaatioon neutraliseerib vesinikiooni (protoni), mille tagajärjel vere pH säilitab püsiva väärtuse. Vere pH muutumine tekitab inimesele terviseprobleeme. Normaalne CO<sub>2</sub> sisaldus veres on 32-45 mmHg. Kui süsinikdioksiidi kogus suureneb, siis võib tekkida atsidoos ning kopsude funktsioon on häiritud. Kui süsinikdioksiidi kogus on vähendatud, siis tekib alkaloos [8,9].

## 1.2. Süsinikdioksiidi reageerimine veega

### 1.2.1. CO<sub>2</sub> üleminek gaas-vedelik faaside vahel.

Gaasilise süsinikdioksiidi üleminek gaas-vedelik faasi vahel on väga tähtis paljudes keskkonna protsessides, kus on aluseks CO<sub>2</sub> lahustumine vees.

1924.a kirjeldasid Lewis ja Whitman [10] teooriat, kuidas toimub gaasi ülekande läbi piirpinna. Vastavalt nende teooriale koosneb piirpind gaas-vedelik faaside vahel (seda võib nimetada lühidalt gaas-vedelik-piirpinnaks) kahest õhukesest kihist („kilest”), mis moodustavad massibarjääri faaside vahel (joonis 1.2).



Joonis 1.2. Kahe faasi mudelid gaasi üleminekul läbi gaas-vedelik piirpinna [10].

Vaatleme järgnevalt lühidalt, kuidas toimub gaasimolekuli liikumine gaasifaasist vedelasse faasi. Alguses peab molekul läbima gaasi maatriksi, seejärel jõuab ta gaasi piirkihti, mille järel ta läbib ka vedeliku piirkihi ja jõuab vedeliku sisse (joon. 1.2.a).

Vastupidiseks protsessiks peab ta läbima analoogse tee tagurpidi (joonis 1.2.b)

Peamiseks jõuks, mis tekitab gaasi liikuvuse ja seeläbi massi ülekande, on kontsentratsiooni gradient ( $C_s - C$ ).  $C_s$  on küllastunud gaasi sisaldus vedeliku faasis, mis on temperatuuri ( $T$ ), rõhu ( $P$ ), gaasi või vedeliku kontsentratsiooni (sõltub missugused ained asuvad mõlemal pool) funktsioon,  $C$  on tegelik gaasi kontsentratsioon vedelikus [10].

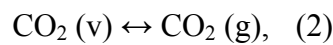
Kui  $C_s > C$ , siis see tähendab, et gaas liigub lahusesse, kui  $C_s < C$ , siis see tähendab, et gaas liigub lahusest tagasi gaasi faasi.

Massi ülekande kiirust ( $dC/dT$ ) saab väljendada järgmiselt:

$$\frac{dC}{dT} = k_a (C_s - C), \quad (1)$$

kus  $k_a$  – on kiiruse konstant massi ülekandmisel ( $\text{aeg}^{-1}$ ).

$\text{CO}_2$  üleminekut gaas–vedelik faasi vahel saab väljendada kasutades järgmist võrrandit [10,11]:



kus  $\text{CO}_2(\text{v})$  on lahustunud ja  $\text{CO}_2(\text{g})$  on gaasiline süsinikdioksiid.

See võrrand näitab, et gaasi ja vedeliku faasi vahel toimub  $\text{CO}_2$  ülekanne ja igas faasis on antud gaasi kogus tasakaalus.

Edasi vaatleme üksikasjalikumalt, kuidas see toimub.

$\text{CO}_2$  voog gaasist vedelikku või vastupidi toimub difusiooni abil läbi piirpinna kihi [12].  $\text{CO}_2$  voogu ( $F$ ) läbi gaas-vedelik piirpinna saab avaldada järgmise võrrandi abil [13]:

$$F = k * \alpha * p_{\text{CO}_2}, \quad (3)$$

kus  $\alpha$  -  $\text{CO}_2$  lahustuvuse koefitsient,  $p_{\text{CO}_2}$  -  $\text{CO}_2$  partsiaalarõhk,  $k$  – gaasi kiirus  $\text{CO}_2$  ülekandmisel.

Ülemineku kiirust läbi vedelik-gaas piirpinna saab väljendada ka järgmiselt [14]:

$$F_{\text{CO}_2} = -V_w^{\text{CO}_2} \left( [\text{CO}_2]^* - K_H P_{\text{CO}_2} \right), \quad (4)$$

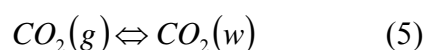
kus  $V_w^{\text{CO}_2}$  -  $\text{CO}_2$  ülekande kiirus piirpinna kihis,  $\text{CO}_2^*$  -  $\text{CO}_2$  kontsentratsioon piirkihis,  $P_{\text{CO}_2}$  - partsiaalarõhk õhus,  $K_H$  – Henri konstant  $\text{CO}_2$  jaoks.

Mõlemal juhul on voo kiirus positiivne siis, kui toimub gaasi üleminek õhust vette. Gaasivahetuse intensiivsus ja suund vedelik-gaas piirpinnal sõltub selle gaasi

partiaalarõhust (kontsentratsioonist) mõlemas faasis. Gaasi voog on iseenesest suunatud suurema partiaalarõhuga keskkonnast väiksema partiaalarõhuga keskkonda. Kui atmosfääris CO<sub>2</sub> sisalduse erinevus ei ole märgatavalt suur, siis veekogudes (eriti ülemistes kihtides) võib see erinevus olla suur. Lahustunud CO<sub>2</sub> osaleb nii keemilistes protsessides kui ka bioloogilistes protsessides (orgaaniliste aine moodustamine ja lagundamine) [3].

### 1.2.2. Henry seadus

CO<sub>2</sub> lahustub vees (reageerib veega) vastavalt järgmisele seosele:



Toodud seos näitab, et süsinikdioksiid atmosfääris on tasakaalus süsinikdioksiidiga vees.

Antud seost saab kasutada gaasi lahustuvuse iseloomustamiseks, mis vastab **Henry seadusele**: süsinikdioksiidi kontsentratsioon lahuses on proportsionaalne tema partiaalarõhuga lahusega tasakaalus olevas gaasifaasis [10, 15, 16]. Selle seaduse järgi saab tuletada, et gaasi voog on alati suunatud suurema partiaalarõhuga keskkonnast väiksema partiaalarõhuga keskkonda [3]. Antud seosest saab välja tuua kordaja, mis iseloomustab CO<sub>2</sub> jaotust vedeliku ja gaasi faasi vahel [17].

Kuna Henry konstant iseloomustab seda jaotust, siis edaspidi kasutatakse antud töös selle jaotuse kirjeldamiseks lühendit  $K_H$  [5, 10, 15, 18], kuigi mõnedes allikates on kasutatud ka tähistust  $K_{dist}$  [17] või  $K$  [19]. Selle konstandi saab avaldada järgmise võrrandi abil:

$$K_H = \frac{[CO_2]_w}{P_{CO_2}}, \quad (6)$$

kus  $K_H$  – Henry konstant (M atm<sup>-1</sup>),  $[CO_2]_w$  – süsinikdioksiidi kontsentratsioon lahuses,  $P_{CO_2}$  - süsinikdioksiidi partiaalarõhk atmosfääris. Kirjanduses võib Henry konstandi väärtused leida erinevates ühikutes, näiteks  $K_H=3,38 \cdot 10^{-2}$  mol/L/atm

(M/atm) (25°C) [17, 18], või  $K_H=3.3 \cdot 10^{-7} \text{ (molL}^{-1}\text{Pa}^{-1})$  [20], või  $pK_H= 1,464$  [16, 21],  $K_H=2,3 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}\text{atm}^{-1}$  [22]. Henri konstandi väärtus sõltub temperatuurist ja teiste osakeste esinemisest lahuses (Tabel 1.1).

Tabel 1.1. Henry konstandi sõltuvus temperatuurist CO<sub>2</sub> jaoks [10].

Temperatuur, C	$K_H \cdot 10^{-4} \text{ (atm)}$
0	0,073
10	0,104
20	0,142
30	0,186
40	0,233

Sageli kasutatakse gaasifaasi iseloomustamiseks ka gaasi lenduvust. Lenduvus – ühe komponendi võimalus pääseda lenduma või aurustuma vedeliku lahusest. Lahuseauru koostis vedeliku piirpinna peal erineb lahuse koostisest, see tuleneb molekulide ära lendumisest vedeliku faasist. Aine (komponendi) lenduvus lahuses on rõhk, mis avaldatakse vedeliku faasis kui tasakaalu olek on saavutatud [23].

Ideaalse gaasi korral saab partiaalarõhku nimetada selle gaasi lenduvuseks. Vedela segu komponendi lenduvus on rõhk, mida ta avaldab vedelikuga tasakaalus olevale gaasifaasile [23].

Normaalingimustes temperatuuri O°C ja rõhu 1 atm juures omab suur osa lahustest väikest aururõhku [24]. Kui aururõhk on väike, siis oma käitumise järgi saab gaasifaasi võrdsustada ideaalgaasiga. Sellisel juhul on lenduvus ja mõõdetava gaasi aururõhk võrdsed [25]:

$$P = f, \quad (7)$$

kus P on aururõhk, f on lenduvus.

Teistes tingimustes, näiteks muu temperatuuri või rõhu juures ei käitu aur nagu ideaalne gaas ning lenduvuse suurus hakkab erineva mõõdetava gaasi aururõhust, järelikult saab lenduvust antud juhul vaadelda kui rõhu korrigeerimist.

Kuna eespool räägiti Henry seadusest, siis saab lenduvust näidata selle seaduse modifitseerimisena. Kui rääkida lahuse aktiivsusest gaasi faasis, kasutades mõistet lenduvus ja arvestades samal ajal termodünaamilisi parandusi, mida tuleb kasutada tulemuste analüüsimiseks, saab koostada järgmise valemi [26]:

$$f_i = Q_i x_i \exp(P_{\bar{v}_i} / RT), \quad (8)$$

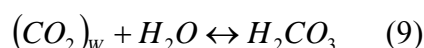
kus  $f_i$  on gaasi  $i$  lenduvus,  $x_i$  –  $i$  lahuse moolimurd,  $v_i$  molaarne sisaldus lahuses  $i$ ,  $P$  on rõhk gaas-vedelik süsteemis,  $Q_i$  on Henry konstant  $i$  lahuse jaoks, mis on funktsioon temperatuurist ja lahuse koostisest.

### 1.3. Karbonaatne tasakaal vees

Kui vedelikus eksisteerib lahustunud kahe prootiline hape  $H_2CO_3$ , siis moodustub lahusesse kolme liiki süsinikku sisaldavaid osakesi:  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$  ja  $CO_3^{2-}$  [17, 27]. Kui puhas vesi jätta seisma lahtises nõus, siis muutub vesi aja jooksul natukene happelisemaks, mille põhjuseks on atmosfääris sisalduv  $CO_2$ , mis reageerib veega.

#### 1.3.1. Süsihape $H_2CO_3$

Vees lahustunud süsihappegaas reageerib veega [11]:



Veega reageerinud  $CO_2$  esineb madala pH juures sageli kujul  $H_2CO_3$  [28]. Seda iseloomustab ülaltoodud võrrand (9) ja selle võrrandi tasakaalukonstant  $K = 2 \cdot 10^{-3}$  ( $25^\circ C$  juures) näitab, et ainult väike osa lahustunud süsinikdioksiidist esineb happe vormis [2]. Ainult 1% [29] või 0,1% [16] lahustunud süsinikdioksiidist esineb lahuses süsihappena.

Täpsemalt iseloomustab antud võrrand tasakaaluolekut, mille moodustavad lahustunud  $CO_2$  ja tekkinud hape. Selle tasakaaluoleku jaoks saab kirjutada tasakaalukonstanti avaldise [17]:

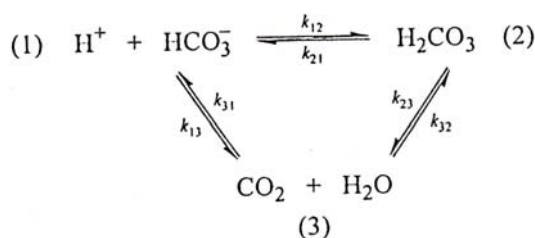
$$K = \frac{[H_2CO_3]}{[H_2O] * [CO_2]_w}, \quad (10)$$

Kuna vee kontsentratsiooni saab lugeda konstantseks, siis võime vee kontsentratsiooni viia tasakaalukonstandi sisse:

$$K = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]_w}. \quad (11)$$

Temperatuuril  $T=298,15K$  ( $25^\circ C$ )  $K = 0,00258$  [20] või  $0,03$  [5].

