

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.12.068>

УДК 541.5:550.461

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

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів

E-mail: igggk@mail.lviv.ua

“Поверхнєве кипіння” з сольовим ефектом як новий вид переходу солей у газову фазу із водних розчинів

Представлено академіком НАН України Є.Ф. Шнюковим

Експериментально доведено можливість перебігу процесу “поверхнєве кипіння” (ПК) в розчинах солей калію без утворення бульбашок при 95 ± 2 °С, що спричиняє руйнування інтерфейсу газ/розчин. ПК виникає внаслідок високих швидкостей випаровування в атмосфері сухого повітря. При цьому з парами води виділяються в газову фазу помітні кількості солі. Розглянуто можливий механізм ПК.

Ключові слова: розчини солей, структура інтерфейсу газ/розчин, кипіння, перенесення солей.

Давно відомо, що кипіння у водних розчинах починається лише тоді, коли пружність парів H_2O над розчином перевищить зовнішній тиск. Вважається, що пароутворення під час кипіння проходить по всьому об'єму розчину. Але в дійсності воно локалізується в окремих точках, центрами яких є молекули розчинених газів або тверді частинки забруднень, біля яких завжди виникають порушення нормальної кластерно-полімерної структури води [1–3]. У міру дегазації чистих розчинів інтенсивність кипіння швидко зменшується і зона утворених бульбашок пари зосереджується на поверхні нагрівання. Таке “пристінне кипіння” часто приводить до “вибухів” у розчині, які виникають внаслідок перегріву ділянок стінки, де довший час формувалася велика бульбашка пари.

Температуру кипіння розчину можна істотно знизити зменшенням тиску газів над рідиною. У разі, коли $P = 100$ торр (або 13,33 кПа), наприклад, вода закипає вже не при 100 °С, а при 51,6 °С. У таких умовах може змінитися і характер пароутворення, яке тепер “змушене” поступово локалізуватися на поверхні в зоні інтерфейсу газ/вода. Відомо, що вода в цьому інтерфейсі має звичайно підвищену структурну температуру та кислотні властивості і, відповідно, змінєну структуру. На поверхні самочинно виникає негативний заряд, а під ним – подвійний електричний шар із іонів H^+ та OH^- самої води [4–6]. Концентрація солей в інтерфейсі дуже мала, і присутні вони там в основному у вигляді нейтральних іонних пар типу KBr° . Все це дає підставу припускати, що процес “кипіння” в інтерфейсі може починатися ще задовго до досягнення температури кипіння об'ємного розчину. Але бульбашки пари тут утворюватися не можуть, бо дезінтеграція інтерфейсу спричинятиме утворення менших або більших кластерів води $(H_2O)_n$ із захопленими в них іонами солей. Таку можливість підтверджено в роботі [7], де показано, що у разі тиску в 100–120 торр при 27 °С із води в газову фазу можуть переходити не тільки молекули H_2O , але і кластери $(H_2O)_4$ та

© С.В. Кушнір, М.В. Кость, Р.П. Козак, І.І. Сахнюк, 2017

їх протонізовані аналоги $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$. Завдання нашого дослідження — перевірити експериментально можливість реалізації процесу “поверхнєвого кипіння” (ПК) при $95 \pm 2^\circ\text{C}$ і атмосферному тиску в розчинах солей калію, який здатний до утворення іонних пар [5].

Досліди проводили на установці, схема якої наведена на рис.1. Розчин солі (80 см^3) заливали в колбу Вюрца ($\sim 150\text{ см}^3$) і нагрівали на гліцериновій бані. Для швидкого виводу парів у колбу подавали на висоті $\sim 1\text{ см}$ над рівнем розчину очищене від CO_2 сухе повітря зі швидкістю близько $100\text{ см}^3/\text{хв}$. Конденсат збирали в пробірки у вигляді проб по 3 см^3 . Вміст калію в конденсаті визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі С-115 М1 (чутливість — $0,01\text{ мг}/\text{дм}^3$).

Окремий експеримент проводили таким чином. Гліцерин у бані швидко нагрівали до $120\text{--}130^\circ\text{C}$ і доводили розчин у колбі до кипіння. Через 5 хв зменшували нагрівання, температуру в колбі доводили до 95°C . Щоб уникнути пристінного кипіння, перевіряли, щоб рівень розчину в колбі був на $\sim 1\text{ см}$ вищим від рівня гліцерину в бані, а температура гліцерину не перевищувала 110°C . Після стабілізації температури на рівні $95 \pm 2^\circ\text{C}$ включали подачу повітря і починали відбір проб конденсату на аналіз (6—8 проб). Результати наведені в табл. 1.

