

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
Геологический факультет

В.А. Королёв

**ТЕОРИЯ
ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ
ЯВЛЕНИЙ В ГРУНТАХ
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ**

Москва – 2015 г.

УДК 624.13:502/504:537.363
ББК 26.3в631.7

Рецензенты:

кандидат геолого-минералогических наук, зав. лабораторией Ю.В.Алёхин;
доктор геолого-минералогических наук, зав. Лабораторией охраны геологической
среды МГУ им. М.В.Ломоносова В.И.Сергеев

Королёв В.А.

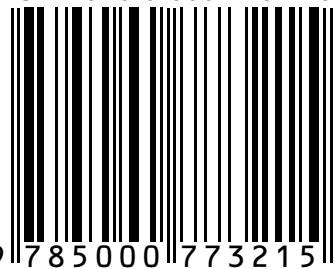
К68 Теория электроповерхностных явлений в грунтах и их применение. — М.: ООО «Сам полиграфист», 2015 — 468 с., илл.

ISBN 978-5-00077-321-5

В монографии впервые наиболее полно излагается теория электроповерхностных явлений в грунтах (электроосмоса, электрофореза, поверхностной проводимости и др.), а также их практическое применение в разных областях. Анализируются особенности двойного электрического слоя в грунтах, влияющие на их свойства, поверхностная проводимость, а также другие явления, сопутствующие электрокинетическим процессам (электромиграция неорганических и органических компонентов, электролиз, электрокоагуляция и др.). С учетом последних мировых достижений приводятся различные промышленные, в том числе инновационные, технологии, основанные на электроповерхностных явлениях в грунтах и широко применяемые в разных областях геологии, строительства, сельского хозяйства, а также для решения экологических задач, связанных с очисткой грунтов от токсичных загрязнений и восстановления загрязненных территорий.

Для специалистов в области инженерной и экологической геологии, геоэкологии, строительства, промышленной экологии, гидрогеологии, геокриологии, нефтяной геологии, геохимии, почвоведения, геофизики, географии, а также для студентов и аспирантов геологических вузов, обучающихся в указанных областях.

ISBN 978-5-00077-321-5



© Королёв В.А., 2015

Оглавление

Предисловие автора	7
Принятые обозначения	10

Часть 1. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ГРУНТАХ

Глава 1. История изучения электроповерхностных явлений	12
1.1. Открытие электрокинетических явлений	12
1.2. Теории двойного электрического слоя	15
1.3. Разработка теории электрокинетических явлений	26
1.4. Изучение электрокинетических явлений в грунтах	38
Глава 2. Теория двойного электрического слоя в грунтах	49
2.1. Теория образования ДЭС в грунтах	49
2.2. Теория простого двойного электрического слоя грунтов.. ..	56
2.3. Теория сложного двойного электрического слоя грунтов	73
2.4. Теория поляризованного двойного электрического слоя грунтов....	77
Глава 3. Закономерности влияния параметров ДЭС на свойства грунтов....	82
3.1. Влияние ДЭС на структурообразование грунтов	82
3.1.1. Учёт ДЭС в теории контактных взаимодействий	82
3.1.2. Влияние ДЭС на коагуляцию глинистых осадков неорганическими электролитами	89
3.1.3. Влияние ДЭС на коагуляцию глинистых осадков органическими электролитами	97
3.1.4. Влияние температуры на структурообразование грунтов....	101
3.2. Влияние параметров ДЭС на набухание грунтов	106
3.3. Влияние параметров ДЭС на уплотнение грунтов	118
3.4. Влияние параметров ДЭС на реологические свойства грунтов.....	126
Глава 4. Теория поверхностной проводимости в грунтах	129
4.1. Понятие поверхностной проводимости	129
4.2. Закономерности поверхностной проводимости в грунтах	135
4.2.1. Влияние минерального состава	135
4.2.2. Влияние состава и концентрации электролита порового раствора	137
4.2.3. Влияние плотности-влажности грунтов	141
4.2.4. Влияние внешних факторов	144
Глава 5. Теория электрокинетических процессов в грунтах	152
5.1. Теория электроосмоса в грунтах	152
5.1.1. Теория электроосмоса в дисперсных системах	152
5.1.2. Факторы, влияющие на электроосмос в грунтах	157
5.1.3. Электроосмос в закрытой системе	170
5.1.4. Электроосмос в не полностью водонасыщенных грунтах..	179

