

**БАРБОТАЖНІ ХІМІЧНІ ЕФЕКТИ: ЇХ ВИДИ, МЕХАНІЗМИ ВИНИКНЕННЯ
ТА ГЕОХІМІЧНІ ПРОЯВИ****С. В. Кушнір, М. В. Кость, Р. П. Козак**

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів

e-mail: M_Kost_2007@ukr.net

Експериментально досліджено зміни значень рН і Eh у воді і водних розчинах NaCl при 20 °С під час пропускання чистих газів (N₂, O₂, повітря без CO₂) в різних режимах барботажу. Результати проаналізовано з врахуванням сучасних уявлень про структуру рідкої води і її поверхні (інтерфейсу). Як правило, барботажний процес складається із двох етапів: I – перші 10 хвилин із швидким збільшенням значення рН і зменшенням значення Eh внаслідок вимивання розчинених CO₂ і O₂; II – до 2–3 годин, коли значення Eh продовжує повільно зменшуватись, а значення рН може як зростати (лужний БХЕ) так і зменшуватись (кислотний БХЕ), що вказує на кислотний характер поверхні газ/вода і утворених при барботажі аерозолів. Спеціальні досліди на магнітній мішалці показали, що помітні зміни рН і Eh починаються лише після переходу перемішування із ламінарного режиму в турбулентний, що приводить до значного підвищення структурної температури води і відповідного зменшення розчинності кисню та величини Eh. Це і є основна причина змін на першому етапі барботажу, який можна назвати турбулентним БХЕ. Окремо потрібно виділити диференціацію йонів під час барботажу у змішаних розчинах солей. Для пояснення явища йонного БХЕ запропонована і обґрунтована гіпотезу нейтральних йонних пар, яка задовільно пояснює генезис і властивості морських аерозолів.

Ключові слова: вода, розчини, барботажні хімічні ефекти (БХЕ), механізми БХЕ, структурна температура води, морські аерозолі.

Вступ

Відомо, що бульбашки повітря та різних “пасивних газів” у воді і водних розчинах завжди заряджені негативно [1–3]. Але утворені цими бульбашками аерозолі можуть мати як негативний, так і позитивний заряд. Позитивний заряд характерний для морських аерозолів, які відіграють важливу роль у формуванні атмосферних опадів. Заряд краплинок цих аерозолів зростає зі збільшенням діаметру бульбашок і зменшується зі зростанням часу перебування їх у водному середовищі [4–5]. Негативний заряд аерозолу виникає під час барботажу азоту через чисту воду і дуже розведені ($c < 10^{-3}$ моль/дм³) розчини LiI. При вищих концентраціях ефект зарядження зникає [6]. Причини такого розділення зарядів досі не вивчені.

Дослідження складу морських аерозолів виявили, що вони завжди збагачені йонами K⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Br⁻, PO₄³⁻; отже, під час утворення відбувається диференціація окремих йонів. Проте причини цього ефекту також не встановлені. В роботі [7] показано, що під час пропускання пасивних газів через розчини NaCl можуть виникати т. зв. барботажні хімічні ефекти (БХЕ): кислотний (коли рН розчину зменшується) і лужний (коли рН розчину збільшується) незалежно від величини Eh. Причиною цих ефектів є масове формування нової поверхні поділу фаз газ/вода, яка має явно виражений кислотний характер. Проте механізм самих ефектів розділення йонів H⁺ і OH⁻ у розчині поки що не виявлені.

Мета роботи – глибше вивчити вплив барботажу “пасивних” газів на властивості води та водних розчинів NaCl і, на основі одержаних результатів, встановити фізико-хімічні механізми виникнення цих барботажних ефектів.

Матеріали і методи дослідження

Вивчали дистильовану воду та водні розчини NaCl з концентраціями 0,1–0,3–0,5 М. Для барботажу використовували азот, аргон або повітря без CO₂. Вимірювали рН–Еh-характеристики розчинів йонміром И-160 М зі стандартними електродами (скляний, каломельний і кульковий платиновий). Швидкість подачі газів (20–140 см³/хв) регулювали реометром від плазмотрона Perkin Elmer ICP 600. Температуру 20 ± 1°C підтримували за допомогою водяного термостата MLW УН.

Оскільки результати барботажу залежать від режиму пропускання газів, то окремо досліджували барботаж на скляних фільтрах (подача газу знизу), газовому (подача згори) та використовуючи одиночну капілярну трубку. Схеми барботажу представлені на рис. 1. Стрілками показано рух газів.

Схема “а” забезпечує максимально високий ефект за відносно короткий проміжок часу. Схема “б” імітує пінний режим барботажу із продовженим часом перебування бульбашок у водному середовищі. Схема “в” забезпечує мінімальну взаємодію бульбашок газу між собою і з вимірювальними електродами.

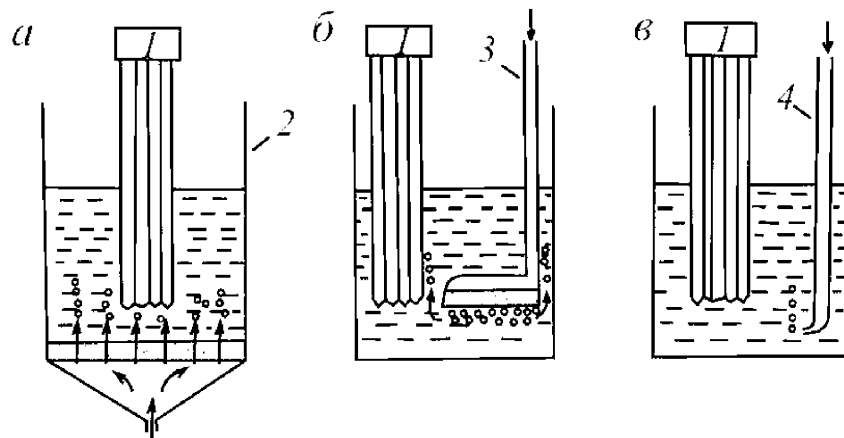


Рис. 1. Схеми організації різних режимів барботажу: а) на скляних фільтрах N1, N2 і N4; б) на газовому фільтрі К 1; в) з капілярною трубкою: 1 – блок електродів, 2 – скляний фільтр, 3 – газовий фільтр, 4 – капілярна трубка.

Застосовували великі (50–60 см³) скляні фільтри № 1, № 2 і № 4 різної пористості: 100–120; 40–50 і 10 мкм відповідно [8]. Пробирідини (35 см³) заливали на них, газ надходив знизу вгору. Діаметри бульбашок газу на поверхні за візуальними оцінками на різних фільтрах становили: 4–5; 2–3 і <1 мм. 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 N1 утворювався набагато “тонший” аерозоль і таке осідання було набагато меншим. Тому швидкість втрат рідини за рахунок виносу аерозолу зростала від N1 (~ 2 см³/год) до N4 (5–6 см³/год).

Досліди в різних режимах механічного перемішування проводили за допомогою магнітної мішалки з використанням вузької склянки на 50 см³, в яку вміщали лише три основні електроди йонміра. Вимірювання температури здійснювали до і після експерименту.

Барботажні досліди вимушено проводили 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 певна динамічна рівновага з майже постійним вмістом O₂ в розчині. Вимивання CO₂ можливе лише до рН ~ 7, бо при вищих рН він перетворюється в йони HCO₃⁻ які газом вже не вимиваються.

Враховуючи, що O_2 і CO_2 можуть впливати на рН–Еh-характеристики розчинів, розглянемо можливі масштаби цих впливів на прикладі чистої води. Відомо, що при $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ і $P_{\text{газ}} = 1\text{ атм}$ розчинність у воді для CO_2 дорівнює 878, а для O_2 – 31 н. см³/дм³ [9]. Тому реальний вміст їх у воді в умовах насичення може досягати (з урахуванням концентрації у повітрі): $29 \cdot 10^{-5} O_2$; $1,16 \cdot 10^{-5} CO_2$ моль/дм³.

На відміну від кисню CO_2 не просто розчиняється, а реагує з водою з утворенням дуже слабкої карбонатної кислоти: $CO_2 (г) + H_2O (р) \leftrightarrow H_2CO_3(р-н) \leftrightarrow H^+ (р-н) + HCO_3^- (р-н)$. Хоча на частку H_2CO_3 припадає менше 1 % розчиненого CO_2 , цього достатньо, щоб значення рН чистої води з 7 знизилася до $\sim 5,8$. Це означає, що за рахунок вимивання CO_2 значення рН розчинів може підвищуватись не більше, ніж на 1,2 одиниці.