Отримані результати підтверджують наші припущення. В обох розчинах спостерігалося постійне виділення калію в газову фазу, яке з часом злегка прискорювалося за рахунок збільшення площі випаровування зі зменшенням рівня розчинів у колбі. Вміст калію в парах при цьому залишався майже постійним на рівні близько $0,03\text{ мг}/\text{дм}^3$, але у випадку КВг в пробах 6—8 починав швидко наростати. Як виявилось, в цих пробах рівень розчину в колбі практично зрівнявся з рівнем гліцерину в бані, тому тут, напевно, вже проявляється ефект пристінного кипіння з утворенням збагаченого калієм аерозолу. Оскільки обидва розчини після дослідів залишилися практично нейтральними, можна вважати, що калій попадав у газову фазу під час ПК у вигляді іонних пар KCl° і KBr° .

Щоб перевірити вплив дегазації в наших умовах, проведено додаткові експерименти з розчинами солей, які не кип'ятилися перед відбором проб конденсату. Встановлено, що в усіх розчинах найвищий вміст калію мають перші проби, в яких і виявляється наявність аерозолів дегазації (табл. 2). У наступних пробах для розчинів KCl , KBr та KNO_3 спостерігається швидке вимивання аерозолу і наближення концентрації калію в конденсатах до певного стабільного рівня, який, очевидно, і є рівнем, що досягається в процесі ПК із сольовим ефектом. Звернемо увагу на KNO_3 , розчин якого дає конденсат з найбільшим вмістом К, як на стадії дегазації, так і під час ПК. Результати для KN_2PO_4 несподівано виявилися зовсім іншими. Тут лише в період дегазації калій попадає в конденсат; в інших пробах він практично відсутній. Отже, процес ПК у випадку KN_2PO_4 , незважаючи на дуже високу швидкість випаровування, проходить без сольового ефекту.

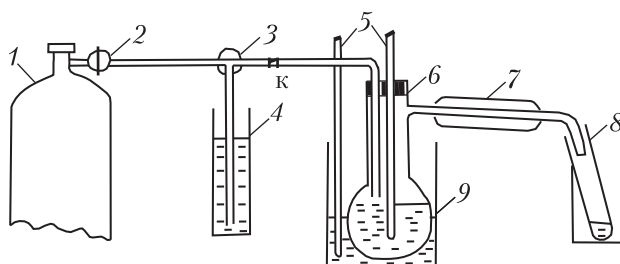


Рис. 1. Схема установки: 1 — балон з повітрям; 2 — редуктор; 3 — кран; 4 — маностат з регулюючим капіляром на виході; 5 — термометри; 6 — колба Вюрца; 7 — водяний холодильник; 8 — пробірка для відбору конденсату; 9 — гліцеринова баня

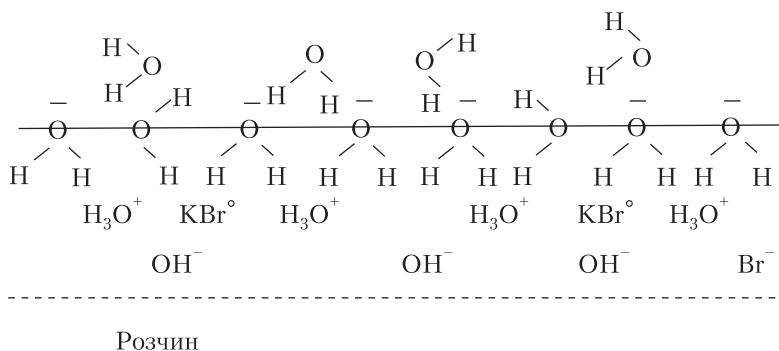


Рис. 2. Молекулярна схема будови інтерфейсу водного розчину KBr. Внаслідок самочинної орієнтації молекул H₂O на поверхні виникає структурно обумовлений негативний заряд. У самому інтерфейсі під впливом поверхневого заряду формуються два шари іонів: шар з H₃O⁺ і шар з OH⁻. Сума всіх зарядів на одиницю площі негативна. Тому негативний і дзета-потенціал розчину [4]

Дані табл. 1 свідчать про те, що після кип'ятіння і охолодження розчинів до 95 °С аерозолі з газової фази зникають. За таких умов досліду з одномоляльними розчинами NaCl і NaBr встановлено високу швидкість випаровування, але натрію в конденсатах не виявлено. Отже, і тут ПК проходить без сольового ефекту. Різна поведінка іонів K⁺ і Na⁺ під час ПК є важливим доказом справедливості нашої гіпотези про особливу роль нейтральних іонних пар у процесі утворення морських аерозолів [5].

