

**Святослав КУШНІР, Роман КОЗАК, Марія КОСТЬ, Ірина САХНІЮК**

## **ВПЛИВ БАРБОТАЖНО АКТИВОВАНОЇ ВОДИ НА ХІМІЧНУ СТІЙКІСТЬ МЕТАЛІВ У РОЗЧИНАХ СОЛЕЙ**

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України  
бул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060. E-mail: M\_Kost\_2007@ukr.net*

**Svyatoslav KUSHNIR, Roman KOZAK, Mariya KOST', Iryna SAKHNYUK**

## **EFFECT OF BARBOTAGE-ACTIVATED WATER UPON CHEMICAL STABILITY OF METALS IN SALT SOLUTIONS**

*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the NAS of Ukraine  
3a, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: M\_Kost\_2007@ukr.net*

### **ABSTRACT**

It is shown that barbotage activation (BA) occurs by means of increasing structural temperature of water and leads to increased chemical activation of H<sub>2</sub>O molecules and dissolved oxygen. It is established that BA has a quasi-steady character. Therefore, when external short-term influences in changes of pH and Eh characteristic peaks appear or steps that can be used to study the interaction of solutions with various metals and their alloys. It is shown that in the barbotage system Ar/NaCl solution, copper is very easily oxidized with dissolved oxygen both in acid and in alkaline medium.

**KEY WORDS:** *solutions of salts, passive sparging gases, structural temperature of water, structural activation, structural quasi equilibrium, chemical resistance of metals.*

Металоконструкції часто працюють у середовищі водних розчинів солей з підвищеними агресивними властивостями. Існуючі методи вивчення хімічної стійкості металів у таких розчинах довготривалі, що зумовлено дифузійною природою взаємодії металу з розчином [1]. У практичній роботі експрес-метод суттєво б пришвидшив вибір найбільш хімічно стійких матеріалів. Відкрите нами явище барботажного хімічного ефекту (БХЕ), яке виникає при пропусканні “пасивних” (по відношенню до води) газів через розчини солей відкриває можливості розроблення такого методу [2]. Раніше встановлено, що причиною БХЕ є інтенсивне формування кислих інтерфейсів газ/вода з високою структурною температурою [3]. При барботажі одна частина цього інтерфейсу переходить у кислотний аерозоль, а друга – “розчиняється” в об’ємному розчині, значно збільшуючи його хімічну активність. Перемішування розчину при барботажі має різко виражений турбулентний характер, що може практично зняти дифузійні обмеження при взаємодії металів із розчинами. Це дозволяє припустити, що на основі барботажно-активованих розчинів можна розробити експрес-метод визначення хімічної стійкості металів і їх сплавів у сольових розчинах.

Мета роботи – вивчити характер змін pH і Eh у барботажній системі газ/розчин солі при зовнішніх впливах і короткочасному зануренні різних металів та визначити можливість застосування барботажно-активації розчинів в аналітичній практиці.

### **МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ**

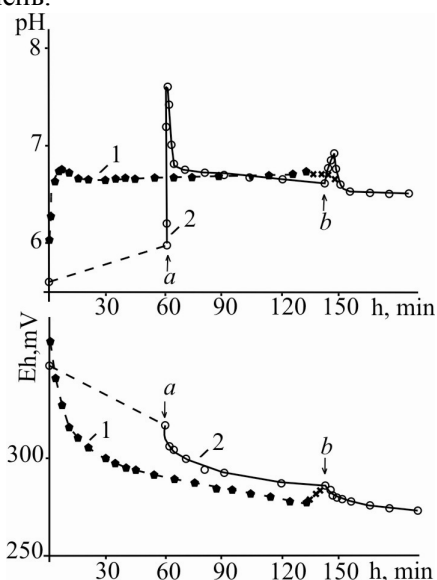
Для барботажу використовували аргон, азот та очищене від CO<sub>2</sub> повітря із балонів. Швидкість подачі газів регулювали реометрами від плазмотрона Perkin-Elmer ICP 600. Подачу газів у розчини проводили через газовий скляний фільтр Г-29 (ПС-1) зверху вниз, що забезпечувало пінний режим барботажу. Температуру в розчинах підтримували на рівні 20 ± 1°C за допомогою водяного термостата MLN УН. Заміри pH і Eh здійснювали практично синхронно

на іонімірі И 160 М зі стандартним набором електродів. Початкові значення рН розчинів регулювали за допомогою крапельниць із 0.01 М розчинами КОН і НСІ.

