

УДК 550.4: 541.183

ВПЛИВ БАРБОТАЖУ “ПАСИВНИХ” ГАЗІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ВОДИ І ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ХЛОРИДУ НАТРІЮ

С. В. КУШНІР, М. В. КОСТЬ, О. Р. СЕНІВ

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів

Експериментально виявлено, що під час барботажу “пасивних” газів через водні розчини NaCl вимиваються не тільки розчинні CO₂ і O₂, але й безперервно генерує нова поверхня поділу газ–розчин, інтерфейс якої має чітко виражений кислотний характер. Тому під час розриву бульбашок газу на поверхні утворюються кислі аерозолі і виникає особливий барботажний хімічний ефект (БХЕ), коли рН самого розчину незалежно зростає (лужний БХЕ), або зменшується (кислотний БХЕ). Вид БХЕ визначають тип аерозолу (тонко- або грубодисперсний) і швидкість винесення його зі системи. В дистильованій воді БХЕ не спостерігають. Причиною кислотності інтерфейсу в бульбашках газу можуть бути структурні зміни в самій воді.

Ключові слова: вода, розчини солей, барботаж газів, інтерфейс поверхні, хімічні ефекти.

Проходження бульбашок “пасивних” газів через водні розчини (барботаж) – поширене у природі і технологічних процесах явище. Проте його характер вивчений ще недостатньо. Встановлено, що бульбашки газів у розчинах завжди заряджені негативно, але утворені ними аерозолі несуть позитивний заряд, який зростає зі збільшенням кількості бульбашок [1–4]. А під час формування морських аерозолів відбувається незрозуміла диференціація іонів, внаслідок якої аерозоль збагачується іонами K⁺, Sr²⁺, Br⁻, PO₄³⁻ [5, 6].

Однак дослідники аерозолів не звертали уваги на переміни в самих розчинах, априорі вважаючи, що вони незначні і проявляються в інтенсифікації випаровування води та зміні складу розчинених газів. Але очевидно, що барботаж не тільки пришвидшує перемішування розчинів, але й формує величезні площі нової поверхні поділу газ–вода (interface), де вода має відмінні від об’ємної фази структуру та хімічний склад. Це пов’язано із впливом подвійного електричного шару (ПЕШ), який завжди виникає на цій межі [7]. Під час барботажу частина цього інтерфейсу із бульбашок переходить в аерозоль, а решта ніби “розчиняється” в об’ємному розчині і може поступово змінювати його фізико-хімічні властивості. Враховуючи залежність властивостей води від її структури [8], можна припустити, що найвідчутніше змінюватимуться рН і Eh початково нейтральних (рН ~ 7) розчинів.

Нижче досліджено вплив барботажу азоту, аргону і очищеного від CO₂ повітря на рН–Eh-характеристики дистильованої води і водних розчинів NaCl.

Матеріали та методика. Вивчали дистильовану воду та водні розчини NaCl з концентраціями 0,1–0,3–0,5 М. Для барботажу використовували азот, аргон або очищене повітря без CO₂. Вимірювали рН–Eh-характеристики розчинів йонімом I-160 М зі стандартними електродами (скляний, каломельний і кульковий платиновий). Швидкість подачі газів (20...140 см³/min) регулювали реометром від

плазмотрона Perkin Elmer ICP 600. Температуру $20 \pm 1^\circ\text{C}$ підтримували за допомогою водяного термостата MLW УН.

Оскільки результати барботажу можуть залежати від режиму пропускання газів, то окремо досліджували барботааж на скляних фільтрах (подавання газу знизу), газовому (подавання згори) та використовуючи одиночну капілярну трубку.

Застосовували великі ($50 \dots 60 \text{ cm}^3$) скляні фільтри № 1, № 2 і № 4 різної пористості: $100 \dots 120$; $40 \dots 50$ і $10 \text{ }\mu\text{m}$ відповідно [9]. Проби рідини (35 cm^3) заливали на них, де газ надходив знизу вгору. Діаметри його бульбашок на поверхні за візуальними оцінками на цих фільтрах такі: $4 \dots 5$; $2 \dots 3$ і $< 1 \text{ mm}$. Маленькі бульбашки на фільтрі № 4 так і не впливали на поверхню, а, торкаючись її, ніби “вибухали” (результат високого внутрішнього тиску), утворюючи густий туман із дрібних краплинок, які досить швидко осідали назад у воду (“аерозольний дощ”). Очевидно, що на фільтрі № 1, де формувався набагато “тонший” аерозоль, таке осідання повинно бути суттєво меншим.