Таблиця 1. Вміст калію в пробах конденсату парів над розчинами солей при 95 ± 2 °С

Розчин	Номер проби							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0,25 м KCl								
час відбору, хв	20	20	15	14	13	14	—	—
вміст K ⁺ , мг/дм ³	0,05	0,03	0,03	0,05	0,11	0,05	—	—
0,25 м KBr								
час відбору, хв	20	26	17	13	12	11	14	11
вміст K ⁺ , мг/дм ³	0,025	0,03	0,03	0,035	0,07	0,065	0,15	0,64

Примітка. Тут і в табл. 2 м — моляльна концентрація (моль/1000 г H₂O).

Таблиця 2. Вміст калію в конденсатах прямого нагрівання розчинів солей калію при 95 ± 2 °С

Розчин	Номер проби конденсату					
	1	2	3	4	5	6
0,25 м KBr, рН 6,2	<u>0,79</u> 40	<u>0,41</u> 43	<u>0,24</u> 30	<u>0,17</u> 21	<u>0,13</u> 18	—
0,25 м KCl, рН 6,1	<u>0,17</u> 76	<u>0,18</u> 52	<u>0,09</u> 63	<u>0,06</u> 50	<u>0,04</u> 51	<u>0,03</u> 76
0,25 м KNO ₃ , рН 5,6	<u>4,06</u> 26	<u>1,13</u> 35	<u>0,28</u> 46	<u>0,08</u> 43	<u>0,06</u> 42	<u>0,09</u> 40
0,25 м KH ₂ PO ₄ , рН 4,05	<u>0,14</u> 23	<u><0,01</u> 27	<u><0,01</u> 24	<u><0,01</u> 21	<u><0,01</u> 20	<u><0,01</u> 20

Примітка. В чисельнику — вміст К, мг/дм³; у знаменнику — тривалість відбору проби в 3 см³, хв.

Сукупність одержаних результатів дає підставу стверджувати, що у разі достатньо високих швидкостей випаровування справді може виникати процес “поверхнєвого кипіння” при температурах, значно нижчих від температури кипіння об’ємного розчину. При цьому бульбашки не утворюються, бо відбувається самочинне руйнування інтерфейсу повітря/розчин з утворенням нанорозмірних фрагментів інтерфейсу разом із присутніми в ньому солями. Отже, під час ПК може проявлятися сольовий ефект, як єдиний поки що прямий доказ існування самого ПК. Очевидно, що ПК із сольовим ефектом може відігравати роль нового виду перенесення солей із розчину в газову фазу, близького до відомого перенесення у вигляді барботажного аерозолію.

На рис. 2 показана схема будови інтерфейсу розчину KBr на початок процесу ПК під впливом горизонтального струменя сухого повітря. У таких умовах концентрація парів H_2O над поверхнею розчину різко зменшується, а швидкість випаровування стрімко зростає, аж до початку розпаду кластерної структури інтерфейсу. Виділення окремих кластерів разом із прихованими в них іонними парами KBr° тепер не вимагає додаткових затрат енергії і перехід їх у газову фазу стає подібним до переходу для високомолекулярних пахучих сполук. Одержану газову суміш не можна називати аерозолем, бо лише гігантські кластери можна відносити до квазірідин; малі і середні кластери води слід вважати газоподібними макромолекулами. Необхідно підкреслити, що процес ПК з виносом солей у газову фазу починається тільки з подачею сухого повітря прямо на поверхню розчину, що створює там максимально суху атмосферу і забезпечує дуже високу швидкість випаровування. Про вирішальну роль цього фактора свідчить те, що з подачею повітря в колбу на висоті 3 см над рівнем розчину калій у пробах уже не виявлявся. Тому не виключено, що ефект ПК зможе проявлятися для розчинів деяких солей під час висушування в ексикаторах з P_2O_5 або навіть КОН уже при кімнатній температурі.

Результати експериментів підтверджують факт існування явища ПК, як нової форми міжфазового переходу солей через інтерфейс газ/розчин, що сильно відрізняється від набагато потужнішого барботажного процесу, де знаряддям перенесення є бульбашки газу.

Явище ПК може бути використано, як новий спосіб дослідження інтерфейсів газ/вода, а також летучості різних солей у розчинах. У природних умовах воно може бути причиною летучості деяких елементів у водах термальних джерел, а також солоних озер і навіть морської води в умовах посушливого клімату. Проте внесок цього процесу в збагачення солями атмосферних опадів має бути набагато меншим від внеску процесів барботажної диференціації іонів морських солей [5].