Кисень належить до числа потенціал-задаючих компонентів розчинів і має високий окиснювальний потенціал E° , який виражається рівнянням напівреакції: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$. Як видно, ця реакція рН-залежна, тому її потенціал змінюється з ростом рН за рівнянням [10]: $Eh = E^\circ - 0,059\text{ рН}$. При стандартних умовах ($[H] = 1\text{ моль/л}$, $P(O_2) = 1\text{ атм}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$) $E^\circ = 1,229\text{ В}$. Отже, при збільшенні рН на одиницю Eh розчину має зменшуватись на 59 мВ. Ця залежність дозволяє визначити, коли саме рН води і водних розчинів регулюється змінами Eh, або незалежні від Eh. Максимально можливе значення Eh для кисню в лабораторних умовах дорівнює: $Eh = 1,229 \cdot 0,21 = 258\text{ мВ}$. Але реальні значення Eh в розчинах можуть сильно відрізнитись від цієї величини (діапазон змін $\sim \pm 100\text{ мВ}$) внаслідок поширення пересичених і ненасичених розчинів O_2 , які дуже повільно наближаються до стану газової рівноваги з повітрям.

Нижче наводяться отримані результати досліджень для усіх трьох режимів барботажу “пасивних” газів. Нагадаємо, що ці гази значно різняться своїми молекулярними масами, тому мають різну підйомну силу. Якщо прийняти цю силу для азоту (М 28) за одиницю, то для повітря (М 29) вона буде 1,04, а для аргону (М 40) – 1,43. Отже, виніс аерозолі при однакових швидкостях подачі газів для аргону буде на 43 % вищим, ніж для азоту.

Результати та їх обговорення

Барботажа на скляних фільтрах. На рис. 2 показано, що ефекти барботажа азоту на різних фільтрах суттєво відрізняються. Але в кожному з них можна виділити три окремих етапи:

1. Перші 10 хв. відбувається стрімке зростання значення рН і зниження значення Eh, що в цілому відповідає вимогам електрохімічної системи. В таблиці 1 наведено важливі параметри цього етапу для різних фільтрів за експериментальними даними. Як видно із таблиці зі зменшенням розмірів бульбашок під час барботажа значення рН швидко зростає, а значення Eh – зменшується. При цьому в жодному з дослідів величина K не досягає 59, що свідчить про відсутність електрохімічної рівноваги. Це показує, що основну роль в змінах рН відіграє не вимивання кисню, а, зовсім інший, незалежний від Eh кислотно-основний процес. Отже, є усі підстави припускати, що цю роль частково відіграє вимивання CO_2 .

2. Основний період барботажа, коли Eh продовжує зменшуватись (із затуханням), а рН – практично не змінюється (крива 1), або також зменшується (криві 2 і 3). Це означає, що в системах відбувся незалежний від Eh процес генерації H^+ -іонів, який у досліді 1 врівноважив ріст рН при вимиванні O_2 , а в досліді 2 і 3 значно перевищив впливи O_2 . На наш погляд, цим процесом може бути тільки генерація нової поверхні поділу газ/вода з кислотними властивостями, що веде до утворення кислотного аерозолі.

3. Релаксаційні процеси після барботажа. Показані на рис. 2 тільки для фільтру N2. Спостерігається зменшення рН і збільшення Eh, що вказує на намагання системи повернутися у вихідний стан. З точки зору структурної теорії води [11], це може бути наслідком часткового руйнування барботажем структури води у розчині, що приводить до значного відхилення води від стану структурної рівноваги (або “квазірівноваги”).

Відмітимо, що вихідні розчини 0,1 М NaCl в різних експериментах мають близькі значення рН, але дуже різні значення Eh. Це говорить про те, що ці параметри залежать від насичення дистильованої води киснем, а також температури зберігання розчинів.

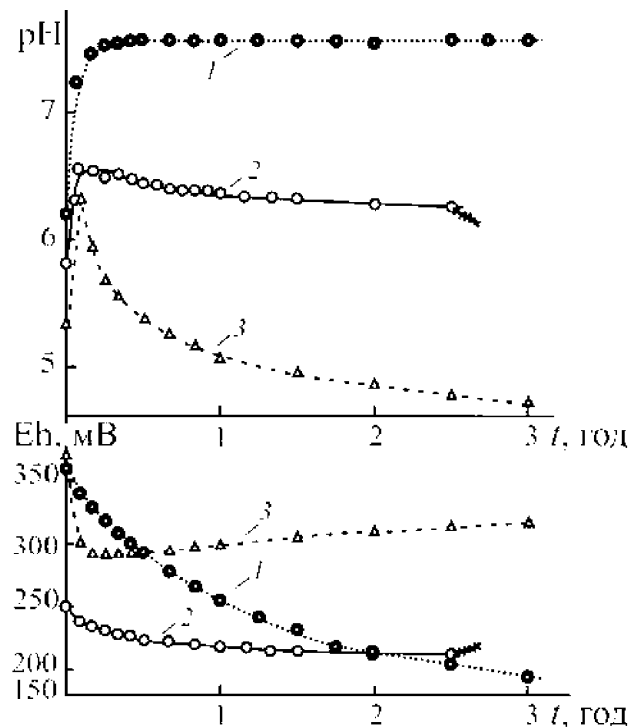


Рис. 2. Зміни рН–Eh-характеристик 0,1 М розчину NaCl під час барботажу азоту (80 см³/хв) на різних скляних фільтрах: 1 – N1, 2 – N2, 3 – N4. Для досліджу 2 хрестиками показано самочинні зміни після зупинки барботажу (релаксація).

Таблиця 1. Зміни рН і Eh розчину 0,1 М NaCl під час барботажу азоту (80 см³/хв) на скляних фільтрах (перший етап)

Номер фільтра	ΔpH	ΔEh , мВ	K
N1	(+) 0,32	(-) 30	95
N2	(+) 0,73	(-) 16	22
N4	(+) 0,88	(-) 9	10

На рис. 3 наведено результати барботажу азоту і очищеного від CO₂ повітря на фільтрі N1 через розчин 0,5 М NaCl, який можна вважати щільною морською водою. Вплив азоту дещо сильніший від впливу повітря (див. криві 1 і 2), що пов'язано з “гальмівним” впливом кисню повітря на значення Eh. Проте в обох випадках значення рН з часом зменшуються, а значення Eh знижується навіть у випадку барботажу повітря, поки не стабілізується на рівні біля 330 мВ. Релаксаційні процеси в обох випадках однотипні, що вказує на однакову структурну неупорядкованість розчинів після барботажу.

Крива 3 на рис. 3 показує, що посилення виносу повітряного аерозолу із фільтра за допомогою ватного екрану над розчином сильно змінило характер кривої 3 в полі рН: вона вже не знижується, а піднімається і досягає навіть слабколужного стану (рН > 7). Це означає, що 0,5 М розчин NaCl на фільтрі N1 також утворює кислотний аерозоль, втрата якого веде до збільшення рН розчину. Значне зниження значення Eh в обох дослідках з повітрям показує, що відповідні вихідні розчини NaCl були, ймовірно, пересичені киснем (результат зберігання при понижених температурах). Релаксаційні криві (рис. 3) подібні до кривих рис. 2, але

показують, що за 15 хвилин витримки після барботажу, їх характер починає змінюватись. Це можна пояснити впливом атмосферних газів. Але вид кривих 3 свідчить, що на 20 хв в склянку з розчином потрапила певна кількість конденсату із ватного тампону, який був не тільки кислим, а і збагаченим розчиненим киснем.

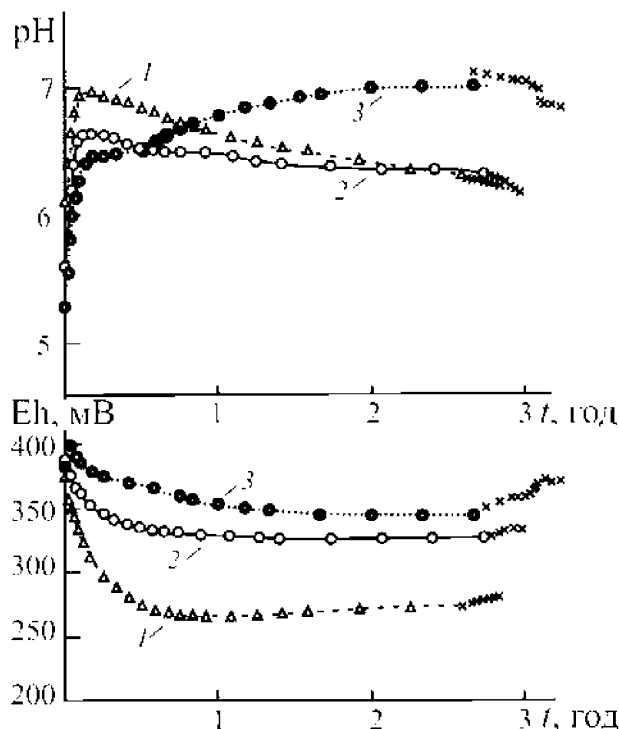


Рис. 3. Зміни рН–Еh-характеристик 0,5 М розчину NaCl під час барботажу ($75 \text{ см}^3/\text{хв}$) азоту (1), повітря (2) та повітря за наявності ватного екрану (3) (Фільтр N1). Лінії релаксації в досліді (3) починаються з точок кінця барботажу, який тривав 3 год 20 хв.