Досліди виконували в динамічному режимі у відкритому повітрі без зупинки подавання газу під час замірів рН і Eh (за допомогою перемикача їх замірювали практично синхронно), через що неможливе повне вимивання розчиненого у воді кисню. Тут з часом виникає динамічна рівновага з майже постійним вмістом O_2 у розчині (результат циркуляції газів над розчином). Орієнтовно розрахували можливий вміст (mol/l) розчинених у воді важливих газів у лабораторних умовах (за насичення): $29 \cdot 10^{-5} \text{ O}_2$; $1,16 \cdot 10^{-5} \text{ CO}_2$. Отже, вплив кисню на Eh має бути набагато сильнішим, ніж CO_2 на рН.

Результати та їх обговорення. Барботааж на скляних фільтрах. Досліди з $0,1 \text{ M NaCl}$ на різних фільтрах виявили (рис. 1), що в усіх випадках зберігаються високі значення Eh, які свідчать про значні концентрації кисню у розчинах. Значення Eh тут визначають електрохімічні параметри редокс-системи $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, яку описує рівняння напівреакції $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Окисно-відновний потенціал цієї рН-залежної системи $Eh = E^\circ - 0,059 \text{ pH}$, де $E^\circ = 1,229 \text{ V}$ [10].

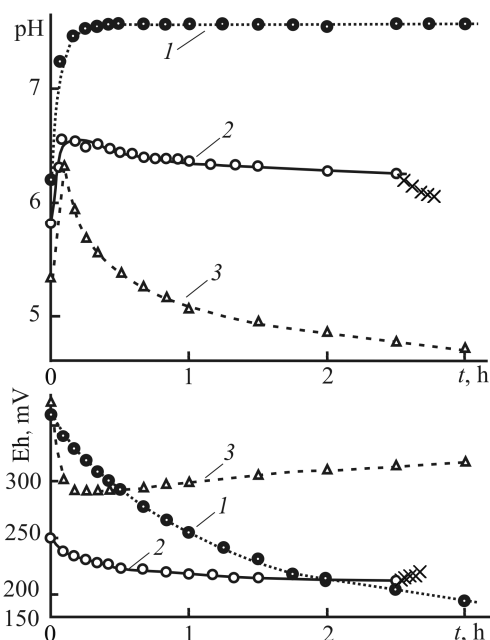


Рис. 1. Зміни рН–Eh-характеристик розчину $0,1 \text{ M NaCl}$ під час барботажу азоту ($80 \text{ cm}^3/\text{min}$) на різних скляних фільтрах: 1 – № 1; 2 – № 2; 3 – № 4. Для досліду 2 хрестиками показано самочинні зміни після зупинки барботажу (релаксації).

Fig. 1. Alterations of pH–Eh-characteristics of the 0.1 M NaCl solution under nitrogen barbotaging ($80 \text{ cm}^3/\text{min}$) using different glass filters: 1 – № 1; 2 – № 2; 3 – № 4. For experiment 2 spontaneous alterations after stopping the barbotage (relaxation) are shown by crosses.

Отже, за постійних концентрацій O_2 у системі зі збільшенням рН на одиницю Eh має зменшуватися на 59 mV (коефіцієнт $K = \Delta Eh/\Delta \text{pH} = 59$). За цією залежністю можна визначати в динамічних досліджах етапи, коли досягається електрохімічна рівновага. Зміна рН може викликати й вимивання CO_2 . Коли вплив CO_2 суттєвий, то ΔpH збільшується, а $K < 59$.