CO<sub>2</sub> hüdratatsioon juhib H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> moodustamist, aga ta võib anda ka H<sup>+</sup> ja HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.  
Reaktsiooni skeem näeb välja järgmine [5]:



Antud skeemi saame kasutada CO<sub>2</sub> hüdratatsiooni kiiruse arvutamiseks, selle jaoks tuleb lahti kirjutada järgmine võrrand:

$$-\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = (k_{31} + k_{32})[\text{CO}_2] - k_{13}[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] - k_{23}[\text{H}_2\text{CO}_3]. \quad (12)$$

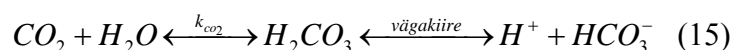
Võttes arvesse, et  $k_{21}/k_{12}$  on võrdne esimese konstandiga  $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$  (10) ja selle väärtus on suurem kui ülejäänud nelja kiiruse konstant, mis on näidatud skeemil, siis saame asendada  $[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]$  suurusega  $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}[\text{H}_2\text{CO}_3]$  algvõrrandis (12) ja saame

$$-\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = (k_{31} + k_{32})[\text{CO}_2] - (k_{13}K_{\text{H}_2\text{CO}_3} + k_{23})[\text{H}_2\text{CO}_3]. \quad (13)$$

Kui kasutada veel asendusi  $k_{\text{CO}_2} = k_{31} + k_{32}$  ja  $k_{\text{H}_2\text{CO}_3} = k_{13}K_{\text{H}_2\text{CO}_3} + k_{23}$ , siis saame võrrandi:

$$-\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_{\text{CO}_2}[\text{CO}_2] - k_{\text{H}_2\text{CO}_3}[\text{H}_2\text{CO}_3] = k_{\text{CO}_2} - \frac{k_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}}[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]. \quad (14)$$

Seda kiiruse sõltuvust saab skemaatiliselt näidata järgmiselt:

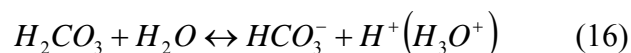


Hüdratatsiooni reaktsiooni kiiruskonstant CO<sub>2</sub> lahustamisel on  $k_{\text{CO}_2} = 0,025-0,04 \text{ s}^{-1}$ , kui  $t=25^\circ\text{C}$ . Samas on hüdratatsiooni kiiruskonstant  $k_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 10-20 \text{ s}^{-1}$ , kui  $t= 20-25^\circ\text{C}$  [5, 13].

CO<sub>2</sub> reageerimisel tekkinud hape dissotseerub vees ionideks ja dissotsiatsioonimäär sõltub oluliselt lahuse pH-st [30] ning on pikemalt käsitletud järgmistes peatükkides.

### 1.3.2. Vesinikkarbonaatioon $\text{HCO}_3^-$

$(\text{CO}_2)_w$  reaktsioonil veega moodustuv süsihape  $\text{H}_2\text{CO}_3$  on ebapüsiv ning dissotseerub vees kiiresti ja dissotsiatsiooni ulatus sõltub pH-st [11,17]:



Võrrandist on näha, et lahuses on süsihape tasakaalus vesinikkarbonaatiooniga  $\text{HCO}_3^-$  ja vesinikiooniga  $\text{H}^+$ . Parem on antud võrrand näidata kujul:



Nende reaktsioonide tasakaalukonstandid väljenduvad järgmiselt:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] * [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad [31] \quad \text{või} \quad K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] * [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]} = 4,3 * 10^{-7} \quad [17] \quad (18)$$

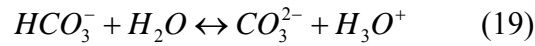
Erinevates kirjandusallikates esitatud konstandi  $K_1$  väärtused erinevad üksteisest ja lühiülevaade nende kohta on esitatud tabelis 1.2.

Tabel 1.2. Süsihappe esimese astme dissotsiatsioonikonstandi arvvaartused temperatuuril  $t=25^\circ\text{C}$

$K, 10^{-7} \text{ mol/l}$	Autor	Aasta
4,2	Shakhashiri [29]	2004
4,2	Chang [32]	1991
4,2	Russel [33]	1992
4,3	Segal [17]	1989
4,47	Stumm [5]	1995
4,5	Vanloon [20]	2000
4,45	Manahan [2]	1994

### 1.3.3. Karbonaatioon $\text{CO}_3^{2-}$

Vesinikkarbonaatioon dissotseerub samuti lahuses ja süsihappe teine dissotsiatsiooniaste kulgeb järgmiselt [11, 17]:



Selle reaktsiooni tasakaalukonstant on avaldatav järgmiselt [17]:

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}] * [H_3O^+]}{[HCO_3^-]} = 4,7 * 10^{-11} \quad (20)$$

Ka selle tasakaalukonstandi jaoks on kirjandusallikates esitatud erinevaid arvvaartusi (tabel 1.3).

Tabel 1.3. Süsihappe tasakaalukonstandi  $K_2$  arvvaartused temperatuuril  $t=25^\circ\text{C}$

K, $10^{-11}$ mol/l	Autor	Aasta
4,8	Shakhashiri [29]	2004
4,69	Manahan [2]	1994
5,6	Russel [33]	1992
4,677	Morgan [5]	1995
4,7	Vanloon [20]	2000
4,7	Holtzclaw [34]	1987
4,7	Segal [17]	1989

Dissotsiatsioonikonstantide väärtused sõltuvad üsna oluliselt temperatuurist ja kokkuvõte on esitatud tabelis 1.4.

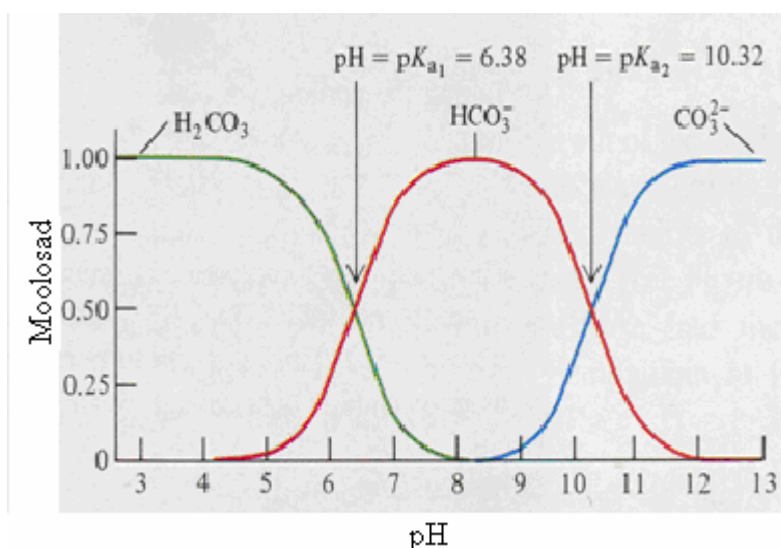
Tabel 1.4. Süsihappe dissotsiatsioonikonstantide sõltuvus temperatuurist [30, 35]:

$t(^{\circ}\text{C})$	$K = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]_w}$	$K_1 = \frac{[H^+] * [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$ $K_1 (10^{-7})$	$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}] * [H^+]}{[HCO_3^-]}$ $K_2 (10^{-11})$
<b>0</b>	<b>0,08</b>	<b>2,65</b>	<b>2,36</b>
<b>10</b>	<b>0,054</b>	<b>3,43</b>	<b>3,24</b>
<b>20</b>	<b>0,039</b>	<b>4,15</b>	<b>4,20</b>
<b>25</b>	<b>0,033</b>	<b>4,45</b>	<b>4,69</b>
<b>30</b>	<b>0,03</b>	<b>4,71</b>	<b>5,13</b>
<b>40</b>	<b>0,021</b>	<b>5,06</b>	<b>6,03</b>
<b>60</b>	<b>0,016</b>	<b>5,02</b>	<b>7,20</b>

### 1.3.4. Süsihappe dissotsiatsiooni sõltuvus pH-st

Süsihappe dissotsiatsiooniastmete tasakaalukonstantidest jäeldub, et  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ja  $\text{CO}_3^{2-}$  vahekord vesilahuses antud tingimustes (antud juhul  $t=25^\circ\text{C}$ ) sõltub vesinikiooni kontsentratsioonist ehk pH-st [30] ja selle sõltuvuse graafik on esitatud joonisel 1.3. Graafiku joonte lõikepunktidele vastavate pH väärtuste juures on osakeste osakaal võrdne ja nendele väärtustele vastavad ka seda tasakaalu iseloomustavad dissotsiatsioonitasakaalude pK-d.

Järgmises tabelis (tabel 1.5) on näidatud süsihappe dissotseerumisel tekkinud osakeste protsentuaalse sisalduse sõltuvus pH-st .



Joonis 1.3. Süsteemi  $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^- \text{-CO}_3^{2-}$  jaotusdiagramm vees [32].

Osakeste jaotusdiagramm (joonis 1.3) näitab, et  $\text{HCO}_3^-$  ioon on enim levinud ioon kõikides veekogudes, kuid lahustunud  $\text{CO}_2$  saab leida ainult happelises vees. Kui  $\text{pH} = 4,3$  siis süsihappe esineb vees ainult  $\text{CO}_2$  kujul. Vesilahuse  $\text{pH}$  kasvamisel  $\text{CO}_2$  osakaal väheneb ja samal ajal toimub  $\text{HCO}_3^-$  osakaalu kasvamine.  $\text{pH} = 8,35$  juures esineb praktiliselt kogu süsihappe  $\text{HCO}_3^-$  kujul ning kui tõsta lahuse  $\text{pH}$  12-ni, siis esinevad lahuses ainult  $\text{CO}_3^{2-}$  ioonid [2, 30].

Tabel 1.5. Süsihappe dissotseerumisel tekkinud osakaal vees sõltuvalt vee pH-st (t = 20°C) [35].

<b>pH</b>	<b>CO<sub>2</sub> %</b>	<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>CO<sub>3</sub><sup>-2</sup></b>
<b>2</b>	<b>99,99</b>	<b>0,01</b>	<b>0</b>
<b>3</b>	<b>99,96</b>	<b>0,04</b>	<b>0</b>
<b>4</b>	<b>99,6</b>	<b>0,4</b>	<b>0</b>
<b>5</b>	<b>96</b>	<b>4</b>	<b>0</b>
<b>6</b>	<b>70</b>	<b>29,4</b>	<b>0</b>
<b>6,38</b>	<b>50</b>	<b>50</b>	<b>0</b>
<b>7</b>	<b>5,2</b>	<b>94,8</b>	<b>0</b>
<b>8</b>	<b>2,3</b>	<b>97,7</b>	<b>0</b>
<b>9</b>	<b>0</b>	<b>96</b>	<b>4</b>
<b>10</b>	<b>0</b>	<b>70,6</b>	<b>29,4</b>
<b>10,38</b>	<b>0</b>	<b>50</b>	<b>50</b>
<b>11</b>	<b>0</b>	<b>5,2</b>	<b>94,8</b>
<b>12</b>	<b>0</b>	<b>2,3</b>	<b>97,7</b>
<b>13</b>	<b>0</b>	<b>0,2</b>	<b>99,8</b>

Tavaliselt on veekogudes pH väärtus vahemikus 7,0-8,5 selles pH vahemikus on põhiliseks komponendiks vees vesinikkarbonaatioon. Sellisel kujul süsinik on kergesti omandatav veekogus elavatele organismidele. Kui vee pH muutub, siis süsiniku kättesaadavus alaneb ja selle tagajärjel väheneb organismide mitmekesisus ning elutegevus selles piirkonnas muutub keemiliste protsesside muutumise tõttu [28].

Dissotsiatsioonikonstantide  $K_1$  ja  $K_2$  suurus on pöördvõrdeline lahuse ioontugevusega, mille määrab lahustunud ionide aktiivsus. Samal ajal on konstantide väärtuste suurus võrdeline lahuse temperatuuriga. See tähendab, et

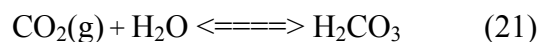
ioonjõudude suurenemisel konstantide väärtused vähenevad (näiteks üleminek mageveest merevette) ja kõverad (joonis 1.3) nihkuvad vasakule [28].

Temperatuuri tõusmisel nihkuvad kõverad paremale, aga CO<sub>2</sub> sisaldus vees väheneb, sest CO<sub>2</sub> lahustuvus väheneb soojas vees [28].

### 1.3.5. Avatud ja suletud süsteemi võrdlus

Selles peatükis käsitletakse lühidalt eespool toodud valemite kasutamist näite varal. Suletud süsteemiks loetakse selliseid situatsioone, kus lahustunud süsihappe fraktsioonid ei ole otseses kokkupuutes ei gaasi (atmosfääri või mullaõhu CO<sub>2</sub>) ega ka tahke faasi (näiteks sadenenud CaCO<sub>3</sub>) kaudu.

*Suletud süsteem* - süsteem on kinnine - antud juhul isoleeritud atmosfäärist (õhust). See tähendab, et karbonaadi lahuse on isoleeritud atmosfäärist ehk CO<sub>2</sub> vahetust gaasi ja vedeliku vahel ei toimu. Sellepärast **ei toimu** järgmist reaktsiooni [5, 25, 36]:



Kuna gaasi vahetust läbi piirpinna ei toimu, jääb süsiniku kontsentratsioon konstantseks [10]:

$$C_T = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$$

Selle tingimuse tõttu muutub ka lahuse summaarne prootonbilanss, mida NaHCO<sub>3</sub> lahuse jaoks saab summaarselt kirjeldada järgmise võrrandiga [5, 25, 36]:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{CO}_3]_v + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (22)$$

Peamiseks tingimuseks selles süsteemis on see, et keemiline potentsiaal gaasi ja vedeliku faasis on võrdsed, vastavalt sellele väljendub lenduvus kahest faasist koosnevas süsteemis järgmise võrrandiga [25, 37]:

$$f_v = f_g, \quad (23)$$

kus  $f$  on lenduvus.

Avatud süsteem - süsteemis on karbonaadi lahus avatud õhu jaoks, see tähendab toimub pidev CO<sub>2</sub> vahetus gaasi ja vedeliku vahel. Selle süsteemi peamist tunnust, mille poolest see erineb kinnisest süsteemist, iseloomustab järgmine seos [36]:

$$P_{CO_2} = constant, \quad (24)$$

kus P<sub>CO<sub>2</sub></sub> on süsinikdioksiidi osarõhk.