Зразки для дослідів вирізали із відповідних листових металів у вигляді вузьких смужок, які при зануренні забезпечували площу контакту з розчином в 1...2 см<sup>2</sup>. Тривалість занурення не перевищувала 20 сек. Об'єм розчину для експерименту становив 35 см<sup>3</sup>, а швидкість пропускання газу – 75 см<sup>3</sup>/хв.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДІВ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 представлені результати двох дослідів з 0.1 М NaCl: 1) барботажа чистим повітрям; 2) барботажа аргонем при цій же швидкості пропускання зі спробами штучних змін рН і Eh. Криві 1 показують, як розвивається активація розчину в умовах, коли відсутні видимі причини для вимивання кисню із насиченого ним розчину. Проте навіть тут уже протягом перших 10 хв різко зростає рН (на 0,63 од.) та зменшується Eh (на 44 мВ), що засвідчує самовільне виділення кисню із розчину [3, 4]. Єдиною причиною цього процесу може бути тільки значне підвищення структурної температури води у розчині. Але після цих різких змін рН практично стабілізувався на рівні ~ 6,7, а Eh зменшувався рівномірно і дуже повільно. Все це вказує на те, що барботажна система повільно наближається до певного квазірівноважного стану. Цей стан значно відрізняється від початкової термодинамічної та структурної рівноваги і дуже нестійкий; тому після зупинки подачі газу – у період релаксації – рН і Eh самочинно починають повертатися у бік початкових значень.



**Рис. 1.** Зміни рН-Eh-характеристик барботажної системи газ / 0.1 М NaCl в часі: 1) пропускання чистого повітря; 2) пропускання аргону з введенням КОН (а) і 5 см<sup>3</sup> повітря (b) зі шприца.

Хрестиками позначені зміни після зупинки подачі газу (релаксація).

**Fig. 1.** Changes of pH-Eh-characteristics of the barbotage system gas/ 0.1 M NaCl in time of: 1) admitting through fresh air; 2) admitting of argon with injection of KOH (a) and 5 cm<sup>3</sup> of air (b) from Syringe.

By crosses are signed changes after stopping of gas supply (relaxation).

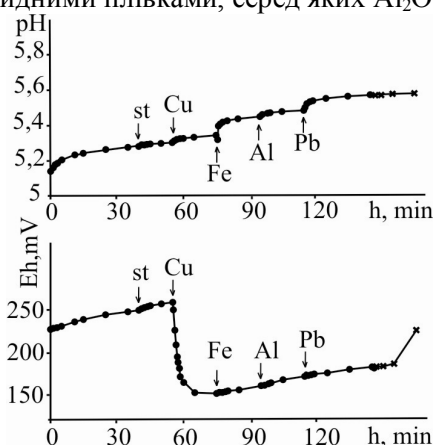
Дослід 2 на рис. 1 показує як реагує барботажно активована система (БАС) Ag/0.1 М NaCl на штучну зміну рН та концентрації кисню у газовій фазі. У цьому випадку уже необхідно враховувати вимивання кисню аргонем; тому краплю 0.01 М КОН ввели у розчин лише на 60-й хв (точка "а"). Як видно, це викликало появу на кривій рН різкого піка, після якого ця величина практично стабілізувалася на рівні квазірівноважного рН з дослідів 1. А Eh при цьому швидко зменшувався, поки не вийшов на криву, розташовану паралельно до кривої Eh з дослідів 1. Отже, БАС на штучні зміни рН реагує подібно до буферних розчинів: вона нейтралізує надлишкові іони ОН<sup>-</sup> за рахунок кислотного барботажного ефекту [3]. Eh при цьому не відновлюється, а переходить на нову лінію квазірівноважних значень з утворенням характерної сходинки.