Результати барботажу на різних скляних фільтрах (рис. 1) суттєво відмінні. Але в кожному можна виділити три окремі етапи. Перші 10 min – стрімко зростає рН і зменшується Eh, що загалом відповідає вимогам рівноважності електрохімічної системи. Визначено показники рН та Eh цього етапу для різних фільтрів (див. таблицю). В жодному із дослідів значення K не досягає 59, що свідчить про відсутність тут електрохімічної рівноваги.

Основний період барботажу, коли Eh продовжує зменшуватися (із сповільненням), а рН майже не змінюється (крива 1) або також знижується (криві 2 і 3). Це означає, що в усіх дослідах кисень вже не впливає на рН, що засвідчує появу в системі окремого процесу генерації іонів H^+ – формування нової поверхні газ–вода з кислотними властивостями, що спричиняє утворення кислотного аерозолу. Зі зменшенням розміру бульбашок у ряду 1–2–3 збільшуються розміри краплинок аерозолу і знижується частка тонкодисперсної його частини, яку може виносити газовий потік. У результаті зростає частка аерозолу, який поглинають розчини, що підвищує їх кислотність. Можливість таких процесів підтверджує праця [11], де комп’ютерним моделюванням довели, що поверхня води за звичайних умов може бути тільки кислою.

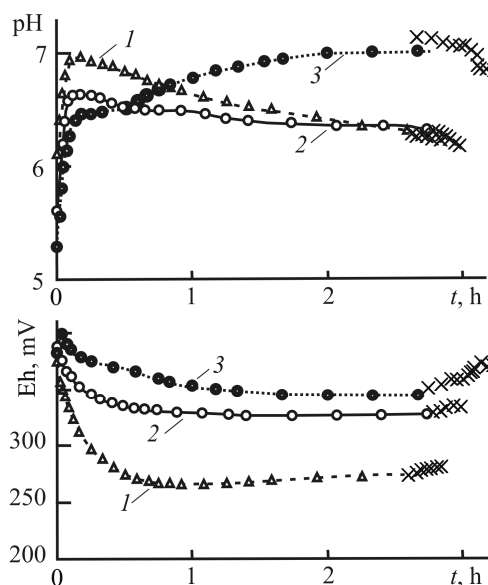
Зміни рН і Eh 0,1 М розчину NaCl під час барботажу азоту ($80 \text{ cm}^3/\text{min}$) на скляних фільтрах (перший етап)

Номер фільтра	ΔpH	ΔEh , mV	K
№ 1	(+) 0,32	(–) 30	95
№ 2	(+) 0,73	(–) 16	22
№ 4	(+) 0,88	(–) 9	10

Релаксаційні процеси після барботажу для фільтра № 2 ілюструє рис. 1. Основним тут є, очевидно, осідання кислого аерозолу, через що зменшується рН і збільшується Eh.

Рис. 2. Зміни рН–Eh-характеристик 0,5 М NaCl під час барботажу ($75 \text{ cm}^3/\text{min}$) азоту (1), повітря (2) та повітря за наявності ватного екрана (3) (фільтр № 1). Лінії релаксації в досліді (3) починаються з точок кінця барботажу, який тривав 3 h 20 min.

Fig. 2. Alterations of pH–Eh-characteristics of the of 0.5 M NaCl under barbotaging ($75 \text{ cm}^3/\text{min}$) of nitrogen (1), air (2) and air if there is a wadded screen (3) (filter № 1). Lines of relaxation in the experiment (3) begin with points of the barbotage stop which continued for 3 h 20 min.



На рис. 2 наведені результати додаткових дослідів на фільтрі № 1 у 0,5 М розчині NaCl, який за солоністю відповідає морській воді. Барботажи криві для азоту і чистого (без CO_2) повітря мають однаковий вигляд і засвідчують, що в обох випадках кисень вимивається із розчинів. Цей дивний на перший по-

гляд результат підтверджує, що барботаж зменшує розчинність O_2 , а це можливо лише за значних структурних змін у воді.