Kui võtta arvesse antud tingimust, siis summaarne prootonbilanss on järgmine:

$$[H^+] \Leftrightarrow [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (25)$$

NaHCO<sub>3</sub> lahuse jaoks on summaarne prootonbilanss kirjutatav võrrandiga [5, 25, 36]:

$$[H^+] + [Na^+] \Leftrightarrow [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (26)$$

Avatud süsteemi korral on lahus kokkupuutes kas gaasi (lahus on avatud gaasifaasile) või tahke faasiga (lahuses sisaldub CaCO<sub>3</sub> sade). Kui kasutada valemeid (10), (18) ja (20) ja vastavaid konstantide väärtusi, siis magevee ja soolalahuse (3,5% soolsus) korral saame karbonaatse leelisuse  $A_c = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] = 2.2 \text{ mM/kg}$  ja ja süsinikdioksiidi osarõhu  $p_{CO_2} = 350 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$  korral, et magedas vees on süsinikust 98% vesinikkarbonaatioonina, kuid soolases vees on veel 10% lahustunud karbonaatioone [38].

## 2. Praktiline osa

### 2.1. Materjalid ja meetodid

#### 2.1.1. Lahuste valmistamine

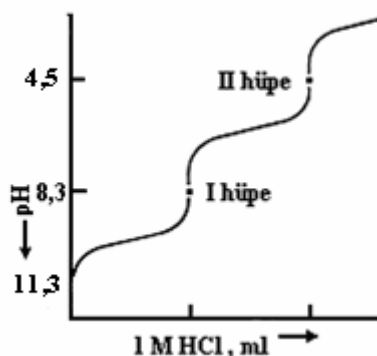
Uurimistöös kasutati keemiliselt puhtaid sooli  $\text{NaHCO}_3$  ja  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Gaasifaasi muutmiseks kasutatud gaasid (He, Ar ja  $\text{N}_2$ ) olid ostetud firmast AGA. Katse teostamiseks valmistati 0,1 M; 0,2 M ja 0,3 M  $\text{NaHCO}_3$  – lahused tahke  $\text{NaHCO}_3$  kaalutisest. Kuna tahke sool võis sisaldada mingi osa kristallvett, siis määrati valmistatud lahustes enne katsete sooritamist reaalne karbonaatioonide sisaldus tiitrimise teel. Samuti võis karbonaadilahus siduda õhust  $\text{CO}_2$  ja seetõttu oli tiitrimine enne katseid oluline.

$\text{CO}_2$  määramine toimus tiitrimise abil vastavalt analüütilise keemia juhendile [39].

Kuna karbonaatide lahused sisaldavad nii vesinikkarbonaat- kui ka karbonaatioone (nende ionide jaotus sõltub lahuse pH-st), siis kasutati HCl-ga tiitrimise jaoks indikaatoritena fenoolftaleiini ning metüüloranži. Naatriumkarbonaadi lahuses toimub soolhappe lisamisel kaks järjestikku etappi:



Tiitrimise käigus kulgev lahuse pH muutumine on näitena esitatud joonisel 2.1:

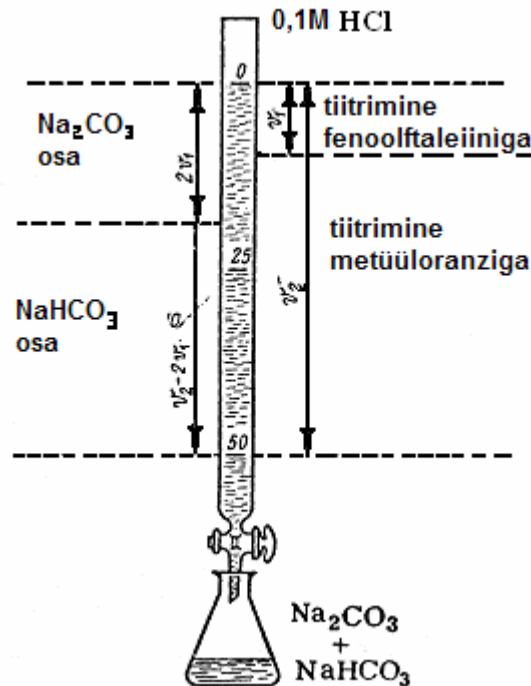


Joonis 2.1. Tiitrimiskõver naatriumkarbonaadi lahuse tiitrimisel HCl-ga [17].

Toodud joonisel on näha, missuguses pH piirkonnas on ülekaalus karbonaatioonide erinevad vormid. Üleval toodud võrrandid, mis näitavad karbonaatioonide muutumist, vastavad joonisel moodustunud pH - hüpetele.

Neid reaktsioone kirjeldatakse täpsemalt järgnevalt. Esimeses staadiumis (27) naatriumkarbonaat (mille lahuse algne pH=11,3) muutub vesinikkarbonaadiks. See muutumine on graafikul näidatud punktis „I hüpe”, kus lahuse pH väheneb väärtuseni 8,3. Selle punkti määramiseks kasutatakse indikaatorina fenoolftaleiini (ff) mille pöördealas asub pH=8.3 ja indikaatori roosa värvus muutub valastub. Happe kogus, mida oli kulutatud punkti „I hüpe” saavutamiseks, on ainult pool happe kogusest, mis kulub kogu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutraliseerimiseks.

Happe edasisel lisamisel toimub vesinikkarbonaatiooni muundumine lahustunud  $\text{CO}_2$ -ks (28). Sellele vastab graafikul (joonis 2.1.) punkt „II hüpe” , mis asub indikaatori metüüloranzi pöördealas ja selles punktis muutub metüüloranzi kollane värvus punaseks. Kuna indikaatorite värvus ei muutu momentaalselt ühe pH väärtuse juures vaid teatud pH väärtuste vahemikus ja siin tekib alati mingi viga. Karbonaat- ja vesinikkarbonaatioonide sisalduse määramine on piltlikult kujutatud joonisel 2.2.

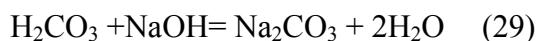


Joonis 2.2. Naatriumkarbonaadi lahuse tiitrimise skeem [39].

Tiitrimise abil saab leida karbonaat- ja vesinikkarbonaatioonide sisalduse eraldi, selleks tuleb tiitrida nii fenoolftaleiini kui ka metüüloranži juuresolekul.

Fenoolftaleiiniga tiitrimise tulemusel määratud happe hulk  $v_1$  on pool kogu karbonaatiooni muundamiseks vajalikust happe hulgast. Metüüloranziga tiitrimisel kulunud happe hulk  $v_2$  kulub kogu (nii karbonaadist tekkinud kui ka enne lahuses olnud) vesinikkarbonaadi muundamiseks lahustunud  $\text{CO}_2$ -ks. Joonisel on toodud vastavate ionide hulga leidmiseks vajalikud valemid (joon. 2.2.).

Antud meetodit kasutati lahustunud  $\text{CO}_2$  hulga määramiseks peale tasakaalu saavutamist pärast happe lisamist. Kuna lahuse pH jäi alla 4, siis selles olukorras jäävad lahusesse ainult  $\text{CO}_2$  molekulid, mida ei ole võimalik tiitrimisega määrata. Süsinikdioksiidi hulga määramiseks kasutati NaOH lahust, millesse võeti katsenõust süstlaga lahust. NaOH lisamisel tõusis lahuse pH üle 12, mille tulemusena esinesid lahuses  $\text{CO}_3^{2-}$  ionid ja nende sisaldust sai määrata tiitrimisega:

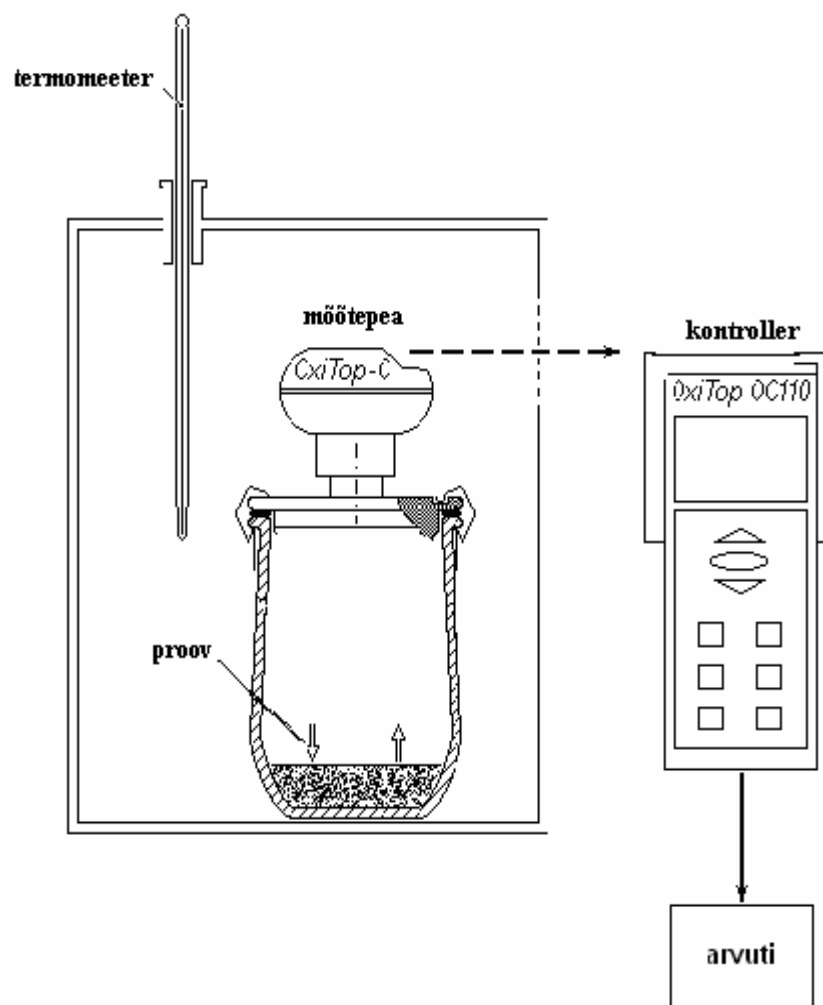


Katsete alguses määrati alglahuste pH ja selle mõõtmiseks kasutati Sension™ Portable pH-meetrit. Eelkatsetega leiti vajalik vesinikkloriidhappe ruumala, et alandada  $\text{pH} < 4$ . Kui pH on alla 4, esineb süsihappe lahuses süsinikdioksiidi kujul, mis sellistes tingimustes püüab saavutada tasakaalu gaasi- ja vedelikufaasi vahel.

Katsete tegemiseks kasutati enamasti 50ml karbonaadilahust, kuid võrdluseks kasutati ka suuremaid lahuse ruumalaid. Ka happe lisamisel kasutati erinevaid lisatavaid happe ruumalaid, kuid enamasti lisati 16 ml HCl-lahust pH alandamiseks. Peale happe lisamist muutub karbonaatide tasakaal lahuses ja karbonaatioonid muunduvad lahustunud  $\text{CO}_2$ -ks. Osa tekkinud süsinikdioksiidist lendub lahusest gaasifaasi, mille tulemusena suletud nõus rõhk kasvab ja rõhu suurenemine mõõdeti manomeetrilise OxiTop süsteemiga.

## 2.1.2. Rõhu mõõtmine

Rõhu määramine toimus manomeetrilise OxiTop – süsteemiga, mille põhiskeem on näidatud joonisel 2.3. Mõõtesüsteem kujutab endast pudelit ruumalaga 1200 ml, mis on hermeetiliselt suletav mõõtepeaga. Rõhu muutumine registreeritakse tundliku piesoelemendiga mõõtepeas ja mõõteandmeid saab vaadata katse käigus süsteemi kuuluva kontrolleriiga. Mõõtmistulemused salvestatakse samas peas. Katse lõpus saab salvestatud andmed üle kanda arvutisse, kus saab neid töödelda ja graafikuid joonestada.



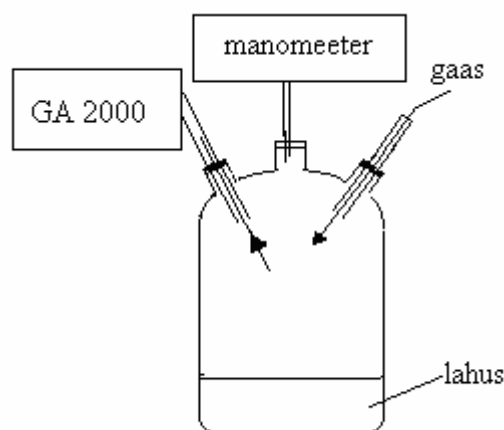
Joonis 2.3. OxiTop süsteemi põhiskeem [40].

Katseanumatesse valati karbonaadi lahus ja katsenõud suleti hermeetiliselt kaanega, mille küljes oli mõõtepea. Katseanumas olevat lahust segati katse käigus mõõdukalt

intensiivsusel magnetsegaja abil. Pudeli sulgemise ajal fikseeriti õhurõhk. Seejärel paigutati anumad termostaati (temperatuur  $20 \pm 0,5$  °C). Konstantse temperatuuri säilitamiseks toimus katse termostaatkapis, kuna gaasirõhk sõltub oluliselt keskkonna temperatuurist. Tunni aja jooksul toimus lahuse segamine temperatuuri ühtlustumiseks ja siis käivitati OxiTop-süsteem. Süstla abil viidi ühte katseanumasse vajalik kogus HCl lahust, teise katsuanumasse viidi samapalju destilleeritud vett vedeliku ruumalast tingitud rõhu muutuse võrdlemiseks. Lahuse pH langes ja kõik lahuses olevad karbonaatioonid muutusid lahustunud süsinikdioksiidiks, millest osa eraldus gaasifaasi. Mõõtepea registreeris rõhu muutumise sõltuvuse ajast suletud süsteemis. Andmed registreeriti antud katsetes iga 10 sekundi tagant. Rõhku mõõdeti 1 tunni jooksul, sest see aeg oli piisav suletud süsteemis dünaamilise tasakaalu saavutamiseks vedeliku- ja gaasifaasi vahel tasakaalu

### **2.1.3. Gaasifaasi muutmine**

Paralleelselt õhus tehtud mõõtmistele, uuriti gaasilise süsinikdioksiidi emissiooni ka erinevate gaasifaaside korral, mis on tasakaalus karbonaadilahusega. Selle jaoks oli võetud järgmised gaasid: argoon (Ar), heelium (He), lämmastik (N<sub>2</sub>). Need gaasid olid valitud järgmiste kriteeriumide järgi: kergesti kättesaadavad, ei reageeri süsinikdioksiidi ega veega, need ei ole toksilised, neil on erinev aatommass (või molaarmass). Heelium on õhust palju kergem ja argoon on õhust raskem. Lämmastik on õhuga võrreldes praktiliselt sama tihedusega. Katsenõudesse valati mõõdetud ruumala lahust ja siis asendati nõus olnud õhk vajaliku gaasiga. Selleks juhiti balloonist gaas katsenõusse ja katsenõus tekkinud gaaside segu väljus nõust läbi gaasianalüsaatori. Analüüsiks kasutati gaasianalüsaatorit GA2000 (Geotechnical Instrument, UK) ja gaasi vahetus toimus seni, kuni katsenõus ei olnud enam hapnikku ega süsinikdioksiidi. Kirjeldatud protsessi põhimõtteskeem on kujutatud joonisel 2.4.