5.2. Теория электрофореза в грунтах	181
5.3. Теория потенциалов течения и седиментации в грунтах	184
5.4. Диффузиофорез в грунтах	188
5.5. Термодинамика электрокинетических процессов в грунтах	189
5.6. Анализ сопряженных потоков влаги при электроосмосе в грунтах.	194
Глава 6. Теория явлений, сопутствующих электрокинетическим процессам в грунтах.....	200
6.1. Теория электролиза воды в грунтах	200
6.2. Электрохимическая миграция ионов в грунтах	204
6.3. Теория электрокоагуляции и преобразования структуры грунтов..	211
6.3.1. Электрокоагуляция осадков	212
6.3.2. Диполофорез частиц грунтов.....	214
6.3.3. Электропреобразование структуры грунтов	215
6.4. Электронагревание грунтов	219
Глава 7. Теория электрохимической миграции неорганических компонентов в грунтах... ..	223
7.1. Электрохимическая миграция ионов щелочных и щелочноземельных металлов	223
7.2. Электрохимическая миграция тяжелых металлов	232
7.2.1. Электрокинетическая миграция тяжелых металлов	233
7.2.2. Электрохимическое выщелачивание тяжелых металлов ...	242
7.3. Электрохимическая миграция нитратов и анионных компонентов.	257
7.4. Электрохимическая миграция радионуклидов	261
Глава 8. Теория электрохимической миграции органических компонентов в грунтах	270
8.1. Электрохимическая миграция фенола	270
8.2. Электрохимическая миграция хлорорганических соединений	274
8.3. Электрохимическая миграция полиароматических углеводородов..	279
8.4. Электрохимическая миграция нефти и нефтепродуктов	281
8.4.1. Влияние минерального состава грунта	282
8.4.2. Влияние дисперсности грунта	284
8.4.3. Влияние физических свойств грунта	288
8.4.4. Влияние физико-химических свойств грунта	289
8.4.5. Влияние исходного соотношения «вода-нефть» в грунте...	291
8.4.6. Влияние процесса старения нефти	294
8.4.7. Влияние состава нефти	298
Часть 2. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ГРУНТАХ	
Глава 9. Использование электрокинетических явлений для изучения параметров ДЭС в грунтах	306

9.1.	Изучение параметров ДЭС грунтов по поверхностной проводимости..	306
9.1.1.	Методика изучения параметров ДЭС по поверхностной проводимости набухших грунтов	307
9.1.2.	Методика изучения параметров ДЭС по поверхностной проводимости уплотняемых грунтов	309
9.2.	Изучение параметров ДЭС грунтов с помощью электроосмоса.....	315
9.2.1.	Методика определения ζ -потенциала с помощью электроосмоса	316
9.2.2.	Характеристика граничных фаз связанной воды в пределах ДЭС с помощью электроосмоса	320
9.3.	Изучение параметров ДЭС грунтов с помощью электрофореза.....	323
9.4.	Использование электрокинетических явлений в грунтах при геофизических исследованиях	325
9.4.1.	Метод естественного поля (ЕП)	326
9.4.2.	Метод вызванной поляризации (ВП)	328
Глава 10.	Использование электрокинетических процессов в технической мелиорации грунтов	330
10.1.	Электроосмотическое водопонижение и осушение грунтов	330
10.2.	Электроуплотнение грунтов	335
10.3.	Электрохимическое закрепление и упрочнение грунтов	336
10.3.1.	Электрообработка грунтов	336
10.3.2.	Электролитическая обработка грунтов	338
10.3.3.	Электросиликатизация грунтов	341
10.4.	Электрокоагуляция и электроосаждение осадков в хвостохранилищах	349
10.5.	Электрорегулирование свойств грунтов	354
Глава 11.	Использование электрокинетических процессов в строительстве и инженерной защите территорий	357
11.1.	Электроосмотическое погружение и укрепление конструкций	357
11.1.1.	Электроосмотическое погружение свай и конструкций	357
11.1.2.	Увеличение несущей способности свай	357
11.1.3.	Электрохимическое закрепление грунтов при проходке выработок и строительстве горнотехнических сооружений.	362
11.2.	Электроосмотическое осушение и защита стен зданий	366
11.3.	Применение электрокинетических явлений для борьбы с неблагоприятными геологическими процессами	367
11.3.1.	Стабилизация оползней	367
11.3.2.	Ликвидация подтопления и заболачивания	370
11.3.3.	Ликвидация плывунов	370
11.3.4.	Борьба с криогенными процессами	371
Глава 12.	Использование электрохимических технологий при добыче полезных ископаемых	375