У повторному досліді з повітрям, щоб посилити появу аерозолу, використали ватний екран – шар гігроскопічної вати, яким нещільно прикрили фільтр зверху. Результат (рис. 2, криві 3) підтвердив наші очікування: крива рН уже не опускається, а піднімається і легко досягає значення $pH > 7$. При цьому характер кривих Еh практично не змінився. Вплив екрана на криві релаксації впродовж 20 min непомітний. Тому припускали, що основним шляхом повернення кислого аерозолу в розчин є не “дощ”, а стікання конденсату зі стінок фільтра та надводної поверхні електродів. Це пояснює різкі вигини релаксаційних кривих 3 з початком стікання конденсату із ватного екрана.

Барботаж із газовим фільтром. Використовували газовий фільтр ДГ-20 (PS 1) діаметром 2 см із фільтрувальною пластиною з пористістю 100...120 μm . На цьому фільтрі газ протікає крізь пластину зверху вниз, викликаючи під ним скупчення бульбашок з властивістю газової піни. В таких умовах різко зростає час перебування бульбашок у розчині. Для дослідів використовували аргон та 0,3 М NaCl, який має найменший поверхневий натяг у ряду розчинів NaCl [12] (це полегшує утворення аерозолу).

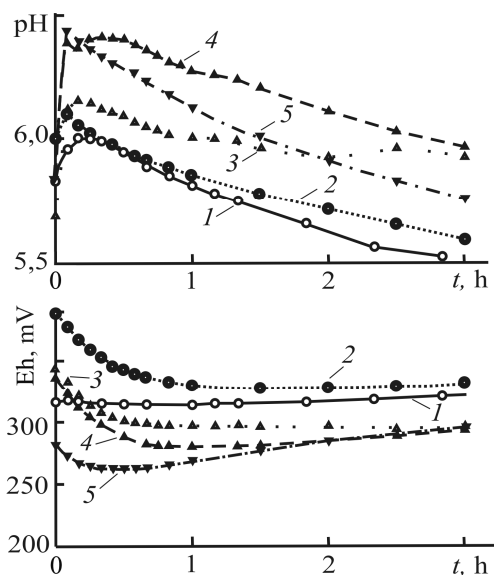


Рис. 3. Вплив швидкості подачі аргону на 0,3 М NaCl під час барботажу на газовому фільтрі (пінний режим). Швидкості газу (cm^3/min): 1 – 20, 2 – 40, 3 – 80, 4 – 120 і 5 – 140.

Fig. 3. Influence of the argon supply rate on 0.3 M NaCl solution under barbotaging using gas filter (foamy regime). Gas rates (cm^3/min): 1 – 20, 2 – 40, 3 – 80, 4 – 120 and 5 – 140.

Барботаж через капілярну трубку. Максимально обмежити злипання бульбашок на поверхні розчинів можна лише, застосовуючи окрему капілярну трубку. В наших експериментах це була трубка діаметром 0,9 mm, яка забезпечувала появу бульбашок діаметром 5...6 mm. Щоб посилити винесення аерозолу,

Виявили (рис. 3), що початковий вміст O_2 в робочому розчині суттєво змінювався, але це не міняло загальної картини впливу швидкості газу на показники рН і Еh після барботажу. Час досягнення максимального значення рН на першому етапі скоротився від 10 до 5 min. На другому рН для різних швидкостей подачі газу зменшується ($v, cm^3/min$), що вказує на послідовне збільшення кислотності. При цьому кислотність в окремих дослідіх знижується з підвищенням швидкості газу та збільшенням кількості винесеного аерозолу потоком аргону. Але ці втрати аерозолу невеликі; основна маса кислотного інтерфейсу газових бульбашок із піни все таки встигає перейти у розчин, сильно підкислюючи його.

На графіку змін Еh (рис. 3) чітко проявляється вплив циркуляції газів над розчином, коли в кожному досліді значення Еh (і вміст O_2 у розчині) з часом стабілізуються на конкретному значенні. Цьому сприяло розміщення газового фільтра і блока електродів у протилежних частинах досліджуваної системи.

застосовували різні швидкості пропускання азоту. Досліджували дистильовану воду і 0,5 М NaCl (рис. 4).