Щоб виявити вплив кисню повітря на БАС в неї ввели пізніше 5 см<sup>3</sup> повітря із медичного шприца (точка "b" на кривій 2). Результат виявився неочікуваним і дуже подібним до

впливу КОН: на кривій рН появилася пік, а Eh плавно перейшов на нову лінію змін, утворивши нову сходинку. Пізніші дослідження показали, що цей “ефект шприца” зумовлений матеріалом його голки. В нашому випадку нікельована голка призвела в умовах БАС до короточасної реакції –  $Ni + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + H_2$ , – що викликало тимчасовий ріст рН та появу нової потенціалзадаючої системи  $H_2/H_2O$  і додаткове зниження Eh [4]. Повна відсутність впливу кисню введеного повітря на Eh засвідчує, що його перехід у розчин через границю газ/розчин дуже повільний, тобто зберігає дифузійний характер.

Висока чутливість БАС до присутності металу голки шприца спонукала нас перевірити поведінку в цих умовах інших металів (нержавна сталь, мідь, залізо, алюміній, свинець) у кислому ( $pH < 7$ ) і лужному ( $pH > 7$ ) середовищах. У ролі барботажного газу використовували аргон, для якого рівень квазірівноважного вмісту  $O_2$  у БАС повинен бути нижчим, а чутливість її до хімічного зв’язування кисню – вищою.

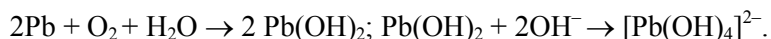
У цьому випадку розчин 0.1 М NaCl був ненасичений киснем; тому Eh тут у стані квазірівноваги постійно зростає, як і рН внаслідок барботажного лужного ефекту (рис. 2). Це означає, що у цій системі ніколи не виникає електрохімічна рівновага  $O_2/H_2O$ , тобто зміни рН і Eh стали практично незалежними. Як видно, при  $pH < 7$  нержавна сталь зовсім не впливає на БАС. Зате при короточасному контакті розчину з міддю рН дещо зростає, а Eh стрімко зменшується і плавно переходить на нову лінію квазірівноважного росту, яка практично зберігає початковий нахил. Це означає, що мідь у розчині активно реагує з розчиненим киснем, а після виймання її з розчину встановлюється нова квазірівновага з пониженим вмістом  $O_2$  в системі. Короточасні контакти з цією БАС заліза, алюмінію та свинцю не викликали на лінії Eh ніяких змін, але привели до появи на лінії сходинок зростання, висота яких збільшується в послідовності Fe – Pb – Al, що явно не узгоджується з рядом активності металів. Це засвідчує, що тут іони  $H^+$  реагували не з металами, а з їх оксидними плівками, серед яких  $Al_2O_3$  виявився найстійкішим.



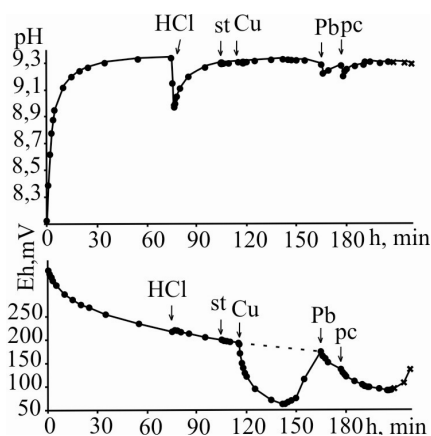
**Рис.2.** Вплив металів на рН-Eh-характеристики барботажно активованої системи Ar/0.1 М NaCl при  $pH < 7$ . Символи агентів впливу наведені на рисунку; st – нержавна сталь. Хрестиками позначені лінії релаксації.

**Fig. 2.** Effect of metals upon pH-Eh-characteristics of the barbotage-activated system Ar/0.1 М NaCl when  $pH < 7$ . Symbols of the influenced agents are shown in the figure; st – stainless steel. By crosses are signed the lines of relaxation.