12.1. Электрохимические технологии при бурении скважин	375
12.2. Интенсификация добычи нефти с помощью диффузиофореза	378
12.3. Доизвлечение нефти с помощью электрообработки	382
12.4. Извлечение металлов в отвалах и хвостохранилищах	384
12.5. Добыча и сушка торфа	388
Глава 13. Использование электрохимических технологий в мелиорации почв.....	392
13.1. Улучшение структуры почв	392
13.2. Электромелиорация и борьба с засолением почв	393
13.3. Электрохимическое регулирование микробиологического состава почв и микробного электролиза	407
Глава 14. Использование электрохимических технологий для решения экологических задач	409
14.1. Технологии очистки грунтов от неорганических загрязнений.....	409
14.1.1. Технологии электрокинетического удаления тяжелых металлов	409
14.1.2. Технологии электрохимического выщелачивания тяжелых металлов	414
14.2. Технологии очистки грунтов от органических загрязнений	420
14.2.1. Технологии электрокинетического удаления органических токсикантов	420
14.2.2. Технологии электрохимического удаления органических токсикантов	423
14.3. Технологии очистки грунтов от радиоактивных загрязнений	423
14.3.1. Технологии электрокинетической локализации радионуклидов	424
14.3.2. Технологии электрокинетического и электрохимического удаления радионуклидов	426
14.4. Технологии электрохимической очистки воды	429
14.5. Инновационные электрокинетические и электрохимические технологии восстановления загрязненных грунтов	433
14.6. Технологии создания электрокинетических защитных экранов ..	441
Заключение	444
Литература	445

* * *

Предисловие автора

Важнейшей тенденцией развития современной инженерной геологии и экологической геологии является их практическая направленность на решение наиболее актуальных задач, связанных со строительством в сложных инженерно-геологических условиях, а также с решением наиболее острых экологических проблем.

Большая роль в этом вопросе принадлежит современным инновационным технологиям, разработка которых для целей инженерной и экологической геологии является весьма актуальной задачей. Среди этих технологий очень важная роль принадлежит методам воздействия на грунты с помощью поля электрического тока, в основе которых лежат различные электроповерхностные явления (электроосмос, электрофорез, фильтрационный и седиментационный потенциалы, поверхностная проводимость, электролиз, электрохимическая миграция ионов). Несмотря на то, что эти процессы и явления были открыты ещё в первой половине XIX в., их практическое применение началось только спустя почти сто лет в разных областях промышленности, техники, геологии, строительства, медицины и сельского хозяйства.

В инженерной геологии и, в частности, в технической мелиорации грунтов, эти методы стали применяться ещё в первой четверти XX в., но наиболее широко – с начала второй половины XX столетия. Их промышленное практическое применение, наряду с СССР, наиболее активно происходило в развитых зарубежных странах – США, Японии, Нидерландах, Франции, Великобритании и др. При этом сфера практического применения электрокинетических методов постоянно расширялась в разных геологических отраслях: их стали применять геофизики для поисков и разведки полезных ископаемых, для изучения строения массивов горных пород; их стали применять нефтяники для совершенствования методов добычи нефти; их стали применять для извлечения металлов из отходов промышленности; для доизвлечения и обогащения полезных ископаемых; для работ по мелиорации земель и т.д. В почвоведении и сельском хозяйстве на их основе появились методы для улучшения структуры почв, их рассоления и повышения плодородия.

В последнем десятилетии XX века электрокинетические методы получили своё новое и весьма важное практическое применение. С начала 1990-х гг. электрокинетические методы стали активно использоваться для решения различных экологических задач, в том числе связанных с очисткой грунтов, включая почвы, и подземных вод от токсичных загрязнителей. Появились инновационные электрохимические технологии восстановления грунтов, техногенных осадков, подземных вод, загрязнённых различными неорганическими или органическими токсикантами. Это новое важное направление использования электрокинетических явлений сейчас активно развивается в наши дни во всем мире, особенно в Нидерландах, США, Дании, Японии, Китае, Испании, Германии, Австрии, Канаде, Италии, Южной Корее и др. странах. На эти исследования в указанных странах выделяются огромные финансовые средства, а компании, занимающиеся промышленным применением

указанных технологий, получают ежегодный доход от реализации этих проектов в сотни тысяч и десятки миллионов долларов.