Барботаж з газовим фільтром. Пориста пластинка газового фільтру ідентична пластинці скляного фільтру N1. Внаслідок подачі газу на фільтр зверху вниз (рис. 1, в) тут виникає своєрідний *пінний* режим барботажу, коли бульбашки збираються під фільтраційною пластинкою з утворенням газової піни, яка витискується в розчин новими порціями газу. Головна відмінність цього типу барботажу від описаного раніше – значне збільшення часу існування бульбашок і швидке формування циркуляції в розчині і в газовій фазі. Пінний режим поширений у природі не менше, ніж звичайний по типу рис. 1 а.

З метою посилення виносу аерозолу в ролі барботажного газу використовували аргон зі швидкостями подачі в діапазоні $25\text{--}140 \text{ см}^3/\text{хв}$, що дозволило значно збільшити тривалість життя газових бульбашок в стані піни. Досліджували розчин $0,3 \text{ M NaCl}$, який за [12] має найнижчий поверхневий натяг в ряді розчинів NaCl, що повинно полегшувати утворення аерозолу.

Одержані результати (рис. 4) показують, що і тут слід виділяти два етапи барботажного процесу. До першої стадії віднесемо зміни значень рН і Eh при досягненні максимальних значень рН, які для швидкості $20\text{--}80 \text{ см}^3/\text{хв}$ виникають за 10 хв, а для $120\text{--}140 \text{ см}^3/\text{хв}$ – уже за 5 хв. Основні характеристики цього етапу за даними експериментів наведено у табл. 2. Зі збільшенням швидкості барботажу помітно зростає величина рН, що вказує на значне зменшення кислотності розчину. Але пов'язувати це з вимиванням кисню можна хіба що у досліді з $80 \text{ см}^3/\text{хв}$, де величина $\Delta E_h / \Delta p\text{H}$ близька до теоретичного значення 59. В усіх інших дослідях основну роль повинно відігравати вимивання CO_2 (це підтверджує і стабілізація $\Delta p\text{H}$ після швидкості $80 \text{ см}^3/\text{хв}$). Але постає запитання, чому при цьому максимуми рН на

рис. 4 значно наблизились до початку координат; все-таки дифузійний по своїй природі процес вимивання CO_2 не може бути швидким.

На другому етапі барботажу рН в усіх дослідях стрімко зменшується (до 5,5 і нижче), а Eh проходить певний мінімум, після чого починає повільно зростати. Характерно, що криві Eh для $v > 80 \text{ см}^3/\text{хв}$ при цьому зливаються в одну лінію, яка підтверджує в стабілізації вмісту O_2 в системі в результаті інтенсивних циркуляційних процесів як в рідкій, так і в газовій фазах.

Порівняння рис. 4 з рис. 2 показує, що результати барботажу на газовому фільтрі схожі з результатами для скляного фільтра N4, а не N1, який має таку ж саму фільтруючу пластинку. Отже, перехід до пінного режиму змінив характер барботажного процесу; є усі підстави вважати, що причиною цього є значне збільшення часу перебування бульбашок у водному середовищі. Проте не виключено, що ситуація може змінитись для розчинів з іншими концентраціями NaCl , які завжди матимуть більший поверхневий натяг. Для перевірки цього припущення було проведено окрему серію дослідів, результати яких представлено на рис. 5. Щоб позбутися ефектів вимивання кисню, цього разу в ролі пасивного газу використовували очищене від CO_2 повітря із балона при швидкості подачі $75 \text{ см}^3/\text{хв}$. Для порівняння один із дослідів проводився із настояною дистильованою водою.

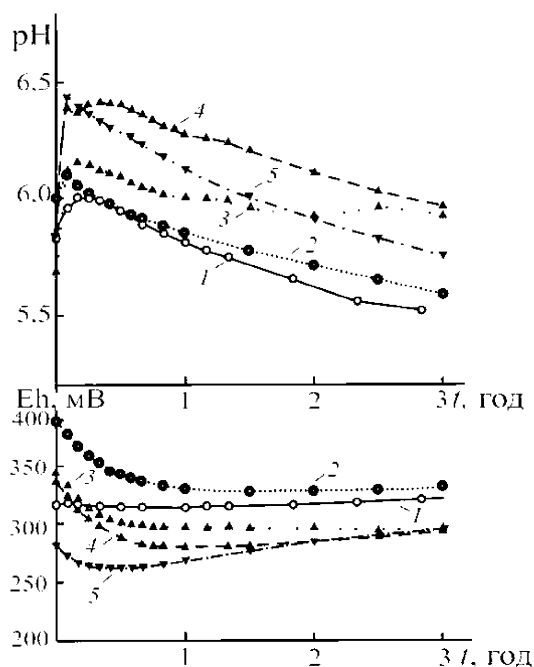


Рис. 4. Вплив швидкості подачі аргону на $0,3 \text{ M NaCl}$ під час барботажу на газовому фільтрі (пінний режим). Швидкості газу: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 80, 4 – 120 і 5 – $140 \text{ см}^3/\text{хв}$.

Таблиця 2. Вплив швидкості пропускання аргону на рН–Eh-характеристики розчину $0,3 \text{ M NaCl}$ (перші 5–10 хв, газовий фільтр)

$V, \text{ см}^3/\text{хв}$	ΔpH	$\Delta\text{Eh}, \text{ мВ}$	K
20	(+) 0,18	0	–
40	(+) 0,08	(–) 9	113
80	(+) 0,46	(–) 23	50
120	(+) 0,55	(–) 13	24
140	(+) 0,59	(–) 9	15

Характер змін рН в усіх 3-х розчинах NaCl однаковий: після стрімкого початкового збільшення він стабілізується на певному рівні. Лише для 0,3 М NaCl ця стабілізація відбувається в кислому середовищі (рН 6,7), а для 0,1 і 0,5 М NaCl – уже в лужному середовищі (рН ~ 7,6). Проте в усіх розчинах, які виявились значно пересиченими киснем, значення Eh поступово зменшується, але не стабілізується (що можна було очікувати); і навіть після 2-х годин барботажу проявляється явна тенденція до зменшення, особливо у випадку з 0,5 М NaCl. Швидкість зменшення пересичення, як видно, пропорційна її величині, а нормальна залежність Eh (тобто і вмісту O₂) від концентрації розчинів у послідовності H₂O – 0,1 М NaCl – 0,3 М NaCl – 0,5 М NaCl виникає лише наприкінці процесу. Дослід з водою (криві 4) показав, що вимивання CO₂ збільшує її рН лише до ~ 7 (тобто на 0,7 одиниці), і дещо збільшує концентрацію розчиненого кисню. Відмітимо, що після 60 хв барботажу значення рН води почало помітно збільшуватись, а Eh – зменшуватись. Припускаємо, що таким чином проявляється вплив KCl, який дуже повільно просочується у воду із каломельного електрода.

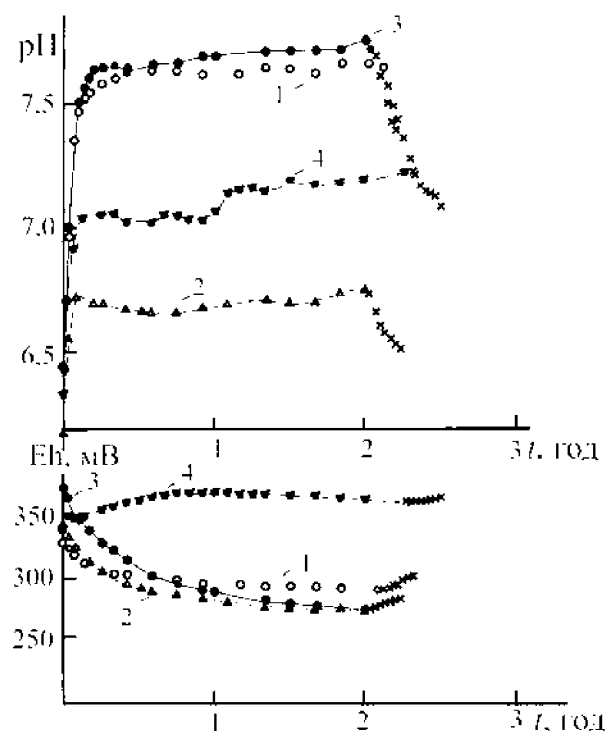


Рис. 5. Вплив концентрації розчинів NaCl під час барботажу повітря (75 см³/хв) на газовому фільтрі: 1 – 0,1 М NaCl, 2 – 0,3 М NaCl, 3 – 0,5 М NaCl, 4 – дистильована вода.