Окремі проби води (криві 1–3) за близьких значень рН дуже відрізняються за показником Eh. Це викликано суттєвими коливаннями температури, які не вплинули на характер змін рН і Eh в усіх експериментах з водою. Упродовж перших 10 min рН зростає, а далі залишається майже незмінним на рівні 6,5...6,6 до кінця досліду. Подібно зменшується і Eh, тільки тут стабілізація залежить від початкового його значення. Отже, в дистильованій воді під час барботажу вимиваються тільки O₂ і CO₂; другий етап барботажу тут відсутній. У 0,5 М NaCl (криві 4) є і перший, і другий етапи, причому рН тут не припиняє зростати навіть у лужному середовищі.

Щоб перевірити вплив механічного перемішування на рН–Eh-характеристики розчину, досліджували 0,1 М NaCl із використанням магнетної мішалки (криві 5). Виявили, що результати звичайного механічного і пневматичного (газом) перемішування зовсім різні. Механічне повільно розігріває розчин, через що зменшується розчинність кисню.

ВИСНОВКИ

Основним результатом барботажу “пасивних” газів через водні розчини NaCl є значні зміни показника рН, який слабо залежить від Eh і може як зростати, так і знижуватися. Причиною цих коливань є інтенсивне продукування в бульбашках нової приповерхневої кислотної фази, з якої формується позитивно заряджений кислотний аерозоль. Якщо він видаляється зі системи інтенсивним потоком газу, то залишковий розчин поступово підлужнюється. Якщо ж основна маса аерозолю повертається назад у розчин (осадження, конденсація), то розчин підкислюється. Конкретні причини змін рН не встановлені, але можна говорити про існування барботажного хімічного ефекту (БХЕ), який може реалізовуватися у двох видах – лужному і кислотному. Перший виникає під час сильного, а другий – слабого винесення кислотного аерозолю із барботажною системою. На результати суттєво впливає характер барботажу: у пінному режимі і під час пневматичного диспергування розчинів через відсутність тонкодисперсного аерозолю зникає лужний вид БХЕ. Виникнення БХЕ тісно пов’язане з будовою і властивостями міжфазної приповерхневої зони (інтерфейс) системи газ–розчин. Тому в дистильованій воді БХЕ неможливий, а слабкі його прояви в деяких випадках зумовлені домішками йоногенних речовин, які потрапляють у воду під час експерименту і створюють достатньо потужний ПЕШ.

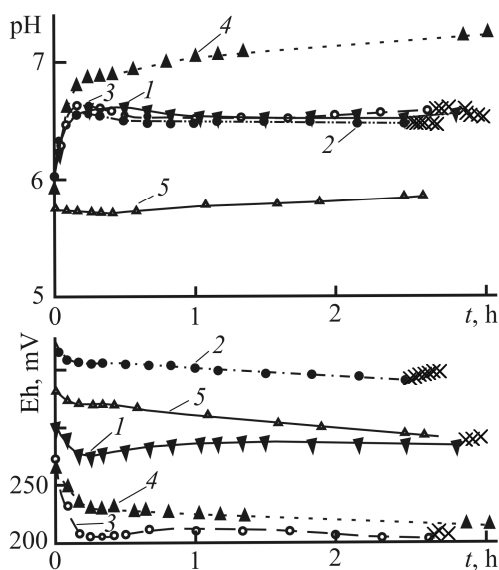


Рис. 4. Вплив швидкості подачі азоту (cm^3/min) через капілярну трубку діаметром 0,9 mm на дистильовану воду (1 – 20; 2 – 40; 3 – 75) та 0,5 М NaCl (4 – 75). Криві 5 – результати механічного перемішування 0,1 М NaCl магнетною мішалкою (~200 revolutions per min).

Fig. 4. Influence of the rate of nitrogen supply through capillary tube with a diameter of 0.9 mm into distilled water (1 – 20; 2 – 40; 3 – 75 cm^3/min) and 0.5 M NaCl (4 – 75 cm^3/min). Curves 5 – results of mechanical mixing of 0.1 M NaCl by a magnetic mixer (~200 revolutions per min).