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы). Москва: Мир, 1972. 398 с.
2. Vácha R., Buch V., Milet A., Devlin J. P., Jungwirth P. Autoionization at the surface of neat water: Is the top layer pH neutral, basic, or acidic? *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. **9**, Iss. 34. P. 4736–4747. doi: <https://doi.org/10.1039/b704491g>
3. Кушнір С. Структура і властивості чистої води за різних термобаричних умов (фізико-хімічний аналіз). *Мінералог. зб.* 2012. № 62, вип. 2. С. 236–245.
4. Парфенюк В.И. Структура и свойства воды на межфазной границе жидкость/газ. *Вода: Структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет.* Москва: Наука, 2003. С. 378–401.

5. Кушнір С.В. Причины барботажного химического эффекта и дифференциации ионов при утворенні морських аерозолів (фізико-хімічний аналіз). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2015. № 7. С. 91–98. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.07.091>
6. Chaplin M. Theory VS Experiment: What is the Surface Charge of Water? *Water*. 2009. № 1. P. 1–28.
7. Ходорковский М.А., Артамонова Т.О., Мурашов С.В., Michael D., Ракчеева Л.П., Беляева А.А., Тимофеев Н.А., Мельников А.С., Шахмин А.Л. Исследование состава смеси паров воды с аргонном методом масс-спектрометрии сверхзвукового молекулярного пучка. *Журн. техн. физики*. 2007. **77**, вып. 10. С. 16–23.

Надійшло до редакції 09.06.2017

REFERENCES

1. Horn, R. (1972). Marine chemistry (water structure and chemistry of the hydrosphere). Moscow: Mir (in Russian).
2. Vácha, R., Buch, V., Milet, A., Devlin, J. P. & Jungwirth, P. (2007). Autoionization at the surface of neat water: Is the top layer pH neutral, basic, or acidic? *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, Iss. 34, pp. 4736-4747. doi: <https://doi.org/10.1039/b704491g>
3. Kusnhir, S. (2012). Structure and properties of clear water under different thermobaric conditions (physical-chemical analysis). *Mineralog. Rev.* No. 62, Iss. 2, pp. 236-245 (in Ukrainian).
4. Parfenyuk, V. I. (2003). Structure and properties of water at the interface liquid / gas. *Voda: Struktura, sostoyanie, solvatatsiya. Dostizheniya poslednih let* (pp. 378-401). Moscow: Nauka (in Russian).
5. Kusnhir, S. V. (2015). Reasons for the bubbling chemical effect and differentiation of ions in the formation of marine aerosols (physico-chemical analysis). *Dopov. Nac. acad. nauk Ukr.*, No. 7, pp. 91-98 (in Ukrainian). doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.07.091>
6. Chaplin, M. (2009). Teory VS Experiment: What is the Surface Charge of Water? *Water*, No. 1, pp. 1-28.
7. Khodorkovsky, M. A., Artamonova, T. O., Murashov, S. V., Michael, D., Rakcheeva, L. P., Belyaeva, A. A., Timofeev, N. A., Melnikov, A. S. & Shakhmin, A. L. (2007). Investigation of the composition of a mixture of water vapor with argon by the mass spectrometry method of a supersonic molecular beam. *Zh. Tehnicheskoy fiziki*, 77, Iss. 10, pp. 16-23 (in Russian).

Received 09.06.2017

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

Інститут геології і геохімії горючих ископаємих НАН України, Львов

E-mail: igggk@mail.lviv.ua

“ПОВЕРХНОСТНОЕ КИПЕНИЕ” С СОЛЕВЫМ ЭФФЕКТОМ КАК НОВЫЙ ВИД ПЕРЕХОДА СОЛЕЙ В ГАЗОВУЮ ФАЗУ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Експериментально доказана можливість протекання процесу “поверхностное кипение” (ПК) в растворах солей калия без образования пузырей при 95 ± 2 °C, что приводит к разрушению интерфейса газ/раствор. ПК возникает при высоких скоростях испарения в атмосфере сухого воздуха. При этом с парами воды выделяются в газовую фазу заметные количества соли. Рассмотрен возможный механизм ПК.

Ключевые слова: *растворы солей, структура интерфейса газ/раствор, кипение, перенос солей.*

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

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the NAS of Ukraine, Lviv

E-mail: igggk@mail.lviv.ua

“SURFACE BOILING” WITH THE SALT EFFECT AS A NEW KIND OF THE TRANSITION OF SALTS IN THE GAS PHASE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

We have experimentally proved the possibility of occurrence of a process of “surface boiling” (SB) in solutions of potassium salts without the formation of bubbles at 95 ± 2 °C, which leads to the destruction of the interface gas/solution. SB occurs at a high rate of evaporation in the atmosphere of dry air. With water vapor, the appreciable amount of a salt passes in the gas phase. The possible mechanism of the SB is considered.

Keywords: *salt solutions, structure of the interface gas/solution, boiling, transfer of salts.*