Криві релаксації на рис. 5 показують, що вода після барботажу проявляє певне збудження, а розчини NaCl – сильну неврівноваженість, особливо відносно рН. Це ще раз підтверджує, що “рівноважний” стан розчинів, який було досягнуто в процесі барботажу, сильно відрізняється від рівноваги (хімічної і структурної) в стані спокою.

Подальші дослідження на газовому фільтрі виявили ще одну особливість пінного режиму барботажу повітря через 0,5 М NaCl, яскраво зображену на рис. 6 у формі незвичайної залежності процесу від значення рН розчину. Так, при рН 5,45 з часом у розчині не змінюється ні рН, ні Eh; не видно практично ніяких змін і в період релаксації. Це означає, що досліджуваний розчин знаходився у стані хімічної і структурної рівноваги, з якого барботаж вивести його не зміг. При інших значеннях рН барботажні ефекти з’являються, але нижче і вище від 5,45 вони зовсім різні.

Нижче від цього характеристичного значення рН також не змінюється, але значення Eh зростає тим більше, чим кисліший вихідний розчин. Отже, в кислих умовах розчинність O₂ в

0,5 М NaCl помітно зростає. Судячи із виду кривих релаксації, такий стан виявляється достатньо стабільним. Зовсім інші результати виникають при $\text{pH} > 5,45$, де вони дуже нагадують рис. 5. Тут значення pH впродовж 10 хв збільшується майже на одиницю і стабілізується на досягнутому рівні до кінця досліду. А значення E_h поступово зменшується, демонструючи пересиченість розчинів киснем. Цікаво, що в досліді з $\text{pH}_0 = 6,42$ і $E_{h0} = 200$ мВ, який є явно недонасиченим киснем, значення E_h спочатку також зменшується аж до 166 мВ, і лише потім повільно збільшується, але так і не досягаючи початкового значення. Криві релаксації показують, що кінцеві стани розчинів цієї групи менш стабільні, ніж групи з $\text{pH}_0 < 5,45$.

Враховуючи важливість одержаних результатів, у табл. 3 наводяться експериментальні дані, які характеризують перший етап барботажного процесу для дослідів (рис. 6). Як видно, дані для $\text{pH}_0 \leq 5,45$ ще можна відносити до першої групи ефектів, де pH зменшується, а E_h зростає. Ефекти у другій групі мають протилежні знаки. Звернемо увагу на те, що найбільші зміни pH мають місце в області значень pH близько 7, яка по своїй природі є найчутливішою до таких змін. Тому можна очікувати, що у випадку $\text{pH}_0 \geq 9,5$ під час барботажу значення pH не буде змінюватись, як це відбувається при $\text{pH}_0 < 5,45$. Здатність розчину з $\text{pH}_0 = 8,27$ збільшувати pH при барботажі показує, що цей ефект збільшення не завжди можна пояснювати вимиванням CO_2 . Ми припускаємо, що повинен існувати зовсім інший, зв'язаний з барботажем фізико-хімічний процес, який може підвищувати значення pH як в кислому, так і в лужному середовищі.

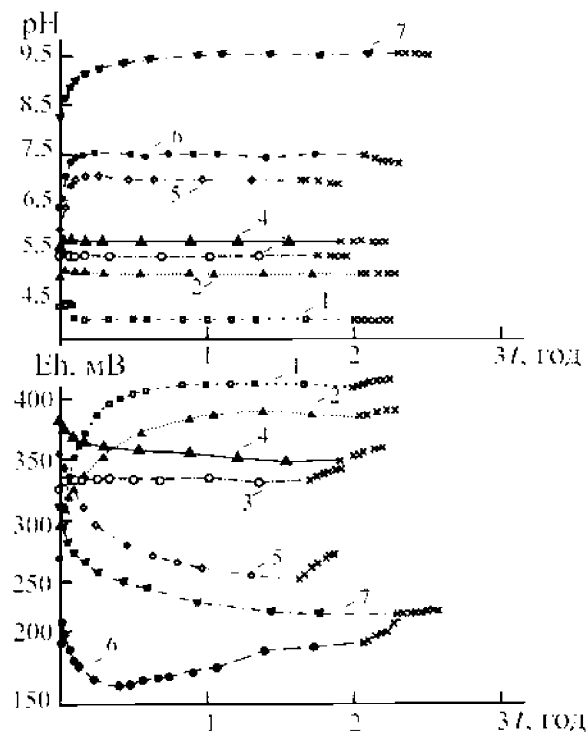


Рис. 6. Вплив pH розчинів NaCl під час барботажу повітря ($75 \text{ см}^3/\text{хв}$) на газовому фільтрі. Початкові значення pH : 1 – 4,39, 2 – 4,70, 3 – 5,45, 4 – 5,60, 5 – 5,98, 6 – 6,42, 7 – 8,27.

Барботажа через капілярну трубку. В досліді використовували трубку з діаметром капіляру 0,9 мм, яка забезпечувала появу на поверхні бульбашок діаметром 5–6 мм, схожих на більшість бульбашок для скляного фільтру N1. Робочим газом служив азот за різних швидкостей подачі. Досліджували дистильовану воду і 0,5 М NaCl (рис. 7).

Таблиця 3. Зміни рН і Еh в розчинах 0,5 М NaCl з різними початковими значеннями рН під час барботажу повітря (75 см³/хв, перший етап, газовий фільтр)

рН ₀	Еh ₀ , мВ	ΔрН ₀	ΔЕh ₀ , мВ	К
4,39	270	(-) 0,27	(+) 87	322
4,70	296	(-) 0,04	(+) 33	825
5,45	327	(-) 0,03	(+) 7	233
5,60	382	(+) 0,13	(-) 15	115
5,98	355	(+) 1,01	(-) 34	34
6,42	200	(+) 1,04	(-) 18	14
8,27	312	(+) 0,80	(-) 41	51

Як видно, різні проби дистильованої води при близьких початкових значеннях рН значно значно відрізняються за показниками Еh (вплив коливань температури в приміщенні). Проте характер змін значень рН і Еh в усіх експериментах виявився однаковим: впродовж перших 10 хв рН зростає до 6,5–6,6, а потім практично не змінюється. Значення Еh в той же час спочатку зменшується швидко, пізніше дуже повільно; але при швидкостях газу 50 і 75 см³/хв другий етап процесу явно ускладнюється тимчасовим підвищенням Еh при формуванні циркуляційних процесів у системі. Такі зміни дозволяють стверджувати, що головним результатом барботажу у воді є вимивання розчиненого СО₂ при дуже слабкому вимиванні кисню. Схожі зміни Еh спостерігаються у досліді з 0,5 М NaCl, але рН тут зростає значно швидше та не перестає збільшуватись і після 15 хв, досягаючи в кінці досліду рН 7,2. Різниця в результатах для води і 0,5 М NaCl особливо помітна протягом перших 10 хв описаних вище дослідів (табл. 4). Напрямок змін відповідних показників узгоджується з умовами електрохімічної рівноваги, але значення К всюди явно занижені. Це служить ще одним підтвердженням важливості процесу вимивання СО₂, та ролі розчинених солей у формуванні лужного БХЕ. Тому можна стверджувати, що за виникнення БХЕ відповідає структура інтерфейсу рідкої фази, особливо його товщина, яка зростає із збільшенням концентрації солей у розчині [13].

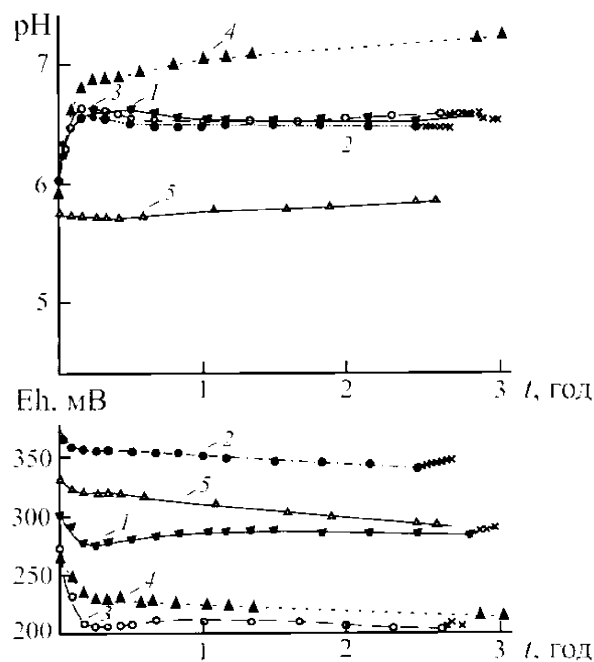


Рис 7. Вплив швидкості подачі азоту через капілярну трубку ($d = 0,9$ мм) через дистильовану воду (1 – 20, 2 – 40, 3 – 75 см³/хв) та 0,5 М NaCl (4 – 75 см³/хв). Криві 5 – результати механічного перемішування 0,1 М NaCl на магнітній мішалці (≈ 200 об/хв).