Joonis 2.4. Reaktsiooninõus gaasifaasi vahetuse skeem.

Et mitte tekitada katsenõusse liialt suurt üle- või alarõhku, siis kontrolliti protsessi vältel rõhku manomeetriga. Seejärel pandi lahused termostaatkappi, kus toimus temperatuuri stabiliseerimine 20<sup>0</sup>C juures ühe tunni jooksul. See aeg leiti eelkatsetega ja pikemat aega ei olnud vaja. Gaasifaas vahetati nii hapet lisatavas kui ka ainult destilleeritud vett lisatavas nõus. Et vältida õhu pihkumist katsenõusse termostaadis stabiliseerimise ajal, jäeti katsenõudesse väike (20hPa) suurune ülerõhk, mis väljutati enne eksperimenti. Rõhkude mõõtmiseks kasutati manomeetrit (WAL, Germany).

#### 2.1.4. Katsetulemuste arvutamine

Katse lõpetamisel kanti andmed mõõtepeast arvutisse, kus neid töödeldi programmiga MS Excel. Iga katse kohta saadi kaks rõhusõltuvust: rõhu muutumise sõltuvus ajast HCl lisamisel karbonaadi lahusesse ja rõhu muutumise sõltuvus ajast soola lahusele sama hulga H<sub>2</sub>O lisamisel. Nende kahe sõltuvuse vastavate väärtuste vahe annab suhtelise (relatiivse) rõhu muutuse sõltuvuse ajast, mis on tingitud gaasilise süsinikdioksiidi emissioonist.

Teoreetiliselt gaasilise CO<sub>2</sub> emissioonist tingitud relatiivse rõhu muutuse arvutamiseks kasutati järgmist mõttekäiku. Vees lahustunud süsinikdioksiidi süsteemi gaasifaasi ruumalaga  $V_A$  ja lahuse ruumalaga  $V_w$  saab iseloomustada järgmiste võrranditega:

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2)_w + n(\text{CO}_2)_A, \quad (30)$$

$$n(\text{CO}_2)_w = V_w * [\text{CO}_2]_w, \quad (31)$$

$$n(\text{CO}_2)_A = V_A * [\text{CO}_2]_A, \quad (32)$$

$$k_H = \frac{[\text{CO}_2]_A}{[\text{CO}_2]_w}, \quad (33)$$

kus  $n(\text{CO}_2)$  – karbonaadi eri vormide koguhulk süsteemis,  $n(\text{CO}_2)_w$  –  $\text{CO}_2$  hulk lahuses,  $n(\text{CO}_2)_A$  –  $\text{CO}_2$  hulk gaasifaasis,  $[\text{CO}_2]_w$  –  $\text{CO}_2$  kontsentratsioon lahuses,  $[\text{CO}_2]_A$  –  $\text{CO}_2$  kontsentratsioon gaasifaasis ja  $k_H$  – Henry konstant.

Kuna meid huvitab  $\text{CO}_2$  hulk gaasifaasis ja see on määratud Henry konstandiga  $k_H$ , seega tuleb meil avaldada valem  $n(\text{CO}_2)_A$  jaoks:

$$n(\text{CO}_2)_A = V_A * \frac{n(\text{CO}_2) * k_H}{V_w + V_A * k_H}, \quad (34)$$

Kui me tahame arvutada lahusest lendunud  $\text{CO}_2$  i poolt tekitatud rõhku, siis kasutame valemit:

$$p * V = n * R * T, \quad (35)$$

kus  $p$  – gaasi rõhk,  $V$  – gaasi ruumala,  $n$  – gaasi hulk,  $R$  – universaalne gaasikonstant ja  $T$  – absoluutne temperatuur.

Valemist (35) saame võrrandit (34) kasutades leida valemi rõhu arvutamiseks:

$$p(\text{CO}_2) = \frac{n(\text{CO}_2)_A}{V_A} * R * T. \quad (36)$$

Henry konstandi arväärtuseks arvutati temperatuuri  $20^\circ\text{C}$  (293,15K) jaoks Weiss-i [26] töös toodud seose järgi:  $k_H = 1.0632$ .

Kuna kõik katsed viidi läbi termostaadis 20°C juures, siis on kõik arvutused tehtud selle temperatuuri kohta.

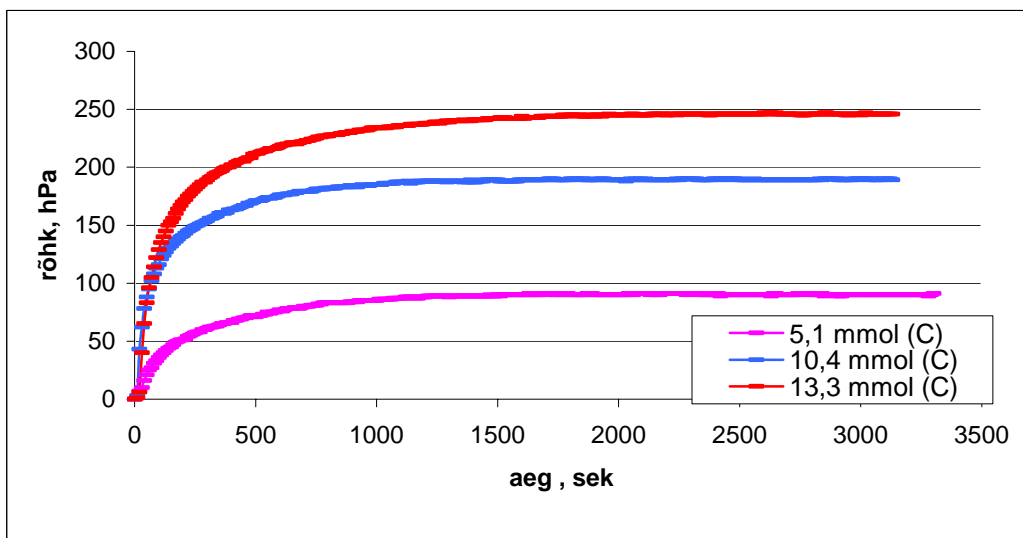
Rõhusõltuvustest leiti ajavahemik mis kulus happe lisamisest tingitud gaasi eraldumise põhjustatud rõhu muutuse püsiva väärtuse saavutamiseks, millele vastas tasakaal gaasifaasis ja lahuses sisalduva CO<sub>2</sub> vahel. Kuna mõõtmisi korrati kolm korda, siis kõik esitatud tulemused on kolme katse keskmised.

## 2.2. Tulemused ja arutelu

### 2.2.1. CO<sub>2</sub> eraldumine õhu keskkonnas

Esimesed katsed viidi läbi õhu keskkonnas, kasutades NaHCO<sub>3</sub> lahuseid. Lahuste ruumalad olid 50 ml ja lahuses sisalduva vesinikkarbonaatioonide hulk kontrolliti tiitrimisega enne katse. Et võrrelda lahuse ruumala mõju, siis kasutati ka 100 ml lahuse ruumalaid. Tulemuste võrdlemiseks arvutati tiitrimistulemustest katsenõus sisaldunud süsiniku hulk millimoolides.

CO<sub>2</sub> emissioonist tingitud rõhu väärtused katsenõus mõõdeti OxiTop süsteemiga ja nende alusel joonistatud mõned kõverad on kujutatud joonisel 2.5.



Joonis 2.5. Rõhu muutumine NaHCO<sub>3</sub> lahusele HCl lisamisel õhu keskkonnas

Joonisel on võrdluseks kokku pandud erineva NaHCO<sub>3</sub> kontsentratsiooniga lahuste kasutamisel saadud tulemused. Nendest rõhu-ja-aja sõltuvustest saab leida karbonaadi tasakaalu saavutamiseks vajaliku ajavahemiku. Selle jaoks võetakse ajalõik, millal toimub järsk rõhu muutumine katse alguses punktini, millal on tasakaal kujunenud (joon muutub horisontaalseks).

Lisaks sellele saab leida lahusest eralduva gaasilise CO<sub>2</sub> emissioonist tingitud rõhukasvu kiiruskonstandi, seda saab arvutada kõverate algusosast, kus sõltuvused

on lineaarsed. Naatriumvesinikkarbonaadi lahuse kohta saadud rõhu mõõtmistulumustes arvatud taskaalu saabumiseks vajalik aeg ja rõhukasvu kiiruskonstandid on kokkuvõtlikult toodud tabelis 2.1.

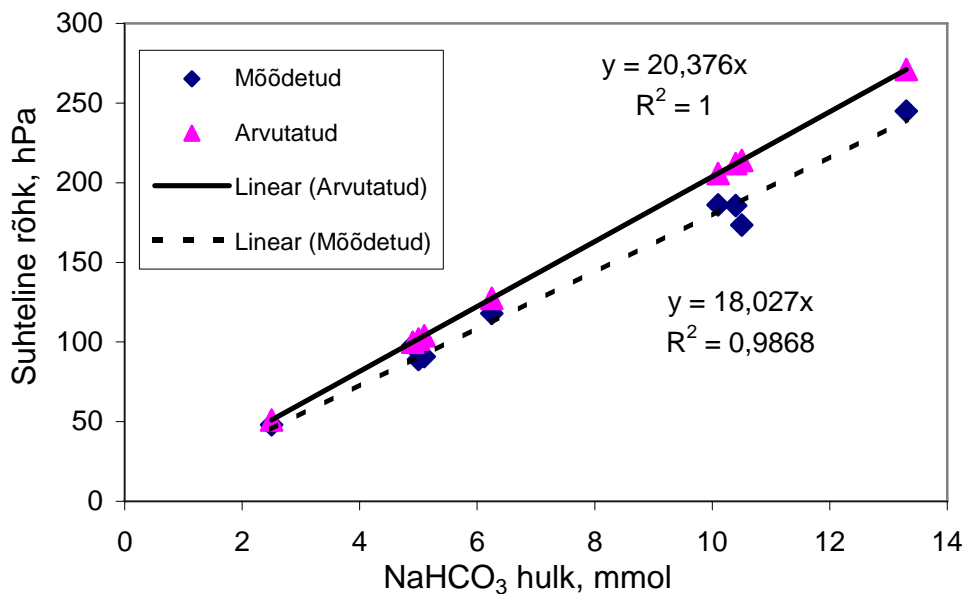
Tabel 2.1. NaHCO<sub>3</sub> lahusele HCl lisamisel saadud tasakaalu saabumise aeg ja rõhu kasvamise kiiruskonstandid

NaHCO <sub>3</sub> kogus, mmol	Lahuse ruumala, ml	Aeg tasakaalu saavutamiseni, min	Kiiruskonstant, K (R <sup>2</sup> )
2,5	50	16,2	0,9534 (0,971)
5	100	15,2	3,6056 (0,9774)
5,1	50	15,7	4,9818 (0,9624)
10,1	50	18,0	9,2512 (0,9685)
10,4	100	17,9	10,671 (0,9562)
10,5	50	16,4	8,8616 (0,9891)
13,3	100	17,0	12,59 (0,9631)

Tabelis esitatud andmete põhjal on näha, et suurema süsiniku algsisalduse korral on rõhu kasvamise kiiruskonstant ka suurem ehk gaas eraldus kiiremini. Kuna suurema süsiniku sisalduse korral tekib suurem hulk süsinikdioksiidi, siis tekib lahusesse ka suurem CO<sub>2</sub> üleküllastus ja gaas eraldubki kiiremini.

Kuid karbonaatide tasakaalu saavutamiseks kulunud ajavahemikel ei ole selget sõltuvust ei lahuse ruumalast ega lahuses sisaldunud süsiniku hulgast. See näitab, et tasakaalu saabumiseks kulunud aeg sõltub peamiselt tasakaalu keemilisest sisust ehk tasakaalu moodustavatest keemilistest reaktsioonidest. Antud katsete tulemusel oli karbonaatide tasakaalu saabumiseks vajalik ajavahemik NaHCO<sub>3</sub> lahuste kasutamisel õhukeskkonnas keskmiselt 16,7 minutit.

Kui joonestada graafik eraldunud CO<sub>2</sub> emissioonist tingitud mõõdetud ja teoreetiliselt arvatud rõhkude vaheline sõltuvus, siis saame hea lineaarse sõltuvuse (joon. 2.6.).



