

С. В. Кушнір, Р. П. Козак, М. В. Кость

Барботажний хімічний ефект і його вплив на властивості морської води

(Представлено академіком НАН України Є. Ф. Шнюковим)

Показано, що пропускання пасивних газів викликає появу барботажного хімічного ефекту (БХЕ), який зводиться до сильних змін рН (на 1–3 одиниці), незалежних від величин Ен. Причиною цих змін є інтенсивне формування нової поверхні газ/вода, яка має кислотний характер і забезпечує утворення кислотного аерозолу з позитивним зарядом. При сильному виносі аерозолу внаслідок розділення зарядів рН розчину зростає і може досягати лужного рівня (рН ~8) — це лужний БХЕ; при слабкому виносі рН розчину зменшується і виникає кислотний БХЕ. Лужний БХЕ повинен був відігравати важливу роль у підтримці лужного характеру океанічних вод впродовж всього фанерозою.

Барботаж газів через воду і водні розчини поширений в природі та різних виробництвах. Однак природу цього простого на перший погляд явища вивчено ще недостатньо. Найкраще вивчено умови формування і властивості аерозолів, які утворюються при пропусканні повітря, тому що морські аерозолі відіграють важливу роль у формуванні атмосферних опадів на усіх континентах [1–4]. Проте зміни в самих розчинах практично не вивчалися, оскільки апіорі вважалось, що вони зводяться лише до інтенсифікації випаровування та зміни складу розчинених у воді газів.

Очевидно, що барботаж пасивних газів не тільки викликає інтенсивне перемішування розчинів, а й формує в системі величезні площі нової поверхні газ/вода. Сьогодні вже добре відомо, що прилягаюча до цієї поверхні тонка “плівка” рідкої фази (interface) має відмінну від об’ємної фази структуру та хімічний склад, що зв’язано з впливом подвійного електричного шару (ПЕШ), який завжди формується на границі газ/вода [5–8]. При барботажі частина цієї приповерхневої фази із бульбашок виділяється в аерозоль, а решта ніби “розчиняється” в об’ємі рідини і може поступово змінювати її фізико-хімічні властивості. Враховуючи залежність властивостей води від її структури [9], припустимо, що найсильніших змін зазнаватимуть рН і Ен розчинів, які в нормальних умовах мають нейтральний характер (рН ~7).

Щоб перевірити це припущення, ми провели лабораторне дослідження впливу барботажу азоту, аргону і чистого (без CO₂) повітря на рН–Ен характеристики дистильованої води і водних розчинів NaCl. Вимірювання проводили на іонометрі “И-160 М” із стандартними електродами (скляний, каломельний і кульковий платиновий). Швидкість подачі газів із балонів регулювалась реометром від плазмотрона Perkin Elmer ICP 600. Температура (20 ± 1) °С підтримувалась за допомогою водяного термостата MLW УН. Для прискорення барботажу досліди проводили на великих (50–60 см³) скляних фільтрах з різною пористістю [10]: N1 — 100–120, N2 — 40–50 і N4 — 10 мкм. Проби рідини (35 см³) заливали на фільтри, де газ проходив знизу вгору. Діаметри бульбашок газів на поверхні за візуальними оцінками становили на різних фільтрах: N1 — 4–5, N2 — 2–3 і N4 — <1 мм. При цьому маленькі бульбашки на фільтрі N4 навіть не впливали на поверхню, а торкаючись її ніби