Таблиця 4. Вплив швидкості пропускання азоту на рН–Еh-характеристики дистильованої води і 0,5 М NaCl (капілярна трубка, перший етап)

V, см ³ /хв	ΔрН ₀	ΔЕh ₀ , мВ	K
25 (H ₂ O)	(+) 0,59	(-) 24	41
50 (H ₂ O)	(+) 0,47	(-) 8	17
75 (H ₂ O)	(+) 0,50	(-) 21	42
75 (0,5 М NaCl)	(+) 0,89	(-) 31	35

Механічне перемішування розчинів. Барботаж газів завжди викликає механічне перемішування рідини, яке називають пневматичним. Найпростіше перемішування можна провести за допомогою магнітної мішалки. При перемішуванні енергія мішалки передається рідині, що призводить до нагрівання. Розрізняють два основні режими перемішування: ламінарний і турбулентний. Перший виникає при малих швидкостях обертання мішалки. Його особливість – утворення концентричних шарів рідини, які скочують один по одному не викликаючи значних структурних змін у воді. Турбулентний (хаотичний) режим формується при дуже високих швидкостях обертання мішалки, і починається коли на поверхні розчину утворюється помітна лійка, яка ніби засмоктує в себе воду з поверхні. Отже, турбулентний режим перемішування веде до поступового розчинення інтерфейсу у відповідному розчині і його можна вважати полегшеною формою барботажу.

На рис. 7 наведено результати постійного ламінарного перемішування за швидкості обертання мішалки ~ 200 об./хв (криві 5). Значення рН розчину до 25 хв дещо зменшується, а потім дуже повільно зростає. Еh розчину при цьому постійно зменшується: перші 10 хв – прискорено, далі – дуже повільно. Напрямі змін рН і Еh після 25 хв відповідає вимогам електрохімічної системи O₂/H₂O, але вимірювання величин ΔЕh/ΔрН для прямолінійної ділянки в діапазоні 60–120 хв показало значення 233, а не 59. Отже, і тут електрохімічна рівновага не встановлюється, бо вступив у дію новий фактор впливу – нагрівання (за 2 години ~ на 2 °С), яке прискорило виділення кисню із розчину і призвело до збільшення ΔЕh і зменшення ΔрН.

На рис. 8 наведено результати спеціальних дослідів турбулентного перемішування двох проб 0,1 М NaCl із яких №1 був насичений, а №2 – ненасичений киснем повітря (готувався на свіжій дистильованій воді). В обох випадках для досягнення турбулентного режиму розганяли мішалку до появи на поверхні лійки глибиною 20 мм і лише тоді вставляли в склянку блок електродів, який додатково збільшував турбулентність системи. Через ~ 60 хв вимірювання значень рН і Еh електроди виймали, швидкість обертання мішалки зменшували до ламінарної, і через ~ 40 хв повільного перемішування знову відтворювали турбулентний режим з новими вимірюваннями.

Характерною особливістю дослідів 1 є швидке затухаюче зменшення значення Еh до 300 мВ за майже незмінного значення рН; що вказує на швидке вимивання розчиненого кисню із насиченого розчину. Під час годинної перерви в вимірюваннях і ламінарному режимі перемішування, значення Еh повернулося практично до вихідного розміру, а значення рН зменшилося на 0,2 од. Отже, розчин знову став насиченим киснем, а на другому етапі турбулентного перемішування, як видно із кривої 1 в, відбувається повторення етапу 1 а. Криві релаксації показують, що розчин після двох турбулентних перемішувань став стабільним по відношенню до рН, але дуже нестійким за Еh, оскільки знову став ненасиченим за киснем. Отже, насичений киснем розчин 0,1 М NaCl в барботажному режимі перемішування різко зменшує розчинність кисню; під час переходу в ламінарний режим насичення відновлюється.

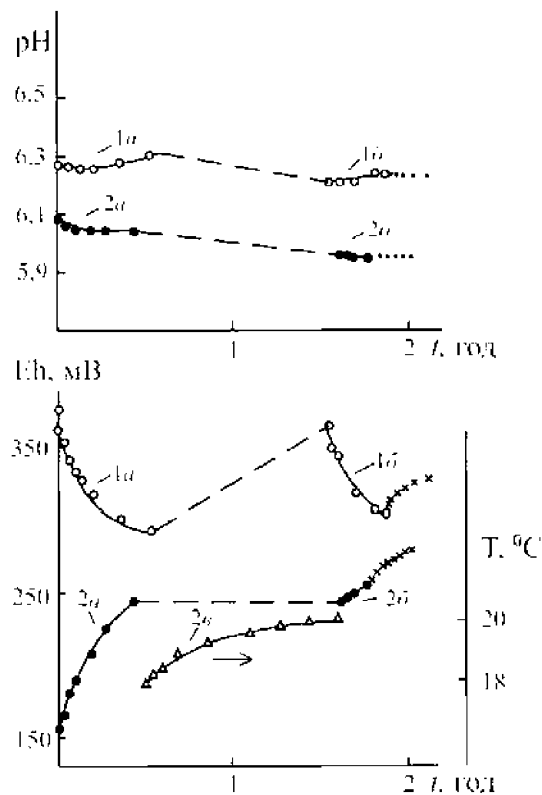


Рис. 8. Вплив режиму перемішування на pH–Eh-характеристики насиченого (1) і ненасиченого киснем (2) повітря розчинів 0,1 М NaCl: *a, b* – турбулентні режими, *c* – ламінарний режим. Хрестиками позначені лінії релаксації після зупинки перемішування.

Ще цікавіші зміни Eh спостерігаються під час турбулентного перемішування ненасиченого за киснем розчину 0,1 М NaCl (криві 2). На першому етапі (2 *a*) бачимо швидке затухаюче збільшення, що вказує на прискорене поглинання кисню із повітря. При цьому значення pH знову майже не змінюється. В ламінарному режимі значення Eh залишається незмінним (кисень не поглинається), а значення pH зменшується на 0,2 од. На другому етапі турбулентності значення Eh знову починає зростати при постійному значенні pH. Це означає, що на етапі 2 *a* розчин так і не став насиченим за киснем, тому насичення продовжується і на етапі 2 *в*. Криві релаксації показують, що кінцевий етап зразка № 2 схожий на зразок № 1. В обох дослідях при перемішуванні спостерігалось незначне підвищення температури (1–2 °С) на кожному етапі, але ця температура ніколи не перевищувала кімнатної. Характер наближення цих температур до кімнатної показано на рис. 8 для етапу 2 *с* (ламінарний).

Одержані результати показують, що pH–Eh-характеристики розчинів при ламінарному режимі перемішування практично не змінюються. Отже, відсутні серйозні структурні зміни у воді. Проте турбулентний режим різко прискорює структурні зміни, які ведуть до певного квазірівноважного етапу і одночасно сильно зменшують розчинність кисню.

На перший погляд здається, що виявлене зменшення розчинності кисню в досліді №1 могло бути наслідком відміченого вище підвищення температури. Але прості розрахунки показують, що при підвищенні температури на 2 °С розчинність кисню у 0,1 М NaCl з 20 °С може зменшитись лише на 4 %, а фактичний вміст O₂ у розчині на етапах 1 *a* і 1 *в* за даними Eh зменшився на 14,5 %. Отже, головну роль тут відіграла не фізична температура розчину, а зовсім інший фактор. На наш погляд, цим фактором може бути тільки підвищення структурної температури води у розчині до 32 °С, яке відповідає зменшенню розчинності O₂ на 16,5 %. Введене в науку ще Берналом поняття структурної температури досі ґрунтується тільки на непрямих доказах залежності ІЧ-спектру води від температури [14]. Наш експеримент ми вважаємо першим прямим доказом, який фіксує реальні фізичні наслідки

підвищення структурної температури води у розчині. Разом з тим він підтверджує правомірність уявлень про структурну пам'ять води. Справді, в досліді № 1 розчин після етапу 1 *a* знаходився в певному квазірівноважному стані, що відповідає досягнутому рівню енергії розчину. Під час переходу на ламінарний режим перемішування зі зниженням рівня енергії, цей етап виявився дуже нестійким і розчин досить швидко повернувся до первинного стану, набагато ближчого до справжньої структурної рівноваги. Дослід № 2 показує, що явно нерівноважні розчини ніякої структурної пам'яті не мають.