К сожалению, в России средства на решение экологических задач и восстановление загрязненных территорий пока ещё выделяются недостаточно. В России отсутствует единая государственная программа ликвидации накопленных очагов загрязнения территорий и их восстановления. В тоже время, анализ сложившейся ситуации показывает (см. Государственные доклады по экологическому состоянию России), что все урбанизированные территории России в настоящее время имеют превышения ПДК по многим токсичным веществам. В разных регионах России постоянно создаются новые очаги загрязнений геологической среды, проектируются и возводятся многочисленные полигоны коммунальных (бытовых) и производственных отходов (свалки), создаются полигоны захоронения токсичных веществ (включая радиоактивные), подавляющая часть которых не отвечает экологическим требованиям. При строительстве на загрязненных территориях в России укоренилась практика вывоза загрязнённого грунта вместо его очистки на месте; в результате этого очаги загрязнения не ликвидируются, а лишь переносятся с одного места на другое, проблема их ликвидации при этом не решается. В странах Евросоюза и США такая практика давно признана порочной и не законной. В современной России законодательная и нормативная базы по этим вопросам сильно отстают от мирового уровня. В этой связи не случайно методы электрохимической очистки грунтов от токсикантов приобретают огромную важность, поскольку именно они позволяют эффективно проводить очистку от разных загрязнений на месте (*in situ*), т.е. без вывоза грунта.

В предлагаемой монографии впервые приводится наиболее полный анализ теории электрокинетических, электроповерхностных и электрохимических процессов в грунтах, а также дается широкий обзор современных промышленных технологий, разработанных на их основе и применяемых в разных областях инженерной геологии, технической мелиорации грунтов, строительстве, добыче полезных ископаемых, мелиорации почв, а также в экологической геологии.

Монография состоит из двух частей. В первой части рассматривается теория электроповерхностных явлений в грунтах: история их открытия и изучения, теория двойного электрического слоя (ДЭС) в грунтах, влияние ДЭС на структурообразование и различные свойства грунтов, поверхностная проводимость в грунтах, электрокинетические процессы в грунтах и явления, которые им сопутствуют (электролиз, электрохимическая миграция, электрокоагуляция, нагревание и др.). Подробно рассматриваются закономерности электрохимической миграции неорганических (щелочных и тяжелых металлов, нитратов, радионуклидов) и органических (фенола, хлорорганических соединений, полиароматических углеводородов, нефти и нефтепродуктов и др.) компонентов в грунтах.

Во второй части рассматриваются вопросы практического использования электроповерхностных явлений в грунтах. В ней приводятся методики практического применения электрокинетических явлений для изучения в грунтах параметров ДЭС, методы использования электрокинетических процессов в технической мелиорации грунтов, в строительстве, при добыче и обогащении

различных полезных ископаемых, при мелиорации почв и др. Впервые особенно подробно рассматриваются электрохимические и электрокинетические технологии, применяемые для решения различных экологических задач – очистки грунтов и подземных вод от токсикантов, создания защитных барьеров, локализации очагов токсичных загрязнений и т.п. Анализ этих инновационных технологий дается на основе изучения современного мирового опыта последних лет.

В основу монографии легли как собственные многолетние исследования автора и совместные работы многих его учеников (А.М.Абызовой, Л.А.Артамоновой, О.А.Бабакиной, Ю.Е.Бархатовой, Е.С.Бединой, Д.К.Иноземцевой, В.В.Кучерова, М.А.Некрасовой, И.В.Романовой, О.В.Романюха, Н.В.Самулиной, К.А.Ситар, А.Д.Токарчука, Ю.В.Шумкиной и др.), проводимые в разные годы на кафедре инженерной и экологической геологии геологического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова с начала 1970-х годов, так и многочисленные опубликованные материалы других ученых, изучающих электроповерхностные явления в грунтах.

Всем коллегам по кафедре, участвующим в совместных исследованиях электрокинетических процессов в грунтах, автор выражает свою глубокую признательность.

Особую благодарность выражаю своим дорогим учителям в области изучения электроповерхностных явлений в грунтах – Ренате Исааковне Злочевской, заложившей основы изучения электроповерхностных явлений в глинистых грунтах и привившей автору научный интерес к этой проблеме, а также академику Е.М.Сергееву за огромную поддержку этих исследований.

С большой теплотой также вспоминаю общение и обсуждение многих теоретических и практических вопросов по электрокинетическим процессам в грунтах с академиком Б.В.Дерягиным, а также с Н.В.Чураевым, Д.А.Фридрихсбергом, С.В.Нерпиным, Н.Ф.Бондаренко, М.П.Сидоровой, О.Г.Усъяровым, О.Л.Алексеевым, Е.Д.Щукиным, Б.Д.Суммом, К.П.Тихомоловой, Л.И.Кульчицким, А.Ф.Вадюниной, Р.С.Зиангировым, А.А.Ананяном, Л.К.Танкаевой, Ю.Г.Ткаченко, Л.Оттосен, К.Редди, К.Камеселле, Р.Лагеманом и многими др. учеными, внесшими неоценимый вклад в исследование электроповерхностных явлений в грунтах.