Joonis 2.6. NaHCO<sub>3</sub> lahusest eraldunud CO<sub>2</sub> hulgast põhjustatud rõhu muutuste mõõdetud ja arvutatud suurused õhu keskkonnas

Eraldunud gaasilise CO<sub>2</sub> mõõdetud rõhu väga hea lineaarne sõltuvus lahuses sisaldunud süsiniku hulgast (joon. 2.6.) näitas, et katsenõus tekkinud rõhk oluliselt ei vähendanud eraldunud gaasist tekkinud rõhku muutust. Kuigi gaaside lahustuvus sõltub oluliselt rõhust ja suurema rõhu tekkimisel lahustub rohkem gaasi. Kuid jooniselt on näha, et eksperimentaalselt määratud rõhk on väiksem arvutatud rõhkudest, mis peaksid tekkima antud hulgast karbonaatioonidest. Mõõdetud ja arvutatud rõhkude suhe ei sõltunud lahuse kontsentratsioonist ja keskmiseks väärtuseks tuli  $0,899 \pm 0,056$ , Selle põhjuseks võib olla karbonaatide süsteemi lihtsustamine, sest rõhu kasvamisel võib muutuda Henry konstandi väärtus, mis iseloomustab CO<sub>2</sub> jaotumist gaasifaasi ja lahuse vahel. Samas sõltub gaaside lahustuvus pöördvõrdeliselt lahuse soolsusest [32]. Järelikult võib katsete alusel väita, et manomeetriline süsteem on kasutatav gaaside emissiooni mõõtmiseks antud katsetes kasutatud kontsentratsioonide vahemikus.

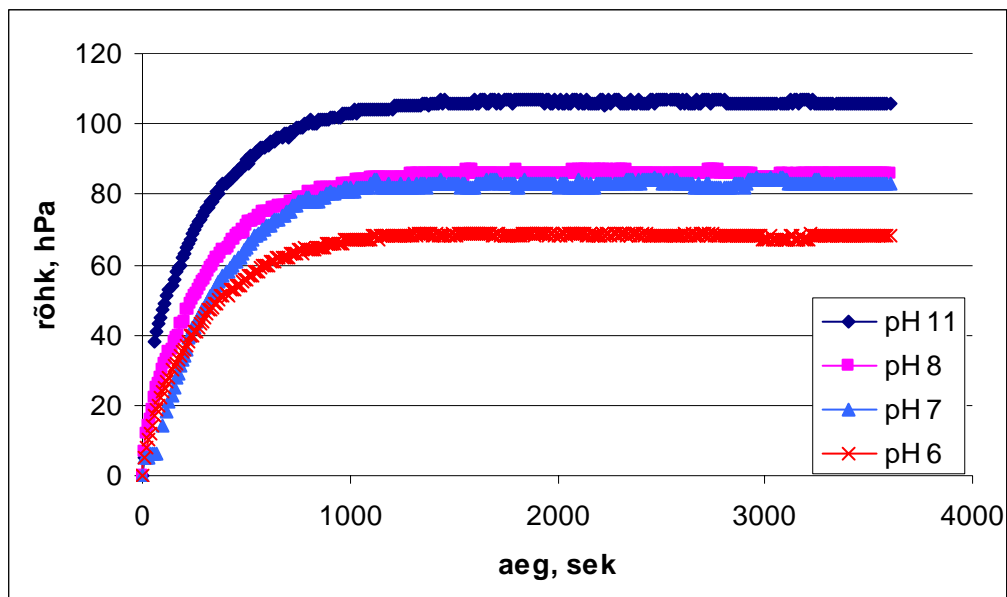
## 2.2.2. CO<sub>2</sub> eraldumise sõltuvus lahuse pH-st

Karbonaatses tasakaalus osalevate osakeste vahekord lahuses sõltub pH-st, mille suhteline sisaldus on esitatud joonisel 1.3.

Erinevate pH väärtustega lahuste mõju uurimiseks kasutati naatriumkarbonaadi lahust, mille pH alandati HCl lisamisega.

Katsete jaoks kasutati 0,1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lahust, mille algne pH oli 11,37. Seejärel viidi kolmes erinevas avatud katsenõus lahuse pH alla nii, et saadi lahused pH väärtustega vastavalt 8,0; 7,0 ja 6,0.

Seejärel seisis lahus avatult 30 minutit tasakaalu saavutamiseks, peale seda suleti katsenõud hermeetiliselt ja viidi katsed läbi analoogselt eespool kirjeldatuga. Katse lõpus mõõdeti pH, et veenduda pH < 4. Mõõdetud katsetulemustest on kokkuvõtlikud graafikud kujutatud joonisel 2.7.



Joonis 2.7. Rõhu muutumine Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lahusele HCl lisamisel õhu keskkonnas erineva algse pH juures

Jooniselt 2.7. on näha, et lahuse pH alandamisel lendub osa CO<sub>2</sub> ja lahuse süsiniku sisaldus väheneb. Kuid graafikud on sarnase kujuga, vaid tasakaalu olekule vastab

madalam rõhk. See näitab, et sõltumata lahuse pH väärtusest, toimub analoogne karbonaatse tasakaalu nihkumine ja samad keemilised reaktsioonid.

Saadud sõltuvustest arvutati analoogselt eespool kirjeldatule samuti tasakaalu saabumiseks kulunud ajavahemik ja CO<sub>2</sub> eraldumisest tingitud rõhukasvu kiiruskonstant. Saadud tulemused on kokkuvõtlikult esitatud tabelis 2.2. Tasakaalu saabumiseks kulunud aeg ei olnud seoses lahuse algse pH-ga. Kui karbonaatioonid puuduvad (lahuse pH on madalam), siis ei toimu ka CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ionide üleminekut HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ionideks. Katsete käigus saadud tulemused (tabel 2.2) näitasid, et selle reaktsiooni kulgemiseks kulunud ajavahemik pidi olema väga lühike: pH 8,1 korral oli aeg 19,8 minutit, kuid pH 7,0 korral 18,2 minutit. Kuid samas oli pH 11,37 korral oli aeg 19 minutit ja pH=6,2 korral 18,6 minutit. Nende tulemuste aritmeetiline keskmine väärtus oli 18,9 minutit.

Kui võrrelda rõhu muutmist 0,1 M NaHCO<sub>3</sub> ja 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lahuste korral, siis saadud tulemused näitasid, et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> puhul oli rõhu kasv suurem kui NaHCO<sub>3</sub> puhul (vastavalt 107 hPa ja 96 hPa). Selle põhjuseks võib olla happe lisamisel tekkinud soolsuse (tekkinud NaCl) mõju CO<sub>2</sub> lahustumisele. Ka tasakaalu saabumiseks kulunud aeg oli erinev: keskmiselt 16 min NaHCO<sub>3</sub> ja 19 min Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lahuste kohta. Selle erinevuse põhjuseks võib olla segamise mõju happe ja karbonaatioonide reaktsioonile. Kuid siin võib ilmneda ka erinevate keemiliste reaktsioonide kulgemiseks kulunud erinev aeg: naatriumkarbonaadi lahuses eelneb CO<sub>2</sub> eraldumisele CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ionide üleminek HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ionideks.

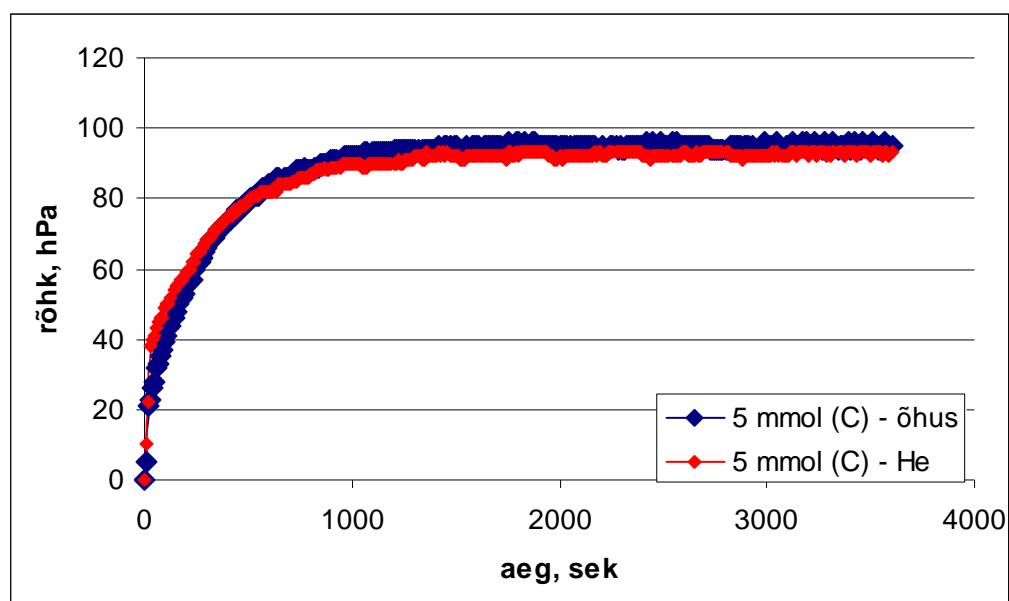
Tabel 2.2. Erineva pH-ga 0,1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lahusest eraldunud CO<sub>2</sub> emissioonist tingitud rõhukasvu kiiruskonstant ja tasakaalu saabumiseks kulunud aeg

Lahuse algne pH	Aeg tasakaalu saavutamiseni, min	Kiiruskonstant K, (R <sup>2</sup> )
11,37	19	4,6619 (0,9559)
8,1	19,8	3,1158 (0,9585)
7,0	18,2	2,4988 (0,9393)
6,2	18,6	2,1103 (0,9702)

Rõhu muutumise kiiruskonstantide seas on näha loogilist seost, sest kõrgema pH-ga lahuse korral on kiiruskonstant suurem ehk siis gaas eraldub kiiremini, sest tekib suurem CO<sub>2</sub> üleküllastus. Oma osa võib siin olla ka pH alandamiseks lisatud happest tekkinud soola (NaCl) mõju gaasi väiksemale lahustumisele.

### 2.2.3. CO<sub>2</sub> eraldumine heeliumi keskkonnas

Heeliumi kasutamine õhu asemel gaasifaasina on huvitav, sest heelium on atomaarne õhust üle 7 korra kergem gaas, mis lahustub vesilahustes väga vähe [32]. Samas tekitab heelium ka probleeme oma väikeste aatomite tõttu, sest ta lendub väga kergesti suletud anumatest korgi vahelt. Seega võib heeliumi korral katsetulemusi mõjutada heeliumi pihkumine katsenõudest. Heeliumi puhul kasutati NaHCO<sub>3</sub> lahuseid ja rõhu muutumise graafikud on esitatud samal graafikul koos õhus mõõdetud väärtustega (joonised 2.8. ja 2.9).

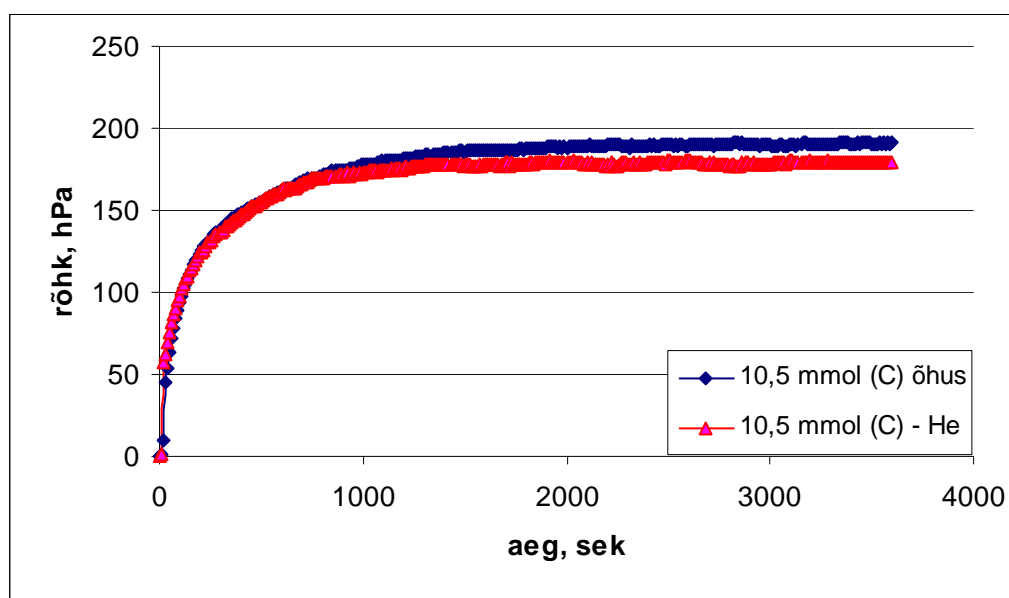


Joonis 2.8. Rõhu muutumine NaHCO<sub>3</sub> lahusele HCl lisamisel heeliumi ja õhu keskkonnas

Jooniselt 2.8. on näha, et heeliumi korral toimub rõhu kasv kiiremini ja seega ka CO<sub>2</sub> eraldumine toimub kiiremini. Seda saab seletada sellega, et suuremad CO<sub>2</sub> molekulid ja väikesed He aatomid saavad gaasifaasis paikneda tihedamalt ja väiksemad He

aatomid takistavad vähem CO<sub>2</sub> emissiooni gaasifaasi. Samas tasakaaluolekule vastav rõhk on heeliumi korral veidi väiksem kui õhu puhul. Selle põhjuseks võib olla heeliumi pihkumine katsenõust rõhu kasvamisel ja summaarne rõhk väheneb. Kuid need muutused on siiski liiga väikesed, et olulist mõju kindlaks teha. Samas eisaa välistada ka õhus sisalduva CO<sub>2</sub> ja õhurõhu mõju katse tulemustele.