Порівняння результатів першої стадії барботажу на рис. 3 з даними рис. 8 для проби №1 показує ідентичний характер змін значень E_h під час різних змін значень рН. На рис. 3 рН стрімко зростає впродовж 10 хв і це ми пов'язували з вимиванням CO_2 і O_2 . А на рис. 8 значення рН спочатку дещо зменшується, а з 15 хв починає дуже повільно зростати. Отже, у випадку турбулентного перемішування зменшення концентрації O_2 у розчині чомусь практично не вплинуло на рН, яке теоретично повинно було вирости на 0,7 од. Це свідчить про те, що при турбулентному перемішуванні CO_2 із проби не видаляється, а його присутність практично повністю нівелює вплив втрат O_2 за рахунок зв'язування усіх "новонароджених" йонів OH^- : $CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$. В результаті на відміну від O_2 , пересичення розчину за CO_2 не було і виділятися при перемішуванні він не міг. Зате під час барботажу газовий потік легко вимиває не тільки O_2 , але й CO_2 . Тому є усі підстави стверджувати, що перший етап барботажного процесу є, в основному, результатом турбулентного характеру перемішування розчину бульбашками газу і його можна виділити в окремий вид БХЕ під назвою турбулентний БХЕ.

Результати другого етапу барботажного процесу вже залежать від змін в інтерфейсах та характеру утворених аерозолів. При цьому основними є зміни значень рН, які майже не зв'язані із змінами значень E_h . В результаті тут формуються два основні види барботажних ефектів – кислотний БХЕ (коли рН зменшується) і лужний БХЕ (коли рН збільшується). Крім цього, до барботажних хімічних ефектів необхідно віднести і диференціацію йонів, яка спостерігається під час барботажу повітря через морську воду або через змішані розчини різних солей [1, 5]. Отже, слід розрізняти чотири види барботажних ефектів, які повинні мати різні механізми:

1. Турбулентний ефект – початковий етап барботажу, коли за рахунок підвищення структурної температури води зменшується розчинність кисню і величина E_h , а газовим потоком виносяться як O_2 , так і CO_2 , що веде до зростання значення рН.
2. Кислотний БХЕ – постійне зменшення значення рН при незначних змінах значень E_h в результаті акумуляції кислотного інтерфейсу у розчині.
3. Лужний БХЕ – постійне збільшення значення рН при незначних змінах значень E_h внаслідок втрати кислотного аерозолу.
4. Йонний БХЕ – збагачення аерозолів деякими йонами із змішаних розчинів солей, особливо помітне при утворенні морських аерозолів.

Із перелічених процесів механізм відомий покищо лише для п. 1 (див. вище); механізми інших процесів на молекулярному рівні залишаються ще невідомими. Спробуємо виявити їх на основі сучасних уявлень про структуру води і водної поверхні та фізико-хімічного аналізу структурних перетворень в об'ємній і поверхневій зонах водних розчинів.

Як показано в [11, 15], рідка вода при T до $100\text{ }^\circ\text{C}$ має мерехтливую кластерно-полімерну структуру, основу якої складають об'ємні кластери $(H_2O)_n$ з числом молекул води від 6 (N6) до 20 (N20) та їх асоціати (полімери). Зв'язки між молекулами H_2O в кластерах (і між кластерами в полімерах) здійснюються за допомогою слабких водневих зв'язків $HO \cdots OH_2$, енергія яких за Полінгом дорівнює лише 4,5 ккал/моль (18,8 кДж/моль). Термодинамічна стійкість кластерів найменша в N6 і зростає до N20. Тому під час нагрівання першими починають розриватись найслабші зв'язки між кластерами (деполімеризація) і в найбільш структурно напружених кластерах N6–N8, які відповідають за розчинність газів. Це і викликає зменшення розчинності O_2 . Крім об'ємних кластерів у воді завжди присутні незначні домішки димерів $(H_2O)_2$ та мономерних молекул H_2O . Якщо

молекули H_2O можуть розміщуватись всередині багатьох кластерів, то димери $(\text{H}_2\text{O})_2$ змушені розташовуватись в міжкластерному просторі і їх можна вважати структурними дефектами рідкої води. Особлива роль $(\text{H}_2\text{O})_2$ для води полягає в тому, що тільки вони здатні до часткової автоіонізації $[(\text{H}_2\text{O})_2(\text{p-n}) \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{p-n}) + \text{OH}^-(\text{p-n})]$ і забезпечують появу в ній при $25\text{ }^\circ\text{C}$ йонів H_3O^+ (спрощено H^+) та OH^- в концентраціях 10^{-7} моль/л. Це визначає величину йонного добутку води [16]: $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ і $\text{p}K_w = -\log K_w = 14$.

При нагріванні води до $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ значення K_w зростає рівномірно, а починаючи з $340\text{ }^\circ\text{C}$, починає зменшуватись внаслідок розпаду димерів $(\text{H}_2\text{O})_2(\text{p}) \leftrightarrow 2\text{ H}_2\text{O}(\text{p})$. Екстремальний характер змін K_w якраз і вказує на зв'язок $(\text{H}_2\text{O})_2$ з pH розчинів [11].

Поверхня води і водних розчинів солей товщиною до 100 нм (interface) має особливу складну будову, основою якої є подвійний електричний шар (ПЕШ), сформований плоско орієнтованими молекулами води і найпоширенішими у розчині йонами. Цей інтерфейс намагається виштовхувати із себе заряджені частинки (йони), тому він має дуже низьку мінералізацію. Результати досліджень поверхні води дуже суперечливі, але найновіші комп'ютерні дослідження міжмолекулярної взаємодії в зоні інтерфейсу показали, що поверхня води при звичайних умовах може бути тільки кислою [17]. Її pH не може перевищувати 4,9 од., а pOH ($\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$) може змінюватись в границях від 7,7 до 8,4 од. В такому випадку значення K_w , який є сумою pH і pOH , в інтерфейсі може знаходитись в межах від 12,5 до 13,2 од. Таких значень K_w набуває під час нагрівання води, відповідно, до 83 і 50 $^\circ\text{C}$. Отже, вода в інтерфейсі має високу структурну температуру і, відповідно, підвищену концентрацію димерних молекул $(\text{H}_2\text{O})_2$. Це свідчить про те, що структура води в зоні контакту газ/вода мусить бути сильно змінена. Є всі підстави вважати, що під впливом поверхневих сил об'ємні кластери води руйнуються повністю і перетворюються в "плоскі" циклічні кластери $\text{N}_3 - \text{N}_6$, які, звичайно, є основними елементами структури води лише при $100-220\text{ }^\circ\text{C}$ [11]. Плоскі кластери легко підлаштовуються до плоскої поверхні поділу газ/вода і зв'язуються між собою водневими зв'язками з утворенням більш або менш густих поверхневих стягуючих сіток, які визначають величину поверхневого натягу. Ця структура може легко вбудовувати в себе йони H_3O^+ , які навіть в об'ємній воді охоче утворюють асоціати $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ і $(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ [18]. В результаті поверхня води абсорбує H_3O^+ -йони, набуває позитивного заряду і стає кислою; а для збереження нейтральності системи нижній шар інтерфейсу, на думку авторів [17], збагачується йонами OH^- і стає негативно зарядженим. Отже, у формуванні ПЕШ на поверхні води головну роль відіграють йони димерної води, яка в інтерфейсі стає одним із основних елементів структури. Таким і є, на наш погляд, механізм утворення кислотного інтерфейсу на поверхні поділу фаз газ/вода, який під час барботажу обумовлює виникнення кислотного або лужного БХЕ. На жаль, на основі розвинутих уявлень пояснити йонний БХЕ не можна.

Відмітимо, що між інтерфейсом і об'ємним розчином може відбуватись дифузійний обмін молекулами і йонами, який призводить до виникнення певних градієнтів концентрації окремих часток. Разом з тим зазначимо, що як кислотний, так і лужний БХЕ повинні мати певні межі зміни значень pH . Є усі підстави очікувати, що при кислотному БХЕ значення pH не може бути нижчим за 4,9, а при лужному – вищим, мабуть, 9,5 од. Якщо це припущення вірне, то барботаж у розчинах з $\text{pH}_0 > 9,5$ повинен давати лужний аерозоль, краплини якого будуть мати уже негативний заряд. Цілком можливо, що це і було причиною того, що автори [2], які не контролювали значення pH води в системі, одержали не позитивно, а негативно заряджений аерозоль. Високе значення pH в їх закритій системі мусило виникнути через постійне вимивання кисню із води потоком азоту. В одному із наших дослідів дистильована вода в промивальці під час пропускання аргону протягом декількох днів показала $\text{pH} > 10$ (червоне забарвлення індикатора фенолфталеїну).