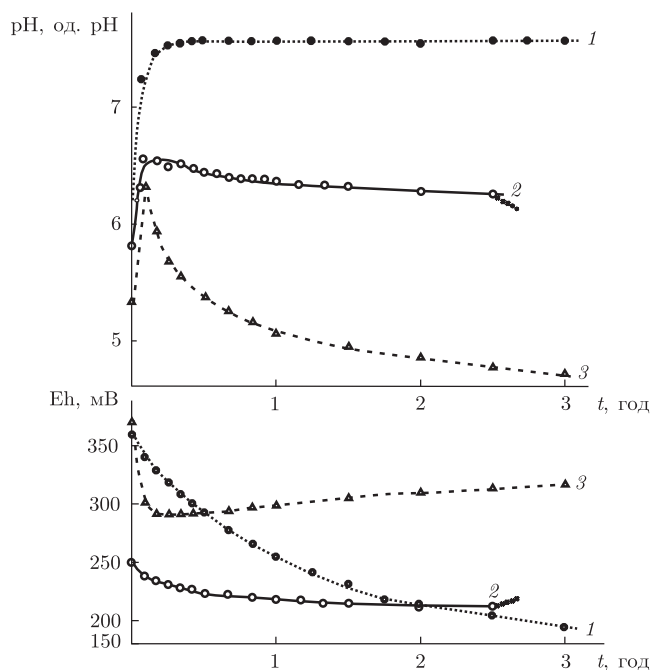


Рис. 1. Зміни рН–Еh-характеристик розчину 0,1 моль/л NaCl при барботажі азоту ($80 \text{ см}^3/\text{хв}$) на різних скляних фільтрах: 1 – N1, 2 – N2, 3 – N4.
Для дослідю 2 хрестиками показано самочинні зміни після зупинки барботажу (релаксація)

“вибухали” (результат високого внутрішнього тиску), утворюючи густий туман із дрібних краплинок, які досить швидко осідали назад у воду (“аерозольний дощ”). Очевидно, що на фільтрі N1, де утворювався набагато тонший аерозоль, таке осідання мусило бути значно меншим. Тому швидкість втрат рідини за рахунок виносу аерозолу зростала від N1 ($\sim 2 \text{ см}^3/\text{год}$) до N4 ($5\text{--}6 \text{ см}^3/\text{год}$).

Барботажні досліді вимушено проводились в динамічному режимі (без зупинки подачі газу при замірах) на відкритому повітрі. Характерною особливістю таких дослідів є те, що в них неможливе повне вимивання розчиненого у воді кисню. Тут з часом завжди встановлюється якась динамічна рівновага з майже постійним вмістом O_2 у розчині. Вплив барботажу на роботу електродів неминучий, але отримані результати все-таки повинні бути пропорційними фактичним значенням рН і Еh [11].

Результати порівняльних дослідів барботажу азоту через розчин 0,1 моль/л NaCl на різних фільтрах демонструє рис. 1. Як видно з рисунку, тут дійсно всюди зберігаються високі значення Еh, що свідчить про високу концентрацію O_2 в розчинах. Отже, в усіх замірах величину Еh будемо визначати електрохімічними параметрами редокс-системи $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, яка виражається рівнянням напівреакції:



Окисно-відновний потенціал цієї рН-залежної системи підпорядковується рівнянню:

$$E_h = E^\circ - 0,059 \text{ рН},$$

де $E^\circ = 1229 \text{ мВ}$ [12].

Отже, при близьких концентраціях O_2 у такій системі збільшення рН на одиницю повинно приводити до зменшення Еh на 59 мВ ($\Delta E_h/\Delta pH = 59$). Ця залежність дозволяє визначати в динамічних дослідах періоди, коли в системі справді досягається електрохімічна рівновага (1). При цьому слід пам'ятати, що подібні до O_2 зміни рН й Еh може викликати і вимивання розчиненого CO_2 . Проте цей процес короткочасний і може проявлятися практично лише на початковій стадії барботажу.

Рис. 1 показує, що ефекти барботажу на різних фільтрах зовсім різні. Але в кожному з них можна виділити три окремих етапи:

1. Перші 10 хв, коли стрімко зростає рН і зменшується Еh, що в цілому відповідає вимогам електрохімічної системи (1).

Визначимо важливіші параметри цього етапу для різних фільтрів: за експериментальними даними:

Номер фільтра:	N1,	N2,	N4;
ΔpH , од. рН:	(+) 0,32,	(+) 0,73,	(+) 0,88;
ΔE_h , мВ:	(-) 30,	(-) 16,	(-) 9;
$K = \Delta E_h/\Delta pH$:	95,	22,	10.