У лужному середовищі БАС повинна реагувати на присутність лише тих металів, які здатні реагувати з іонами  $OH^-$ , або з розчиненим киснем. Введення у цю систему краплі 0.01 М HCl призводить до появи асиметричного піка зменшення рН, після чого цей показник повертається на квазірівноважний рівень. На кривій Eh це практично не відображається (рис. 3). Наступний контакт розчину з нержавною сталлю не вплинув на БАС. Мідь також не вплинула на рН розчину, але і тут викликала стрімке і тривале зниження Eh, яке з часом припинилось і крива Eh знову вийшла на рівень квазірівноважних значень (пунктирна лінія на рис. 3). Отже, і в лужному середовищі мідь малостійка стосовно розчиненого кисню. Наступний контакт БАС зі свинцем викликав помітне зменшення як рН, так і Eh, що може бути пов’язане з хімічними реакціями [5]:



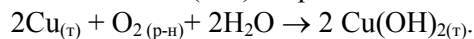
Подібний ефект спостерігали і при контакті з лабораторним пінцетом, виготовленим із хромованого металу ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – амфотерний). Судячи по змінах pH і Eh при релаксації (див. рис. 3) БАС і в лужному середовищі залишається нестійкою.



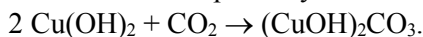
**Рис. 3.** Вплив HCl та різних металів на pH-Eh-характеристики барботажно активованої системи Ar/0.1 M NaCl при pH > 7. Символи агентів впливу наведені на рисунку; st – нержавна сталь, pc – пінцет. Хрестиками позначені лінії релаксації.

**Fig. 3.** Effect of HCl and different metals upon pH-Eh-characteristics of the barbotage-activated system Ar/0.1 M NaCl when pH > 7. Symbols of the influenced agents are shown in the figure; st – stainless steel, pc – pincers. By crosses are signed the lines of relaxation.

Одержані результати показують, що БАС може активно реагувати на присутність металів. Проте ця реакція звичайно визначається не положенням металу в ряді активності, а властивостями його захисної оксидної плівки. Тому мідь, яка немає захисної плівки, виявилась найменш стійкою в умовах БАС і в слабокислому, і в лужному середовищах. Враховуючи дослідні дані і відомі властивості сполук міді [5], окиснення її у БАС могло проходити з утворенням на поверхні дуже тонкої і невидимої плівки  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  за реакцією:



Це припущення підтверджується тим, що промита і висушена пластинка міді через 6 днів покрилась сіро-зеленими плямами основного карбонату:



Як показала перевірка, розчинений у дистильованій воді кисень в умовах БАС з міддю практично не реагує.

## ВИСНОВКИ

Показано, що барботажно активовані системи розчинів NaCl та інших солей вирізняються підвищеною хімічною активністю іонів  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  та молекул розчиненого кисню, і можуть значно пришвидшити прояви хімічної взаємодії металів з розчинами. Тому БАС можна вважати придатними для розробки методів експрес-аналізу хімічної стійкості металів і їх сплавів у відповідних розчинах. У ролі барботажного газу доцільно використовувати очищене від  $\text{CO}_2$  повітря, яке забезпечує пришвидшення стану активації і вищий вміст розчиненого кисню в умовах структурної квазірівноваги.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства элементов: справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – К.: Наук. думка. – 1965. – 807 с.
2. Кушнір С.В., Кость М.В., Сенів О.Р. Вплив барботажу “пасивних” газів на властивості води і водних розчинів хлориду натрію // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2015. – Т. 51, № 5. – С. 127–132.
3. Кушнір С. В. Причини барботажного хімічного ефекту і диференціації іонів при утворенні морських аерозолів (фізико-хімічний аналіз) // Доп. НАН України. – 2015. – № 7. – С. 91–98.
4. Антропов Л. І. Теоретична електрохімія / Під ред. В. П. Ріжко. – К.: Либідь. – 1993. – 546 с.
5. Реми Г. Курс неорганической химии. Том II / Под ред. А. В. Новоселовой. – М.: Мир, 1966. – 836 с.