Вивчаючи інформацію про поведінку йонів на поверхні води і водних розчинів солей, ми помітили, що деякі йони (K^+ , Br^-) все таки можуть якось зв'язуватись в інтерфейсі [13, 19]. Чим же відрізняється ця пара йонів від спорідненої пари Na^+ і Cl^- ? Тільки тим, що перша пара дуже легко взаємно поляризується і може утворювати доволі стійкі нейтральні

комплекси KBr^0 ("йонні пари"). Друга пара – практично не поляризується і утворювати йонні пари не може. А комплекси KBr^0 на відміну від вільних йонів K^+ і Br^- із інтерфейсу виштовхуватись не будуть і можуть там виходити навіть у поверхневу плівку розчину, а з неї – і в аерозолі. Такі міркування призвели нас до висновку, що диференціація йонів під час барботажу повинна йти тільки за участю нейтральних йонних пар. Цю гіпотезу детально обґрунтуємо в іншій роботі. А тут покажемо, до яких висновків можна прийти, використовуючи таку гіпотезу при оцінці можливих наслідків барботажу повітря через морську воду, склад якої наведено в таблиці 5. Компоненти розчину, які не враховувались у термодинамічних розрахунках, відмічені в таблиці знаком запитання. Нагадаємо, що морські аерозолі завжди збагачені йонами K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Br^- , SO_4^{2-} і PO_4^{3-} .

В морській воді зустрічається багато різних йонних пар, в тому числі і нейтральних, які мають право брати участь в утворенні тонких аерозолів. Судячи із наявного складу розчинів, в інтерфейс йони K^+ попадають у виді йонних пар $KHCO_3^0$ і KBr^0 , йони Sr^{2+} і Ca^{2+} – у виді пар $SrCO_3^0$ і $SrSO_4^0$, $CaCO_3^0$, йони PO_4^{3-} – у виді пар $MgHPO_4^0$ і $CaHPO_4^0$, $KH_2PO_4^0$. Тому морські аерозолі повинні відноситись не до хлоридного, а до сульфатно- і бікарбонатного типу розчинів. Цей висновок можна перевірити, вивчаючи хімічний склад океанічних дощів.

Усе вищесказане дозволяє стверджувати, що йонний БХЕ відбувається шляхом розділення йонів розчину за їх здатністю утворювати нейтральні йонні пари. До речі, висока структурна температура в інтерфейсі сприяє дегідратації йонів і полегшує процес утворення йонних пар. Це приводить до зменшення концентрації відповідних йонів в інтерфейсі і викликає дифузійний потік цих йонів із об'єму в зону інтерфейсу. Формально це буде виглядати як адсорбція відповідних йонів інтерфейсом.

Барботажні ефекти відіграють важливу роль в багатьох промислових і природних процесах і можуть мати певні геохімічні прояви. Найважливішим із цих проявів є кислотний характер морських аерозолів, який є наслідком лужного БХЕ в морських бурунах. Ця кислотність і визначає позитивний заряд часточок аерозолу, який ще недавно приписували надлишку катіонів металів. На наш погляд, катіони не можуть впливати на заряд краплинок, оскільки потрапляли в них лише у виді нейтральних йонних пар. Але головним наслідком втрати з аерозолем кислотного інтерфейсу є підвищення значення рН морської води, що напевно відіграло значну роль у підтримці лужного характеру морських вод протягом всього фанерозою, незважаючи на розчинення в них величезних мас кислих вулканічних газів.

Таблиця 5. Основні йони морської води та форми їх йонних комплексів (за [20–22] з доповненнями)

Йони	Вміст, мг/л	$\alpha_e \cdot A^3$	Форми існування (молярні %)
Na^+	10700	0,079	Na^+ (98,5), $NaSO_4^-$ (1,4), $NaHCO_3^0$ (0,1)
Cl^-	19000	3,59	Cl^- (~ 100)
Mg^{2+}	1230	- 0,71	Mg^{2+} (87,7), $MgSO_4^0$ (11,7), $MgHCO_3^+$ (0,5), $MgCO_3^0$ (0,1)
Ca^{2+}	412	0,28	Ca^{2+} (85,3), $CaSO_4^0$ (13,9), $CaHCO_3^+$ (0,7)
Sr^{2+}	8,1	0,75	Sr^{2+} (?), $SrSO_4^0$ (?), $SrHCO_3^+$ (?), $SrBr^+$ (?)
K^+	380	0,90	K^+ (?), KSO_4^- (?), $KHCO_3^0$ (?), KBr^0 (?)
Br^-	67	5,02	Br^- (?), $SrBr^+$ (?), KBr^0 (?)
SO_4^{2-}	2650	5,83	SO_4^{2-} (51,4), $CaSO_4^0$ (5,0), $MgSO_4^0$ (22,0), $NaSO_4^-$ (20,9)
CO_3^{2-} HCO_3^-	} 140	4,81 ?	CO_3^{2-} (23,9), $CaCO_3^0$ (13,7), $MgCO_3^0$ (44,7), $NaCO_3^-$ (17,7) HCO_3^- (73,8), $CaHCO_3^+$ (3,1), $MgHCO_3^+$ (12,5), $NaHCO_3^0$ (10,6)

Примітка. α_e – електронна поляризація. Йон Mg^{2+} практично не поляризується, але за рахунок високого значення заряду може викликати сильну поляризацію різних аніонів. Форми існування йонних комплексів розраховані в 1977 р. В. С. Савенко для води з $S = 35 \%$ за $15^\circ C$.

Помітну роль барботажні процеси повинні відігравати у зоні водоспадів, де можливі прояви як турбулентного, так і кислотного БХЕ. Тому вода після водоспаду мусить бути збідненою киснем і помітно підкисленою. Підвищена кислотність полегшує руйнування кристалічних порід і допомагає воді швидше формувати русло річки. А знижений вміст кисню повинен помітно впливати на характер річкового біоценозу в радіусі декількох кілометрів (це варто перевірити). Проте в цілому прояви кислотного БХЕ мусять бути набагато слабшими від лужного, оскільки зміни у воді в першому випадку мають тимчасовий характер і не можуть зберігатись довго.

Відмітимо, що в науковій літературі останніх років почали з'являтися експериментальні роботи з водної тематики, автори яких обмежуються вимірюванням тільки значень Eh , або тільки значень pH [6, 23, 24]. В результаті виникають нічим не обґрунтовані висновки про те, що вже при простому перемішуванні розчинів можуть розриватись хімічні зв'язки в молекулах H_2O з утворенням пероксиду водню H_2O_2 [24]. Наша робота показує, що навіть слабкі водневі зв'язки у водних розчинах починають руйнуватись лише тоді, коли перемішування переходить в турбулентний режим з досить високою енергією. Хочеться відзначити, що деякі висновки і пояснення, сформульовані в цій роботі, мають поки що гіпотетичний характер. Сподіваємось, що подальші експериментальні і теоретичні дослідження процесів барботажу зможуть довести їх правильність.

Висновки

Експериментально досліджено процес зміни значень pH і Eh у воді і водних розчинах $NaCl$ за $20^\circ C$ під час пропускання через них чистих газів (N_2 , O_2 , повітря без CO_2) протягом 3-х годин. Вивчено різні режими барботажу (через скляні фільтри, газовий фільтр, капілярну трубку) за різних швидкостей подачі газів ($20-140 \text{ см}^3/\text{хв}$) і концентрацій $NaCl$ ($0,1 - 0,3 - 0,5 \text{ M}$). Отримані результати проаналізовано з урахуванням сучасних уявлень про структуру і властивості води, водних розчинів та їх поверхні (interface).

Встановлено, що барботаж на скляних фільтрах складається з двох етапів. Протягом перших 10 хв (етап I) значення pH стрімко збільшується, а значення Eh зменшується (повільніше) внаслідок незвичайно швидкого вимивання розчинених CO_2 і O_2 . На другому етапі (II) значення Eh продовжує повільно зменшуватися, а значення pH може як збільшуватися (великі бульбашки газу), так і зменшуватися (дрібні бульбашки). Це вказує на кислотний характер поверхні поділу фаз газ/вода і, відповідно, частинок аерозолу, що утворюється.

Спеціальні досліди на магнітній мішалці показали, що $pH-Eh$ -характеристики $0,1 \text{ M}$ $NaCl$ починають явно змінюватись тільки в разі переходу режиму перемішування від ламінарного до турбулентного, що призводить до значного підвищення структурної температури води і значного зменшення розчинності O_2 (але не CO_2 !). Цей результат свідчить про те, що перемішування розчинів бульбашками газу має турбулентний характер, а поверхня бульбашок повинна мати підвищений вміст димерних асоціатів води $(H_2O)_2$, що забезпечують кислотні властивості інтерфейсу. Тому аерозолі, утворені цими бульбашками, теж є кислими і при їх винесенні газовим потоком значення pH розчину збільшується (лужний БХЕ), а при акумуляції в розчині - зменшується (кислотний БХЕ). У зв'язку з цим I етап барботажу слід виділити в окремий вид турбулентного БХЕ, коли значення Eh швидко зменшується, а значення pH збільшується за рахунок підвищення структурної температури і виносу O_2 і CO_2 газовим потоком.