Отже, із зменшенням розмірів бульбашок при барботажі зміни рН швидко наростають, а зміни Еh зменшуються. При цьому в жодному з дослідів величина K не досягає 59, що свідчить про відсутність електрохімічної рівноваги (1). Таким чином, при зменшенні розмірів бульбашок газу швидко зростає відносна роль якогось незалежного від Еh кислотно-основного процесу.

2. Основний період барботажу, коли Еh продовжує зменшуватись, а рН практично не змінюється (крива 1) або також зменшується (див. криві 2, 3 на рис. 1).

Це означає, що в барботажних системах появився незалежний від Еh процес генерації H^+ -іонів, який в досліді 1 врівноважив зростання рН при вимиванні O_2^* , а в дослідях 2 і 3 значно перевищив впливи O_2 . На наш погляд, цим процесом може бути тільки генерація нової поверхні газ/вода з кислотними властивостями, що веде до утворення кислотного аерозолу, а при малому його виносі — до підкислення самого розчину.

3. Релаксаційні процеси після барботажу показані на рис. 1 тільки для фільтра N2. Основним є, очевидно, осідання кислого аерозолу, що веде до зменшення рН і відповідного збільшення Еh. Дифузія O_2 й CO_2 із повітря ще проявитись не може. Зате можливі якісь структурні перетворення, тому що барботаж неодмінно виводить систему далеко від стану структурної рівноваги [9]. Проте і цей процес тут себе не проявляє, так як відношення $\Delta E_h/\Delta pH \cong 64$, що близько до теоретичного значення 59.

Найближчими до природних є умови барботажу на фільтрі N1. Тому подальші дослідження проводились тільки на цьому фільтрі. З рис. 2 видно, що результати барботажу азоту і аргону через дистильовану воду практично однакові і дуже схожі на зміни в 0,1 моль/л NaCl для фільтра N2 на рис. 1, але помітно слабші. При цьому тільки крива рН для аргону виходить в лужну область, де рН зростає по лінійному закону, хоч крива Еh засвідчує появу циркуляції газів над розчином. Крива рН для азоту розташована значно нижче, що вказує на менший винос кислого аерозолу. Судячи з нахилу релаксаційних кривих, швидкість наближення до стану електрохімічної рівноваги (1) у воді дещо менша, ніж у розчині

*В результаті рН у системі стабілізувався на рівні $\sim 7,6$.

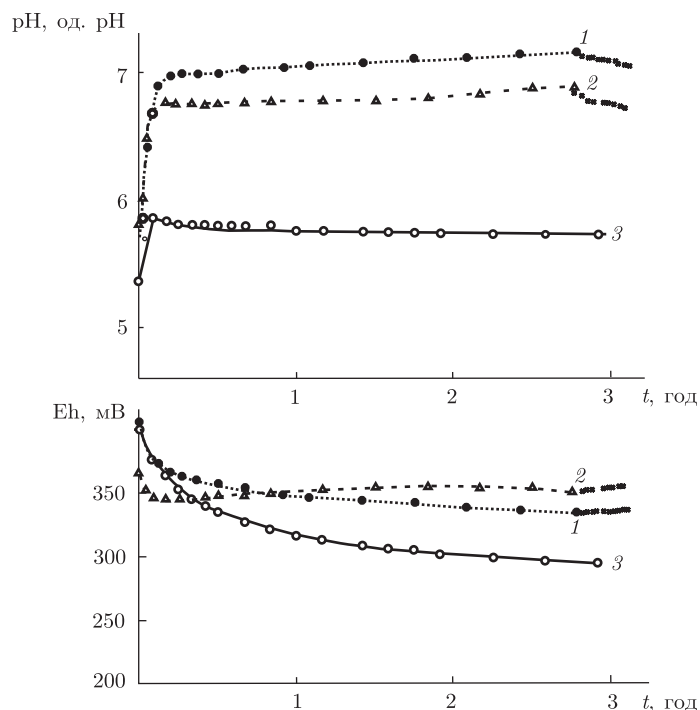


Рис. 2. Зміни рН–Еh-характеристик дистильованої води при барботажі аргону (1), азоту (2) та розчину 0,1 моль/л NaCl (3) при барботажі азоту ($50 \text{ см}^3/\text{хв}$). У дослідях 1 і 2 швидкість газів $75 \text{ см}^3/\text{хв}$. Хрестиками позначено лінії релаксації