У природних умовах у бурунах морських хвиль має реалізуватися лужний БХЕ, який спричиняє утворення кислотного аерозолу і підвищення рН морської води. На наш погляд, цей процес відіграє важливу роль у підтримці лужного (рН ~ 8) характеру морських вод упродовж мільйонів років, незважаючи на поглинання ними величезних мас кислотних речовин із вулканічних газів. Тепер стає зрозумілішим, чому морські аерозолі, як правило, мають позитивний заряд, який зменшується з висотою, а поверхня морської води заряджена негативно [1, 2], що може бути результатом розділення іонів H^+ і OH^- самої води внаслідок БХЕ.

РЕЗЮМЕ. Экспериментально обнаружено, что при барботаже “пассивных” газов через водные растворы NaCl вымываются не только растворимые CO_2 и O_2 , но и постоянно генерирует новая поверхность раздела газ–раствор, интерфейс которой имеет четко выраженный кислотный характер. Поэтому при разрыве пузырьков газа на поверхности образуются кислые аэрозоли и возникает особый барботажный химический эффект (БХЭ), когда рН самого раствора самостоятельно растет (щелочной БХЭ), или уменьшается (кислотный БХЭ). Вид БХЭ определяется типом аэрозоля (тонко- или грубодисперсный) и скоростью выноса его из системы. В дистиллированной воде барботажного химического эффекта не выявлено. Причиной кислотности интерфейса в пузырьках газа могут быть структурные изменения в самой воде.

SUMMARY. It was experimentally found that during barbotage of passive gases through aqueous solutions of NaCl not only the soluble CO_2 and O_2 are washed away, but also a new surface section of gas–solution interface which has a pronounced acidic character is constantly generating. Therefore, under the rupture of gas bubbles formed on the surface of acid aerosols there is a particular bubbling chemical effect (BCE), when the pH of the solution itself is growing (alkaline BCE) or decreasing (acid BCE). A view of BCE is determined by the aerosol type (fine or coarse-dispersive) and the speed of its removal from the system. In distilled water clear bubbling chemical effect was not revealed. The cause of the acidity of the interface in the gas bubbles can be structural changes in the water.

1. Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы). – М.: Мир, 1972. – 398 с.
2. Blanchard D. C. The electrification of the atmosphere by particles from bubbles in the sea // Progr. Oceanogr. – 1963. – 1. – P. 71–202.
3. Chaplin M. Theory VS Experiment: What is the Surface Charge of Water? // Water. – 2009. – № 1. – P. 1–28.
4. Кластерная структура стабильных нанопузырьков растворенного газа в глубоко очищенной воде / Н. Ф. Бункин, Н. В. Суязов, А. В. Шкирин // Журн. экспер. и теорет. физики. – 2009. – 135, Вып. 5. – С. 917–937.
5. Ion Separation in Bursting Air Bubbles: an Explanation for the Irregular Ion Ratios in Atmospheric Precipitations / M. R. Bloch, D. Kaplan, V. Kertes, J. Schnerb // Nature. – 1966. – 209. – P. 802–803.
6. Charge separation from the Bursting of Bubbles on Water / J. Bhattachazyya, J. T. Maze, G. E. Ezwiny, M. F. Jarrold, F. Martin // J. Phys. Chem. A. – 2011. – 115. – P. 5723–5728.
7. Антонченко В. Я., Давыдов А. С., Ильин В. В. Основы физики воды. – К.: Наук. думка, 1991. – 672 с.
8. Кушнір С. Структура і властивості чистої води за різних термобаричних умов (фізико-хімічний аналіз) // Мінерал. зб. – 2012. – № 62, Вип. 2. – С. 236–245.
9. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. – К.: Изд-во АН УССР, 1962. – 659 с.
10. Антропов Л. И. Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.
11. Autoionization at the surface of neat water: is the top layer pH neutral, basic, or acidic? / R. Vacha, V. Buch, A. Milet, J. P. Devlin // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2007. – 9, № 4. – P. 4736–4747.
12. Федорова А. А., Улитин М. В. Поверхностное натяжение и адсорбция электролитов на границе раздела фаз водный раствор–газ // Журн. физ. химии. – 2007. – 84, № 7. – С. 1278–1284.

Одержано 27.05.2015