Jooniselt 2.9. on näha, et kõrgema süsiniku sisalduse korral jääb tasakaalule vastav rõhk heeliumi korral madalamaks kui õhu keskkonnas. Põhjus on siingi heeliumi pihkumine katsenõust ja kuna siin rõhud on suuremad, siis on ka heeliumi pihkumine kiirem. CO<sub>2</sub> kiiremat eraldumist varjutab siin ilmselt suurema rõhu tõttu kiirem heeliumi pihkumine.



Joonis 2.9. Rõhu muutumine NaHCO<sub>3</sub> lahusele HCl lisamisel heeliumi ja õhu keskkonnas

Rõhu mõõtmise andmete alusel arvutati välja tasakaalu saabumiseks kulunud ajavahemik ja gaasi eraldumisest tingitud rõhu kasvamise kiiruskonstant. Tulemused on kokkuvõtlikult toodud tabelis 2.3.

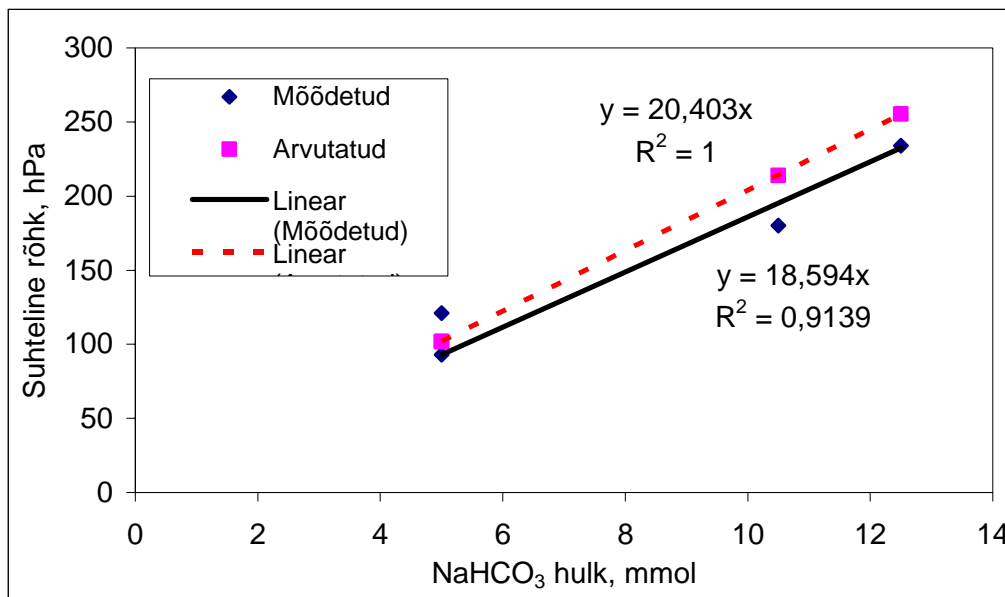
Tabel 2.3. NaHCO<sub>3</sub> lahusele HCl lisamisel saadud tasakaalu saabumise aeg ja gaasi eraldumisest tingitud rõhukasvu kiiruskonstandid heeliumi keskkonnas

NaHCO <sub>3</sub> kogus, mmol	NaHCO <sub>3</sub> lahuse ruumala, ml	Aeg tasakaalu saavutamiseni, min	Kiiruskonstant K, (R <sup>2</sup> )
5	50	21,0	5,1707 (0,9664)
10,5	50	21,6	10,019 (0,9609)
12,5	100	28,3	11,363 (0,9694)

Tabelis toodud andmetest on näha, et kontsentratsiooni kasvamisel konstantse rõhu saavutamiseks kulud aeg oli peaaegu võrdne (21,0 ja 21,6 minutit) sama lahuse ruumala juures, kuid lahuse ruumala suurendamisel oli ka aeg pikem. Samas rõhu kasvamise kiiruskonstandid muutusid analoogselt õhu keskkonnas tehtud katsetega: suuremale karbonaadi aldihulgale vastas suurem kiiruskonstant ehk kiirem gaasi eraldumine. Kuid kahjuks tuleb siin veelkord mainida, et me ei tea heeliumi pihkumise mõju sellele protsessile ja siin tuleb kindlasti teha veel korduskatseid.

Analoogselt arvatati ka nendes katsetes välja teoreetiline rõhu muutus vastavalt lahuses sisaldunud karbonaadi hulga ning arvatud ja mõõdetud rõhkude andmed on võrdlevalt esitatud joonisel 2.10.

Mõõtetulemused erinesid heeliumi puhul palju ja seda näitab ka väiksem R<sup>2</sup> väärtus (0,91) ning mõõdetud ja arvatud rõhkude suhe oli siin keskmiselt 0.964±0,222.

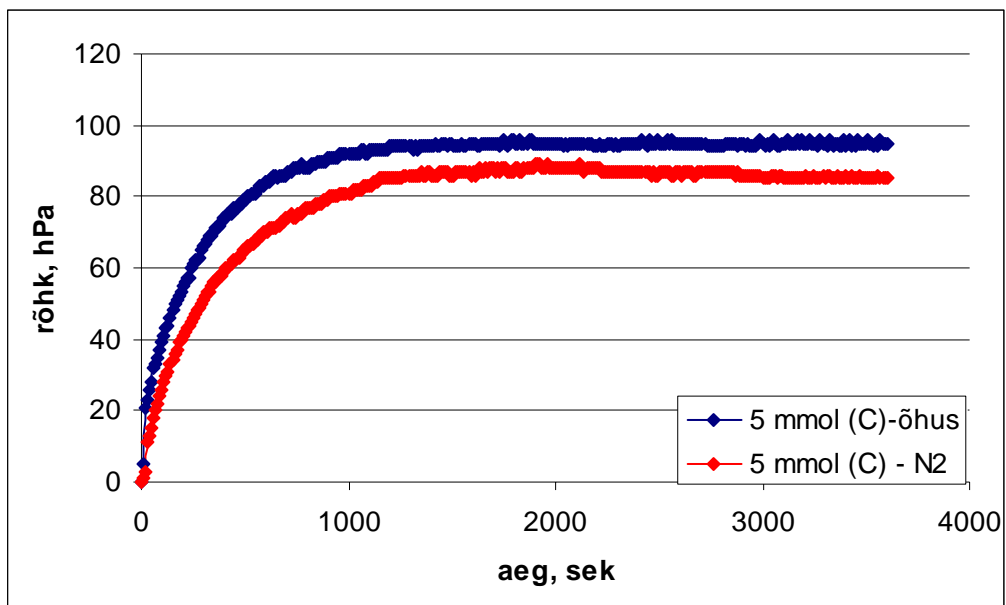


Joonis 2.10. NaHCO<sub>3</sub> lahusest eraldunud CO<sub>2</sub> hulgast põhjustatud rõhu muutuste mõõdetud ja arvutatud suurused heeliumi keskkonnas

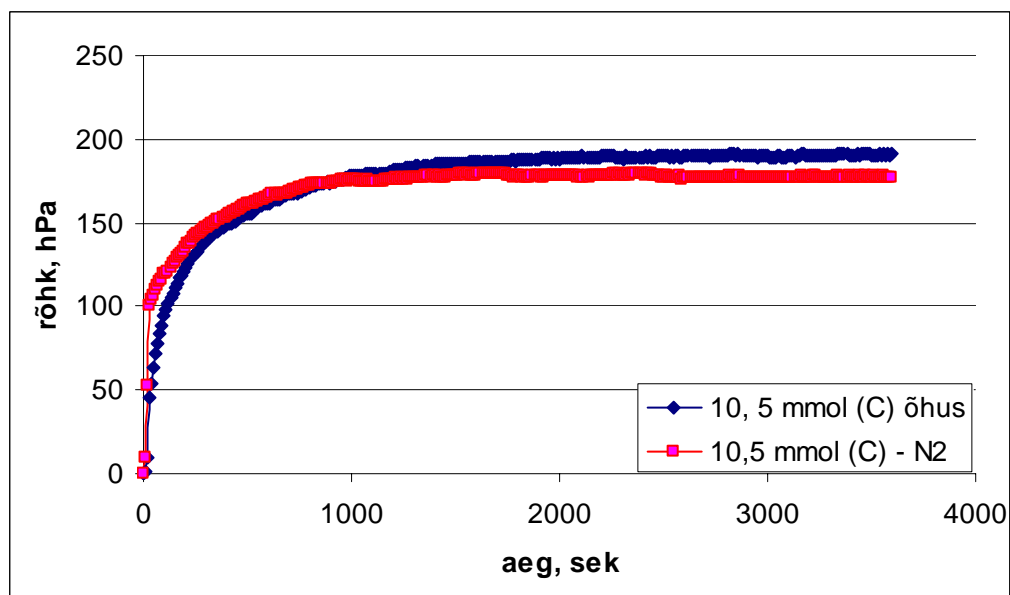
#### 2.2.4. CO<sub>2</sub> eraldumine lämmastiku keskkonnas

Lämmastik on oma molaarmassi poolest väga sarnane õhuga ja õhus on pealegi 78% lämmastikku. Seega võiks oletada, et õhu ja lämmastiku korral peaksid tulemused olema kokkulangevad. Kuid õhu puhul tuleb arvestadaseda, et õhk sisaldab alati CO<sub>2</sub>, mis võib vees lahustuda ja sellega suurendada lahuses süsiniku hulka. Lämmastiku puhul kasutati NaHCO<sub>3</sub> lahuseid ja rõhu muutumise graafikud on esitatud samal graafikul koos õhus mõõdetud väärtustega (joonised 2.11. ja 2.12.). Joonistelt 2.11. ja 2.12. on näha, et õhu keskkonnas oli tasakaalule vastav rõhk kõrgem ja seega eraldus rohkem gaasi. Kuigi õhu ja lämmastiku keskkondade erinevus molekulaarses mõttes on väike, siis võib erinevuse põhjuseks olla ikkagi õhus sisaldunud CO<sub>2</sub> ja õhurõhu mõju.

Lämmastiku keskkonnas oli rõhu kasvamise kiirus madalama süsiniku sisalduse korral (joonis 2.11) õhus suurem kui lämmastikus. Samas kõrgema süsiniku sisalduse korral (joonis 2.12) oli kiirus lämmastikus suurem kui õhus. Kuid need erinevused ei olnud suured ja võivad olla seotud katsevigadega.



Joonis 2.11. Rõhu muutumine NaHCO<sub>3</sub> lahusele HCl lisamisel lämmastiku ja õhu keskkonnas



Joonis 2.12. Rõhu muutumine NaHCO<sub>3</sub> lahusele HCl lisamisel lämmastiku ja õhu keskkonnas

Rõhumõõtmiste tulemustest arutati välja CO<sub>2</sub> eraldumise tasakaalu saabumiseks kulunud aeg ning rõhu kasvamise kiiruskonstandid. Saadud tulemused on kokkuvõtlikult toodud tabelis 2.4.

Tabel 2.4. NaHCO<sub>3</sub> lahusele HCl lisamisel saadud gaasi eraldumise tasakaalu saabumise aeg ja gaasi eraldumisest tingitud rõhukasvu kiiruskonstandid lämmastiku keskkonnas

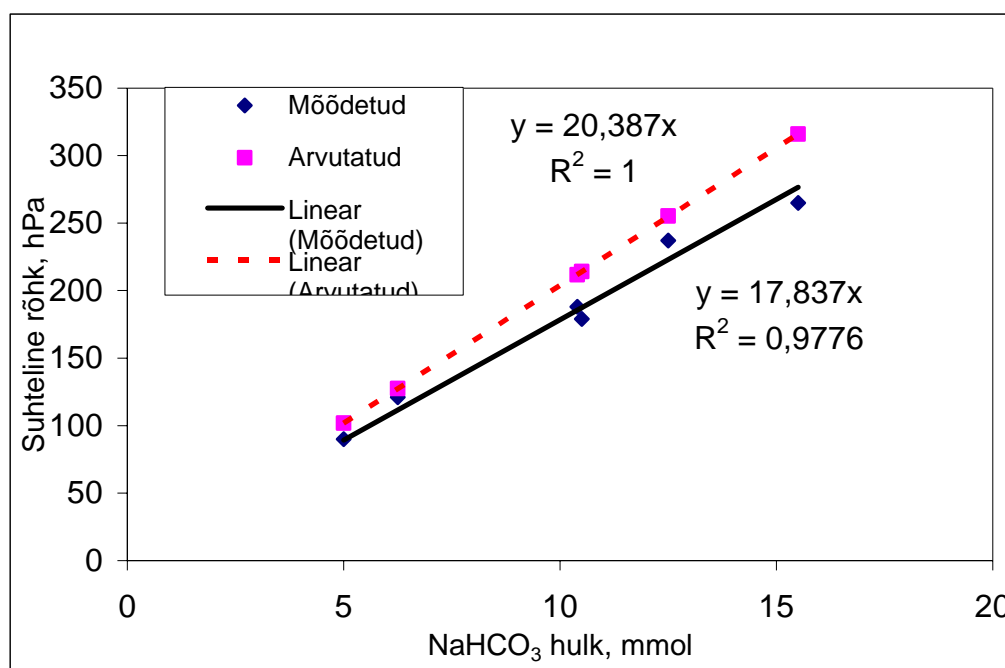
NaHCO <sub>3</sub> kogus, mmol	NaHCO <sub>3</sub> lahuse ruumala, ml	Aeg tasakaalu saavutamiseni, min	Kiiruskonstant K, (R <sup>2</sup> )
5	50	19,8	2,6677 (0,9575)
6,25	50	20	4,0539 (0,9698)
10,4	50	19	12,243 (0,9610)
10,5	50	18,6	12,695 (0,9572)
12,5	100	22,1	13,173 (0,9535)
15,5	50	18,1	21,2 (0,9443)

Tabelis 2.4 toodud andmetest on näha, et karbonaatse tasakaalu saabumiseks kulunud aeg ei olnud sõltuvuses lahuses sisaldunud süsiniku hulgast. Kuid suurema lahuse ruumala (100ml) oli aeg veidi pikem kui 50ml lahuse kasutamisel. Keskmiseks ajavahemikuks kujunes 50 ml lahuse jaoks 19,1 minutit, kuid 100 ml lahuse korral oli katsete keskmine aeg 22,1 minutit. Erinevuseks oli seega 3 minutit. Õhu keskkonnas tehtud katsetega (tabel 2.1) võrreldes on lämmastiku keskkonnas tasakaalu saabumiseks aeg pikem: vastavalt 19,1 ja 16,7 minutit.