0,1 моль/л NaCl. Криві 3 на рис. 2 характеризують вплив азоту при швидкості подачі $50 \text{ см}^3/\text{хв}$ для 0,1 моль/л NaCl. Як видно, зменшення швидкості від 80 (див. рис. 1) до $50 \text{ см}^3/\text{хв}$ явно зменшило швидкість вимивання O_2 і значно знизило рН розчину. Все це можна вважати результатом зменшення швидкості виносу аерозолію і відповідно збільшення швидкості “аерозольного дощу”.

Результати барботажу азоту і чистого (без CO_2) повітря через розчин 0,5 моль/л NaCl, який можна вважати штучною морською водою, ілюструє рис. 3. Як видно з рисунку, вплив азоту дещо сильніший від впливу повітря (криві 1, 2), що зв’язано з “гальмівним ефектом” кисню повітря на величини Eh і рН. Але в обох випадках рН з часом зменшується (кислотність наростає), а Eh знижується навіть у випадку повітря, поки не стабілізується на рівні близько 330 мВ. Для повітря такий ефект виглядає дивним і засвідчує, що сам барботаж зменшує розчинність O_2 в розчині NaCl. Релаксаційні криві в обох випадках однотипні, що вказує на практичну тотожність отриманих аерозолів та їх взаємодію з вихідним розчином.

Криві 1 і 2 на рис. 3 показують, що у відповідних дослідях значна частина кислого аерозолію повертається у розчин. Тому можна очікувати, що при інтенсифікації виносу аерозолію рН остаточного розчину буде збільшуватись. Для перевірки цього припущення проведено повторний дослід з повітрям, при якому застосовано ватний екран — шар гігроскопічної вати, яким був нещільно прикритий фільтр N1 зверху. Відомо, що вата добре поглинає і тонкі, і грубіші крапельки води із водних розчинів, а отже, може посилити винос аерозолію із системи. Результати цього дослідження представлені кривими 3 на рис. 3. Як видно, наше припущення справдилося: крива рН вже не опускається, а піднімається і досягає слабколужного (рН >7) стану. При цьому характер кривих Eh для ліній 2 і 3 для повітря

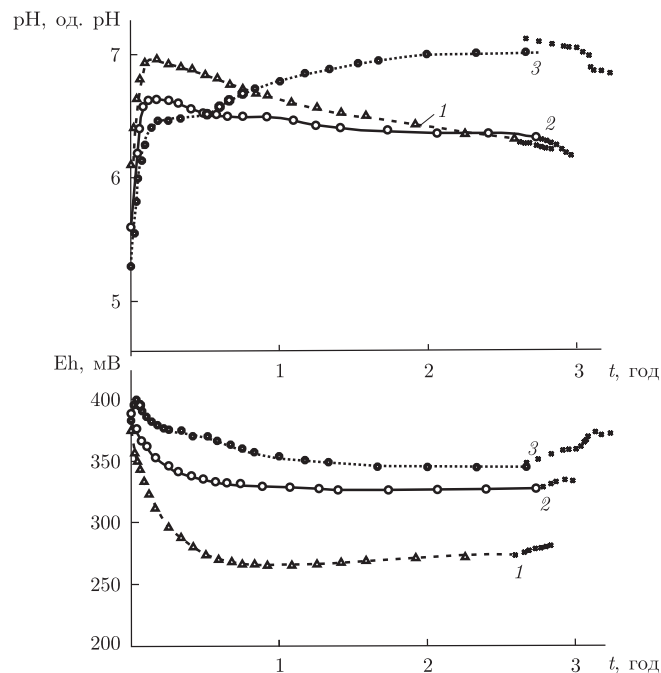


Рис. 3. Зміни рН–Еh-характеристик розчину 0,5 моль/л NaCl при барботажі (75 см³/хв) азоту (1), повітря (2) та повітря при наявності ватного екрану (3). Лінії релаксації у досліді 3 починаються з точок кінця барботажу, який тривав 3 год 20 хв