У змішаних розчинах солей під час барботажу газів може виникати і йонний БХЕ, що приводить до збагачення аерозолу деякими йонами. Для пояснення цього виду БХЕ була

запропонована гіпотеза нейтральних йонних пар, яка задовільно пояснює генезис і властивості морських аерозолів.

БАРБОТАЖНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ: ИХ ВИДЫ, МЕХАНИЗМЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ

С.В. Кушнир, М.В. Кость, Р. П. Козак

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины, г. Львов

e-mail: M_Kost_2007@ukr.net

Экспериментально исследованы изменения значений pH и Eh в воде и водных растворах NaCl при 20 °C во время пропускания чистых газов (N₂, O₂, воздуха без CO₂) в различных режимах барботажа. Результаты проанализированы с учетом современных представлений о структуре жидкой воды и ее поверхности (интерфейса). Как правило, барботажный процесс состоит из двух этапов: I – первые 10 минут с быстрым увеличением значений pH и уменьшением Eh, вследствие вымывания растворенных CO₂ и O₂; II – до 2-3 часов, когда Eh продолжают медленно уменьшаться, а pH может как расти (щелочной БХЭ) так и уменьшаться (кислотный БХЭ), что указывает на кислотный характер поверхности раздела фаз газ/вода и аэрозолей, образованных при барботаже. Специальные опыты на магнитной мешалке показали, что заметные изменения значений pH и Eh начинаются только после перехода перемешивания из ламинарного режима в турбулентный, что приводит к значительному повышению структурной температуры воды и соответствует уменьшению растворимости кислорода и величины Eh. Это и есть основная причина изменений на первом этапе барботажа, который можно назвать турбулентным БХЭ. Отдельно нужно выделить дифференциацию ионов при барботаже в смешанных растворах солей. Для объяснения этого явления ионного БХЭ предложена и обоснована гипотеза нейтральных ионных пар, которая удовлетворительно объясняет генезис и свойства морских аэрозолей.

Ключевые слова: вода, растворы, барботажные химические эффекты (БХЭ), механизмы БХЭ, структурная температура воды, морские аэрозоли.

BARBOTAGE CHEMICAL EFFECTS: THEIR TYPES, MECHANISMS OF OCCURRENCE AND GEOCHEMICAL MANIFESTATIONS

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

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

e-mail: M_Kost_2007@ukr.net

The changes of pH and Eh in water and aqueous NaCl – solutions at 20 °C during the transmission of pure gases (N₂, O₂, air, CO₂) in different modes of barbotage are experimentally investigated. The results are analyzed taking into account modern notions of the structure of liquid water and its surface (interface). Generally, the barbotage process consists of two stages: I – the first 10 minutes with the rapid increasing in pH and decreasing in Eh due to leaching of dissolved CO₂ and O₂; II – up to 2-3 hours when Eh continues to decrease slowly, but pH can increase (alkaline BCE) or decrease (acid BCE), indicating the acidic nature of gas/water surface and aerosols produced during barbotage. Special experiments on the magnetic stirrer showed that noticeable changes in pH and Eh begin only after the transition from laminar regime of mixing to turbulent, which leads to a significant increasing of the structural temperature of water and a corresponding reduction in the solubility of oxygen and Eh values. This is the main reason for the changes at the first step of barbotage, which can be called as the turbulent BCE. We must highlight the differentiation of ions during barbotage in mixed salt solutions. To explain this phenomenon of

ion BCE, the hypothesis of neutral ion pairs has been proposed and substantiated, which satisfactorily explains the genesis and properties of marine aerosols.

Keywords: water, solutions, barbotage chemical effects (BCE), mechanisms of BCE, structural temperature of water, marine aerosols.

Список літератури:

1. Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы) / Р. Хорн. — М.: Мир, 1972. — 398 с.
2. Bhattacharyya J. Charge Separation from the Bursting of Bubbles on Water / J. Bhattacharyya, J. T. Maze, G. E. Ewing, M. F. Jarrold // *J. Phys. Chem. A.* — 2011. — 115. — P.5723—5728.
3. Chaplin M. Theory VS Experiment: What is the Surface Charge of Water? / M. Chaplin // *Water.* — 2009. — No 1. — P. 1—28.
4. Blanchard D. C. The electrification of the atmosphere by particles from bubbles in the sea / D. C. Blanchard // *Prog. Oceanogr.* — 1963. — 1. — P. 71—202.
5. Bloch M. R. 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. Щепак В. М. “Живая” правда о “живой” воде / В. М. Щепак // *Геофиз. журнал.* — 2008. — Т. 30. — № 2. — С. 91—115.
7. Кушнір С. В. Барботажний хімічний ефект і його вплив на властивості морської води / С. В. Кушнір, М. В. Кость, Р. П. Козак // *Доповіді НАН України.* — 2015. — № 2. — С. 89—95.
8. Краткий справочник по химии / И. Т. Горюновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. — К.: Изд-во АН УССР, 1962. — 659 с.
9. Растворимость некоторых газов в воде (при Т от 0 до 100 °С) [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [http://www.dpva.info/Quide/Guide Physics/Solvability/SolubilityofSomeGases](http://www.dpva.info/Quide/Guide_Physics/Solvability/SolubilityofSomeGases). — Дата звернення 15.08.2014.
10. Антропов Л. И. Теоретична електрохімія / Л. И. Антропов. — К.: Либідь, 1993. — 544 с.
11. Кушнір С. Структура і властивості чистої води за різних термобаричних умов (фізико-хімічний аналіз) / С. Кушнір // *Мінералогічний збірник.* — 2012. — № 62. — Вип. 2. — С. 236—245.
12. Федорова А. А. Поверхностное натяжение и адсорбция электролитов на границе раздела фаз водный раствор-газ / А. А. Федорова, М. В. Улитин // *Журн. физич. химии.* — 2007. — Т. 81. — № 7. — С. 1278—1281.
13. Hong-tao Bian. Increased interfacial thickness of the NaF, NaCl and NaBr salt aqueous solutions probed with non-resonant surface second harmonic generation (SHG) / Bian Hong-tao, Feng Ran-ran, Xu Yan-yan, Guo Yuang, Wang Hong-Fei // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2008. — No 10. — P. 4920—4931.
14. Антонченко В. Я. Основы физики воды / В. Я. Антонченко, А. С. Давыдов, В. В. Ильин. — К.: Наук. думка, 1991. — 672 с.
15. Кушнір С. В. Структура і властивості води при невисоких температурах / С. В. Кушнір // *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: мат. II Міжнар. наук.-практ. конф. (8–11 жовтня 2014 р., Київ) [Електронний ресурс].* — К.: НУТУ “КП”, 2014. — С. 105—108. — Режим доступу: http://wtwst.org.ua/Abstracts_PURE_WATER_2014.pdf. — Дата звернення 11.10.2014.
16. Bandura A. V. The ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density / A. V. Bandura, S. N. Lvovs // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 2006. — 35, No 1. — P. 15—30.

17. Vacha R. 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 and P. Jungwirth // Proc. Nat. Academ Sci USA. — 2007. — 104, No 18. — P. 7342—7347.
18. Woutersen Sander Ultrafast Vibrational Structural Dynamics of the Proton in Liquid Water / Sander Woutersen, Huib J. Bakker // Phys. Rev. Letters. — 2006. — 96. — P. 138305/1—4.
19. Hong-tao Bian Specific Na⁺ and K⁺ cation effects on the interfacial water molecules at the air/aqueous salt solution interfaces probed with nonresonant second harmonic generation / Bian Hong-tao, Feng Ran-ran, Guo Yuang, Wang Hong-Fei // J. Chem. Phys. — 2009. — 130. — P. 134709/1m11.
20. Крайнов С. Р. Основы геохимии подземных вод / С. Р. Крайнов, В. М. Швец. — М.: Недра, 1980. — 285 с.
21. Справочник химика / под ред. В. П. Никольского. — М. —Л.: Химия, 1982. — 285 с.
22. Шопф Т. Палеоокеанология / Т. Шопф. — М.: Мир, 1982. — 311 с.
23. Букатый В. И. Измерение физико-химических характеристик воды при различных физических воздействиях с учетом переходных процессов / В. И. Букатый, П. И. Нестерюк // Ползуновский вестник. — 2010. — № 2. — С. 60—65.
24. Стыркас А. Д. Химические процессы в воде при ее движении / А. Д. Стыркас, И. Г. Никишина // Журнал неорганической химии. — 2009. — Т. 54. — № 6. — С. 1025—103