Kui joonestada graafik eraldunud CO<sub>2</sub> emissioonist tingitud mõõdetud ja teoreetiliselt arvutatud rõhkude vaheline sõltuvus, siis saame hea lineaarse sõltuvuse (joon. 2.13.).

Eraldunud gaasilise CO<sub>2</sub> mõõdetud rõhu väga hea lineaarne sõltuvus lahuses sisaldunud süsiniku hulgast (joon. 2.13) näitas, et katsenõus tekkinud rõhk oluliselt ei vähendanud eraldunud gaasist tekkinud rõhku muutust. Kuid jooniselt on näha, et eksperimentaalselt määratud rõhk on väiksem arvutatud rõhkudest, mis peaksid

tekkima antud hulgast karbonaatioonidest moodustunud CO<sub>2</sub> lendumisest. Mõõdetud ja arvutatud rõhkude suhe ei sõltunud lahuse kontsentratsioonist ja keskmiseks väärtuseks tuli 0,887±0,073. See väärtus on lähedane õhus saadud väärtusele (0,899), mis näitab, et õhk ja lämmastik on sarnased, sest me ei saa välistada katsete käigus tehtud vigu.



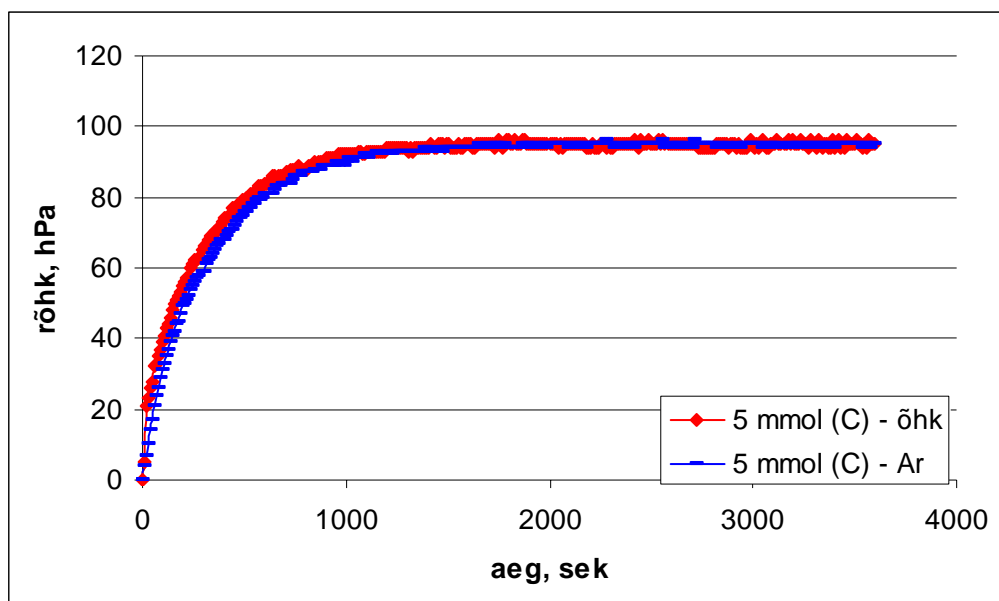
Joonis 2.13. NaHCO<sub>3</sub> lahusest eraldunud CO<sub>2</sub> hulgast põhjustatud rõhu muutuste mõõdetud ja arvutatud suurused lämmastiku keskkonnas

### 2.2.5. CO<sub>2</sub> eraldumine argooni keskkonnas

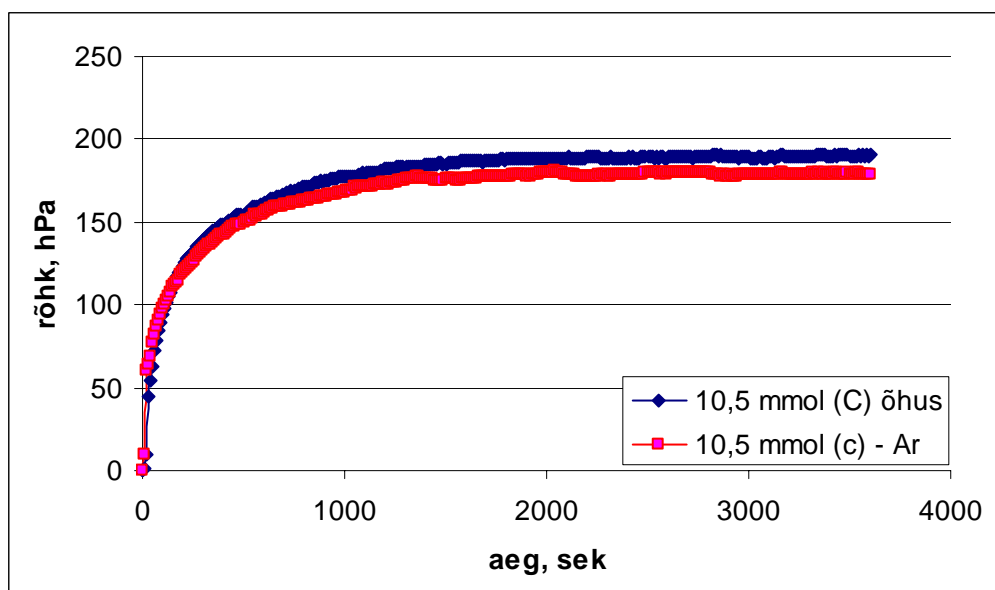
Argoon on õhus sisalduv suure aatommassiga gaas, mis lahustub vees vähe ja ei reageeri ei vee ega süsinidioksiidiga. Argooni tihedus õhu suhtes on 1,38 ja süsinikdioksiidi suhtes 0,91. Argooni puhul kasutati NaHCO<sub>3</sub> lahuseid ja rõhu muutumise graafikud on esitatud samal joonisel koos õhus mõõdetud väärtustega (joonised 2.14. ja 2.15.).

Jooniselt 2.14 on näha, et rõhu muutumise graafikud langevad kokku nii rõhu muutumise kiiruse kui ka tasakaalule vastava rõhu (eraldunud CO<sub>2</sub> ruumala) väärtuse järgi. Seega ei mõjutanud CO<sub>2</sub> eraldumist antud lahuse kontsentratsiooni korral õhu

asendamine argooniga. Suurema naatriumvesinikkarbonaadi kontsentratsiooniga lahuse korral (joonis 2.15) on rõhu kasvamise kiirused võrdsed nii õhu kui ka argooni korral, kuid tasakaalule vastav rõhk oli argooni korral madalam, kuid see erinevus oli väike. Kuna katsed tehti erinevatel päevadel, siis võib siin oma osa mängida erinev õhurõhk ja õhus sisalduvad süsinikdioksiid.



Joonis 2.14. Rõhu muutumine  $\text{NaHCO}_3$  lahusele  $\text{HCl}$  lisamisel argooni ja õhu keskkonnas



Joonis 2.15. Rõhu muutumine  $\text{NaHCO}_3$  lahusele  $\text{HCl}$  lisamisel argooni ja õhu keskkonnas

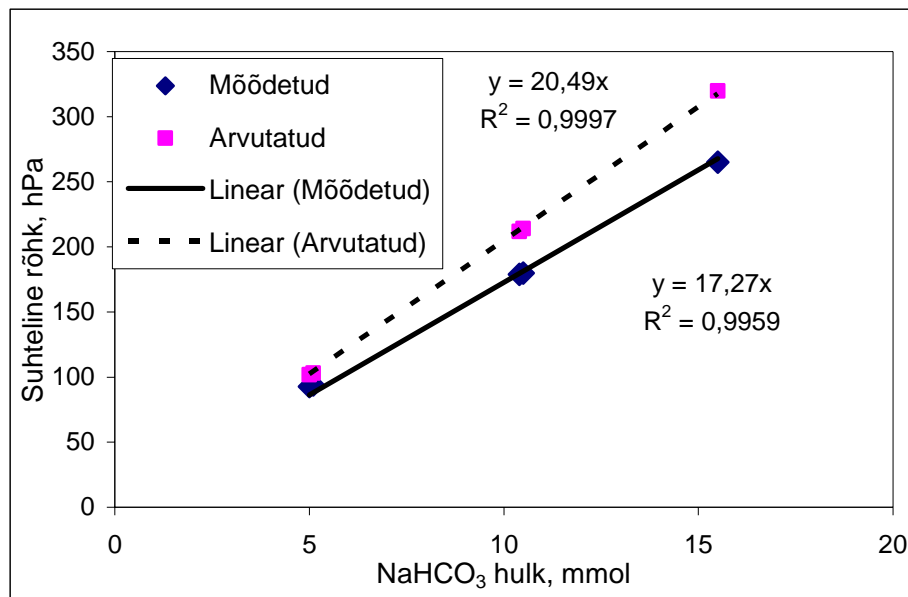
Rõhumõõtmiste tulemustest arvatati välja CO<sub>2</sub> eraldumisest tingitud rõhu kasvamise tasakaalu saabumiseks kulunud aeg ning rõhu kasvamise kiiruskonstandid. Saadud tulemused on kokkuvõtlikult toodud tabelis 2.5.

Tabel 2.5. NaHCO<sub>3</sub> lahusele HCl lisamisel saadud gaasi ruumalad, tasakaalu saabumise aeg ja gaasi eraldumisest tingitud rõhukasvu kiiruskonstandid argooni keskkonnas

NaHCO <sub>3</sub> kogus, mmol	NaHCO <sub>3</sub> lahuse ruumala, ml	Aeg tasakaalu saavutamiseni, min	Kiiruskonstant K, (R <sup>2</sup> )
5	50	20,2	2,3678 (0,9665)
5,1	50	20,4	3,6265 (0,9681)
10,4	50	18,8	10,701 (0,9510)
10,5	50	18,6	11,453 (0,9601)
15,5	50	18,1	22,187 (0,9533)

Tabelis 2.5 toodud andmetest on näha, et karbonaatse tasakaalu saabumise aeg vähenes naatriumkarbonaadi kontsentratsiooni kasvamisel. Sellist seaduspärasust teiste gaaside korral ei täheldatud, kuid ka siin on erinevused väikesed. Keskmiseks tasakaalu saabumise ajavahemikuks saadi 19,2 minutit, mis on sama pikk kui lämmastiku puhul (19,1 minutit, tabel 2.4). Samas rõhu kasvamise kiiruskonstandid olid võrdelises seoses karbonaatioonide hulgast lahuses: kontsentreerituma lahuse korral oli gaasi eraldumisest tingitud rõhu tõus kiirem. Saama seos esines ka teiste gaaside korral.

Kui joonestada graafik eraldunud CO<sub>2</sub> emissioonist tingitud mõõdetud ja teoreetiliselt arvatud rõhkude vaheline sõltuvus, siis saame hea lineaarse sõltuvuse (joon. 2.16.).



Joonis 2.16. NaHCO<sub>3</sub> lahusest eraldunud CO<sub>2</sub> hulgast põhjustatud rõhu muutuste mõõdetud ja arvutatud suurused argooni keskkonnas

Kuid jooniselt on näha, et eksperimentaalselt määratud rõhk on väiksem arvutatud rõhkudest, mis peaksid tekkima antud hulgast karbonaatioonidest moodustunud CO<sub>2</sub> lendumisest. Mõõdetud ja arvutatud rõhkude suhe ei sõltunud lahuse kontsentratsioonist ja keskmiseks väärtuseks tuli  $0,867 \pm 0,045$ . See väärtus on veidi väiksem õhus saadud väärtusest (0,899), kuid erinevus vaid 3,5%. Seega ei ole eksperimentaalselt mõõdetud ja teoreetiliselt arvutatud rõhu väärtuste suhe sõltuv gaasifaasi koostisest antud kontsentratsiooni vahemikus manomeetrilisel meetodil mõõdetuna.

### 2.2.6. CO<sub>2</sub> eraldumise võrdlemine

Eespool toodud andmete (tabelid 2.1, 2.3, 2.4, 2.5) alusel on koostatud tabel 0,1 M NaHCO<sub>3</sub> lahuse kohta, et paremini võrrelda CO<sub>2</sub> eraldumisest tingitud rõhu muutust ja tasakaalu saabumiseks kulunud aega (tabel 2.6)

Tabel 2.6. 0,1 M NaHCO<sub>3</sub> lahusele HCl lisamisel saadud tasakaalu saabumise aeg ja rõhu kasvamise kiiruskonstandid erinevates gaasikeskkondades.

Gaas	Rõhu kasvu kiiruskonstant K, (R <sup>2</sup> )	Aeg tasakaalu saavutamiseni, min
õhk	4,3247 (0,9583)	16,2
He	2,2271 (0,9674)	21,0
N <sub>2</sub>	2,2016 (0,9676)	19,5
Ar	2,6368 (0,9459)	19,3

Tabelis 2.6 toodud andmetest on näha, et karbonaatse tasakaalu saabumiseks vajalik ajavahemik on pöördvõrdeline rõhu kasvamise kiiruskonstandiga. Mida kiiremini rõhk kasvab, seda kiiremini tasakaal ka saabub. Samas on näha, et tasakaalu saabumiseks vajalik ajavahemik on puhaste gaaside korral gaasifaasis pikem kui õhu keskkonnas. Samas on näha ka korrapära ajavahemiku pikkuse ja gaasi molekulmassi (aatommassi) suuruse vahel. Raskemate gaasiosakeste korral on tasakaalu saabumiseks vajalik lühem ajavahemik.