практично не змінився. Отже, ватний екран справді виловив значну частину аерозолі, що в умовах розділення зарядів поступово придало розчину більш лужний характер. Але вплив екрану на криві релаксації впродовж 20 хв виявився практично непомітним. Це доводить, що основним шляхом повернення аерозолі у розчин в наших умовах є не “доц”, а стікання конденсату із стінок фільтра та надводної поверхні електродів. У такому випадку різкі перегини релаксаційних кривих 3 на рис. 3 можна пояснити початком стікання конденсату з ватного екрану.

Сукупність отриманих результатів показує, що основним фізико-хімічним результатом барботажу пасивних газів через воду і водні розчини NaCl є сильні зміни показника рН, який мало залежить від Еh і може як зростати, так і зменшуватись. Основною причиною цих змін є інтенсивне продукування в бульбашках нової приповерхневої фази кислотного характеру, з якої формується позитивно заряджений кислий аерозоль. Якщо цей аерозоль видаляється із системи інтенсивним потоком газу, то в залишковому розчині поступово зростає рН і він стає більш лужним. Якщо ж основна маса цього аерозолі повертається у розчин (осадження, конденсація), то рН зменшується, тобто розчин стає більш кислим. Конкретні причини змін рН поки що невідомі, але вже зараз можна говорити про існування явища, яке варто називати **барботажем хімічним ефектом (БХЕ)**, який може реалізовуватись у двох видах: і лужному, і кислотному. Перший виникає при сильному, а другий — слабкому виносі кислотного аерозолі із барботажної системи. Барботажний ефект проявляється як у дистильованій воді, так і в розчинах NaCl різної концентрації. Отже, це — властивість самої води. Але іони солей можуть сильно впливати на результати барботажу, оскільки від них залежить будова і властивості ПЕШ на поверхні газ/вода, а отже, і склад та властивості “інтерфейсу”, що зумовлює кисло-основний характер поверхні [4, 5].

Є усі підстави стверджувати, що в природних умовах у бурунах морських хвиль повинен реалізовуватись лужний БХЕ, який веде до утворення кислотного аерозолі і підвищення рН морської води. На наш погляд, цей процес відіграє важливу роль у підтримці лужного (рН \sim 8) характеру морських вод впродовж мільйонів років [13], незважаючи на поглинання цими водами величезних мас кислотних речовин із вулканічних газів. Тепер стає зрозумілим, чому морські аерозолі, як правило, мають позитивний заряд, який зменшується з висотою, а поверхня морської води заряджена негативно [2, 4]. Разом з тим значно збільшуватиметься хімічна активність поверхневих морських вод. На це вказує не тільки висока активність релаксаційних процесів у наших дослідах, а й виявлений факт появи матовості на внутрішніх стінках фільтра N1 уже за один місяць від початку барботажних дослідів. Причиною цього є не стільки зміни рН, скільки порушення нормальної структури води в розчинах, яка існувала до барботажу. Ми припускаємо, що це деструктивні зміни, що схожі на зміни при нагріванні. В такому випадку можна говорити, за Берналом [13], про підвищення структурної температури води в розчині. Цю особливість барботажу необхідно враховувати і в хіміко-технологічних процесах. Все це засвідчує, що барботажні ефекти заслуговують на поглиблене вивчення із застосуванням найновіших експериментальних методів. Ми переконані, що такі дослідження, можуть привести до розкриття причин загадкового фракціонування іонів при утворенні морських аерозолів [11, 14].