Analoogselt on ühte tabelisse koondatud ka 0,2M NaHCO<sub>3</sub> kohta saadud andmed (tabel 2.7).

Tabel 2.7. 0,2 M NaHCO<sub>3</sub> lahusele HCl lisamisel saadud tasakaalu saabumise aeg ja rõhu kasvamise kiiruskonstandid erinevates gaasikeskkondades

Gaas	Rõhu kasvu kiiruskonstant K, (R <sup>2</sup> )	Aeg tasakaalu saavutamiseni (min)
õhk	9,8906 (0,9645)	16,4
He	9,6654 (0,9754)	22,6
N <sub>2</sub>	9,0366 (0,9632)	18,6
Ar	8,9966 (0,9399)	18,6

0,2M NaHCO<sub>3</sub> lahuse kasutamisel olid saadud tulemused analoogsed 0,1M lahuse tulemustega. Puhaste gaaside korral oli tasakaalu saabumiseks aeg pikem kui õhu

keskkonnas. Samuti oli tasakaalu saabumise ajavahemik pikem väiksema molekulmassiga gaasi (He) korral võrreldes suurema molekulmassiga gaasiga (Ar). Kontsentreerituma lahuse (0,2M) olid kiirus konstandid suuremad kui lahjema lahuse korral, kuid kontsentreerituma lahuse korral oli väiksem kiiruskonstant Ar korral vaid 10% väiksem kui vastav suurus õhu korra, 0,1M lahuse puhul oli kiiruskonstandi väärtuste erinevus palju suurem: Ar jaoks oli see ca 40% väiksem kui õhu korral.

Konstantse rõhu saavutamiseks kulunud ajavahemikud olid kontsentreerituma lahuse korral ainult kuni 1 minuti (5-6%) võrra pikemad, kuid see jääb juba katse vigade suurusjärku.

Seega oli väiksema karbonaatioonide kontsentratsiooniga (0,1M) lahuse puhul rõhu kasvamise kiiruskonstandid õhu ja teiste gaaside korral erinevad, kuid kontsentreerituma lahuse (0,2M) korral oli erinevus vaid 10%.

## Kokkuvõte

Käesoleva uurimistöö eesmärgiks oli uurida manomeetrilise mõõtesüsteemi kasutamist süsinikdioksiidi emissiooni uurimiseks naatriumkarbonaadi vesilahustest nende lahuste pH alandamise tagajärjel. Katsete jaoks kasutati erinevaid gaase ning lahuste valmistamiseks kasutati keemiliselt puhtaid sooli  $\text{NaHCO}_3$  ja  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Enne katset toimus  $\text{CO}_2$  määramine tiitrimise abil vastavalt analüütilise keemia juhendile. Katsete alguses määrati alglahuste pH ja selle mõõtmiseks kasutati Sension™ Portable pH-meetrit. Peale happe lisamist muutub karbonaatide tasakaal lahuses ja karbonaatioonid muunduvad lahustunud  $\text{CO}_2$ -ks. Osa tekkinud süsinikdioksiidist lendub lahusest gaasifaasi, mille tulemusena suletud nõus rõhk kasvab ja rõhu suurenemine mõõdeti manomeetrilise OxiTop süsteemiga. Paralleelselt õhus tehtud mõõtmistele, uuriti gaasilise süsinikdioksiidi emissiooni ka erinevate gaasifaaside korral, mis on tasakaalus karbonaadilahusega. Gaasifaasi muutmiseks oli kasutatud järgmised gaasid (He, Ar ja  $\text{N}_2$ ).

Antud katsete tulemusel oli karbonaatide tasakaalu saabumiseks keskmiselt vajalik ajavahemik  $\text{NaHCO}_3$  lahuste kasutamisel õhukeskkonnas 16,7 minutit, heeliumi keskkonnas 21 minutit, lämmastiku keskkonnas 19,5 minutit, argooni keskkonnas 19,3 minutit. Kiiruskonstantide välja arvutamine näitas, et karbonaatse tasakaalu saabumiseks vajalik ajavahemik on pöördvõrdeline rõhu kasvamise kiiruskonstandiga. Mida kiiremini rõhk kasvab, seda kiiremini tasakaal ka saabub.

Et hinnata mõõtesüsteemi sobivust, siis paralleelset eksperimentaalselt mõõdetud rõhu suurustele arvutati välja ka teoreetiline suhteline rõhk, mis vastaks antud karbonaatiooni kontsentratsiooniga lahustest lendunud  $\text{CO}_2$  poolt tekitatud rõhule. Arvutuste aluseks võeti kirjanduses toodud Henry konstandi (näitab gaasi jaotumist vedela ja gaasi faasi vahel) temperatuuri sõltuvus, kust arvutati konstandi suurus  $20^\circ\text{C}$  jaoks 1.0632. Mõõdetud ja arvutatud rõhkude suuruste võrdlemine näitas, et manomeetriliselt mõõdetud rõhk moodustas teoreetilisest suuruset 0,9 (90%) ja suhe ei sõltunud gaasikeskkondade koostisest. Samas võib ka teoreetiline rõhu suurus olla ebatäpne, sest kasutati sama Henry konstandi väärtust, kuigi süsteemis rõhk kasvas.

## Summary

The using of the manometric system was examined to measure the carbon dioxide emission from the carbonate solutions during this study. The chemically pure reagents  $\text{NaHCO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  and different gases ( $\text{N}_2$ , Ar, He) were used for the experiments. The pH of the solution was measured before experiment using Sension™ Portable pH meter. The carbonate equilibrium changed after addition of the hydrochloric acid and dissolved  $\text{HCO}_3^-$  ions dissociated to  $\text{OH}^-$  and  $\text{CO}_2$ . Emission of carbon dioxide that exceeded the equilibrium value of solubility started and the growth of pressure in the closed reactor was measured using manometric OxiTop system.

In the parallel experiments the emission of carbon dioxide under different headspace gases was studied. Helium, Argon or Nitrogen was used to compare with air.

The equilibrium between gaseous  $\text{CO}_2$  and dissolved  $\text{CO}_2$  was archived during 16.7 minutes in average using air in the headspace. When  $\text{NaHCO}_3$  solution was equilibrated with Helium the  $\text{CO}_2$  equilibrium was archived during 21 minutes. For the Nitrogen and Argon the average values of time needed to achieve the  $\text{CO}_2$  equilibrium were 19.5 and 19.3 minutes, respectively. The calculated rate constants of the pressure growth showed that the time needed to achieve the carbonate dioxide equilibrium was inversely proportional to the rate constant. The equilibrium reaching was faster in case of faster growth of pressure.

To evaluate the experimentally measured values of pressure the theoretical pressure due to emitted  $\text{CO}_2$  was calculated using Henry Law constant. For the calculations the value of Henry's constant 1.0632 was calculated for  $\text{CO}_2$  at  $20^\circ\text{C}$ . The maximal values of the experimentally measured pressure due to the emission of gaseous  $\text{CO}_2$  were compared with the theoretically calculated values of pressure for each headspace gas. The comparison showed that theoretically calculated values of pressure were ca 10% higher than experimentally measured ones. The ratio of experimental and calculated values had no relationship with the headspace gas. The difference between measured and calculated values can be connected with the

increased solubility of CO<sub>2</sub> due to the growth of pressure and therefore the Henry's constant had decreased value.

## Kasutatud kirjandus

1. Хомченко, И.Г., Трифонов, А.В., Разуваев, Б.Н. Современный аквариум и химия, Новая волна, Москва, 1997.
2. Manahan, S. E. Environmental chemistry, Lewis Publishers, 6-th edition, 1994, pp 50-64.
3. Маккавеев П.Н., Якушев Е.В. О роли высоких и низких широт океана в глобальном обмене углекислым газом., (<http://www.fadr.msu.ru/mmc/polvar/polvar.html>, 12-05-2006)
4. Латыпова В.З. Факторы формирования кислотно-основных свойств природной среды, Соросовский образовательный журнал № 7, 2000, стр 47-52.
5. Stumm W., Morgan J.J. Aquatic chemistry- Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, A Wiley- interface publication Hohn Willey@Sons, 3- edition, 1995, pp 149-203.
6. Fang C., Moncrieff J.B. A model for soil CO<sub>2</sub> production and transport 1: model development, Agricultural and Forest Meteorology 95,1999, pp 225-236.
7. Сафонов М.С., Лисичкин Г.В. Можно ли уменьшить концентрацию углекислого газа в атмосфере, Соросовский образовательный журнал 7, 2001, стр 40-46
8. Siigur U., Ora E. Ühendlabori raamat, Tartu, 2002.
9. Рябина А. О чем говорит анализ крови А.В.К Санкт-Петербург, 2002, стр 84-85.
10. Davis M.L., Masten S.J. Principles of environmental engineering and Science, international edition, 2004.
11. O'Neill P. Environmental chemistry, Chapman @ Hall, 2-edition, 1993, pp 66-71.
12. Portelje R., Lijklema L. Carbon dioxide fluxes across air-water interface and its impact on carbon availability, Limnol. Oceanogr nr 40, 1995, pp 690-699.
13. .Borges A.V, Vanderborgh J.-P., Schiettegatte L.-S., Gazeau F., Ferron-Smith S., Delille B., Frankignoulle M., Variability of the Gas Transfer Velocity of CO<sub>2</sub> in a Macrotidal Estuary (the Scheldt), Estuaries vol. 27 nr 4, 2004, pp-593-603.

14. Regnier P., Vanderborght J. P., O’Kane J. P., Steefel C. I. Carbon dioxide transfer across the interface, 2000.  
([http://www.geo.uu.nl/Research/Geochemistry/kb/Knowledgebook/CO2\\_transfer.pdf](http://www.geo.uu.nl/Research/Geochemistry/kb/Knowledgebook/CO2_transfer.pdf), 13.05.2006).
15. Duggan J.W. Is Henry’s Law Constant?, Journal of SMET Education 3/3@4, 2002, pp 31-35
16. Butler J.N., Cogley D.R. Ionic equilibrium – solubility and pH calculations, John Wiley@ Sons,1998, pp157-201.
17. Segal B.G. Chemistry - experiment and theory, JohnWiley@Sons, 1989, pp 327, 363-369.
18. Andersen B.C. Understanding carbonate equilibria by measuring alkalinity in experimental and natural systems, journal of Geoscience Education, v 50, nr 4 , 2002, pp 389-403.
19. Sisler H.H., Dresdner R.D, Mooney W.T. Chemistry a systematic approach, Oxford university press, 1980, pp 385, 461-466.
20. Vanloon G.W., Duffy S.J. Environmental chemistry-a global perspective, Oxford university press, 2000, pp 66-71, 226-229.
21. Essington M.E. Soil and Water chemistry, CRC Press, 2004
22. Atkins P., Joker L. Chemical principles, Freeman and Company Nee York, 2001.
23. Encyclopædia Britannica 2006 Ultimate Reference Suite DVD, 3 May 2006.
24. Whitte K.W., Gailey K.D., Davis R.E. General Chemistry, Fort Worth [etc.] : Saunders, 1992.
25. .Garrels R.M., Christ C.L. Solution, Minerals and Equilibria, Harpers @ Row, New York, 1965.
26. Weiss R.F., Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas, marine chemistry, nr 2, 1974, pp 203-215.
27. Некрасов Б.В. Учебник общей химии, Москва, Химия, 4 издание, 1981, стр 292-295.
28. Бокрие О.Ж., Химия окружающей среды, Москва, Химия, 1982, стр 317-321.
29. Shakhashiri, Chemistry of the Week – Carbon dioxide, (<http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/CO2/CO2.html> 12.05.2006)

30. Громогласов А.А., Копылов А.С., Пильщиков А.П. Водоподготовка: процессы и аппараты, Москва, Энергоатомиздат, 1990, стр 14-16.
31. Follows M.J., Ito T., Dutkiewicz S. Solving the Carbonate System in Ocean Biogeochemistry Models , Preprint submitted to Elsevier Science 28 sept 2004.
32. Chang R. Chemistry, McGraw-Hill, INC, 4-edition, 1991.
33. Russel J.B. General Chemistry, McGraw-Hill INC, 2-edition, 1992.
34. Holtzclaw H.F., Robinson W.R., Nebergall W.H. General Chemistry, D.C. Heath and Company, 7-edition, 1987
35. Fetter C.W. Applied hydrogeology, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1994
36. Snoeyink V.L., Jenkins D. Water chemistry, John Wiley & Sons, 1980, pp 156-89
37. Carroll J.J., Mather A.E. The system Carbon Dioxide-Water and the Krichevsky-Kasarnovsky Equation, Journal of Solution Chemistry , vol21, nr 7, 1992, pp 607-621
38. Mook, W.G., Vries, J.J.d. CHEMISTRY OF CARBONIC ACID EQUILIBRIA IN WATER. In Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle . Principles and Application ([www.iaea.org/programmes/ripc/ih/volumes/vol\\_one/cht\\_i\\_09.pdf](http://www.iaea.org/programmes/ripc/ih/volumes/vol_one/cht_i_09.pdf), 14.05.2006)
39. Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии – количественный анализ, Москва Химия, 5-издание, 1982, стр 215 – 224.
40. Platen, H., Wirtz, A., (1999) Measurement of respiration activity of soils using the OxiTop® Control measuring system. Basic principles and process characteristic quantities. Matrix: Soils and solids. *Applications of analysis no. 1*, 1<sup>st</sup> edition: July 1999.