1. Bloch M. R., Kaplan D., Kertes V., Schnerb J. Ion separation in bursting air bubbles: an explanation for the irregular ion ratios in atmospheric precipitations // Nature. – 1966. – **209**. – P. 802–803.
2. Blanchard D. C. The electrification of the atmosphere by particles from bubbles in the sea // Progr. Oceanogr. – 1963. – **1**. – P. 71–202.
3. Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы). – Москва: Мир, 1972. – 398 с.
4. Bhattacharyya J., Maze J. T., Ewing G. E., Jarrold M. F. Charge separation from the bursting of bubbles on water // J. Phys. Chem. A. – 2011. – **115**. – P. 5723–5728.
5. Jonescu D., Jonescu R. A. Analytical insights on ion behaviour at interfaces // J. Electroanal. Chem. – 2011. – **650**. – P. 205–208.
6. Vacha R., Buch V., Milet A. et al. Autoionization at the surface of neat water: is the top layer pH neutral, basic, or acidic? // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2007. – **9**, No 4. – P. 4736–4747.
7. Chaplin M. Theory vs experiment: What is the surface charge of water? // Water. – 2009. – No 1. – P. 1–28.
8. Королянчук Д. Г., Нефедов В. Г. Влияние pH раствора на электропроводность тонких слоев с поверхностью воздух–электролит // Вісн. НТУ “Харківський політехнічний інститут”. Сер. Хімія і хім. технологія та екологія. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2012. – № 32. – С. 100–105.
9. Кушнір С. Структура і властивості чистої води за різних термобаричних умов (фізико-хімічний аналіз) // Мінерал. зб. – 2012. – № 62, вип. 2. – С. 236–245.
10. Краткий справочник по химии / И. Т. Горюновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. – Киев: Изд-во АН УССР, 1962. – 659 с.
11. Шульц М. М., Писаревский А. М., Полозова И. П. Окислительный потенциал (теория и практика). – Ленинград: Химия, 1984. – 168 с.
12. Антропов Л. И. Теоретична електрохімія / Пер. з рос. В. П. Ріжко. – Київ: Либідь, 1993. – 544 с.
13. Шонф Т. Палеоокеанология. – Москва: Мир, 1982. – 311 с.
14. Bauer V. A., Ou S., Patel S. Solvation structure and energetics of single ions at the aqueous liquid-vapor interface // Chem. Phys. Lett. – 2012. – **527**. – P. 22–26.

С. В. Кушнир, Р. П. Козак, М. В. Кость

Барботажный химический эффект и его влияние на свойства морской воды

Показано, что пропускание пассивных газов вызывает появление барботажного химического эффекта (БХЭ), который сводится к сильным изменениям pH (на 1–3 единицы), независимым от величин Eh. Причиной этих изменений является интенсивное формирование новой поверхности газ/вода, которая имеет кислотный характер и обеспечивает образование кислотного аэрозоля с положительным зарядом. При сильном выносе аэрозоля вследствие разделения зарядов pH раствора возрастает и может достигать щелочного уровня (pH ~8) — это щелочной БХЭ; при слабом выносе pH раствора уменьшается и возникает кислотный БХЭ. Лужный БХЭ должен был играть важную роль в поддержке щелочного характера океанических вод на протяжении всего фанерозоя.

S. V. Kushnir, R. P. Kozak, M. V. Kost'

Bubble chemical effect and its influence on properties of sea water

It is shown that the transmission passive gases causes the bubble chemical effect (BCE), which is reduced to strong changes in pH (1–3 units) independent of the variables Eh. The reason for these changes is the intensive formation of a new gas/water surface, which is acidic in nature and provides the formation of an acid aerosol with positive charge. If the strong outflow of an aerosol due to the charge separation, pH of the solution is increasing and can reach the alkaline level (pH ~8), which is the alkaline BCE; with a weak removal, pH of a solution is reduced, and the acidic BCE arises. The alkaline BCE was be able to play an important role in supporting the alkaline nature of ocean water throughout the Phanerozoic.