Надеюсь, что данная монография будет востребована и полезна специалистам, студентам, аспирантам, а также будет способствовать дальнейшему расширению интереса и новым исследованиям в области изучения электроповерхностных явлений в различных грунтах и их всё более широкому практическому использованию в разных областях, о чем предсказывал в своих работах профессор Московского университета Ф.Ф.Рейсс, открывший электрокинетические явления в 1808 г.

*В.А.Королев, Москва,
сентябрь 2015 г.*

Принятые обозначения

<p>\bar{R} - радиус кривизны поверхности</p> <p>a_i - активность i-го компонента</p> <p>C_- - концентрация отрицательных ионов</p> <p>C_+ - концентрация положительных ионов</p> <p>C_∞ - концентрация электролита (в объеме раствора)</p> <p>CEC – ёмкость катионного обмена</p> <p>C_k^a – активная (эффективная) концентрация ионов ДЭС</p> <p>D – коэффициент диффузии</p> <p>e - заряд электрона</p> <p>E – напряженность электрического поля</p> <p>F - число Фарадея</p> <p>g – ускорение силы тяжести</p> <p>h_+, h_- - числа переноса катионов и анионов</p> <p>I – сила электрического тока</p> <p>I_p – ионная сила раствора</p> <p>$I_{сд}$ - ток оседания (седиментации)</p> <p>I_T - ток течения</p> <p>K – постоянная измерительной ячейки</p> <p>k - постоянная Больцмана</p> <p>K_s – удельная поверхностная проводимость</p> <p>$K_{пп}$ – коэффициент потокопроводности</p> <p>K_{∞} – коэффициент электроосмоса</p> <p>P - давление</p> <p>P/P_s - относительное давление паров воды</p> <p>P_{∞} – электроосмотический перенос</p> <p>Q_{∞} - объемная скорость электроосмоса</p> <p>r – удельное электрическое сопротивление</p> <p>R - газовая постоянная</p> <p>R_d – измеренное электрическое сопротивление грунта</p>	<p>r_d – удельное электрическое сопротивление грунта</p> <p>R_i – измеренное электрическое сопротивление компонента</p> <p>R_v – измеренное электрическое сопротивление раствора</p> <p>r_v – удельное электрическое сопротивление раствора</p> <p>S - энтропия</p> <p>S_o – удельная поверхность</p> <p>t – время</p> <p>T – температура</p> <p>V – объем</p> <p>$v_{дф}$ – скорость диффузиофореза</p> <p>v_{∞} - линейная скорость электроосмоса</p> <p>$v_{\infty ф}$ - скорость электрофореза</p> <p>$v_{\infty фп}$ - электрофоретическая подвижность</p> <p>W – влажность (весовая) грунта</p> <p>W_g – гигроскопическая влажность</p> <p>W_L – влажность верхнего предела пластичности</p> <p>W_{mg} – максимальная гигроскопическая влажность</p> <p>W_{sw} – влажность свободного набухания грунта</p> <p>W_o – объемная влажность грунта</p> <p>W_p – влажность нижнего предела пластичности</p> <p>x – координата</p> <p>Z - заряд (валентность) иона</p> <p>ΔP – перепад гидростатического давления</p> <p>α – коэффициент эффективности</p> <p>β – коэффициент структурного сопротивления</p> <p>δ – приведенная толщина ДЭС</p> <p>Δ - расстояние между обкладками конденсатора</p> <p>ε - диэлектрическая проницаемость</p> <p>ζ - электрокинетический потенциал</p> <p>η - вязкость жидкости</p>
---	--

μ_i – химический потенциал i -го компонента	φ_1 - потенциал слоя Штерна
$\mu_{\text{в}}$ – химический потенциал воды	φ_o - разность потенциалов между твердой фазой и раствором, термодинамический потенциал
ρ - плотность грунта	$\varphi_{\text{пт}}$ - потенциал течения
ρ_d - плотность дисперсных частиц	$\varphi_{\text{сд}}$ - седиментационный потенциал
ρ_s - плотность скелета грунта	χ – удельная электропроводность
$\rho_{\text{в}}$ - плотность жидкости	χ_d – удельная электропроводность грунта
σ, σ_o – электрический заряд поверхности	χ_s - поверхностная проводимость
σ_1 – электрический заряд адсорбционного слоя	χ_v – удельная электропроводность порового раствора
σ_2 – электрический заряд диффузного слоя	ψ_i - электрохимический потенциал i -го компонента
Φ – потенциал специфической адсорбции	ДЭС – двойной электрический слой
φ - разность электрических потенциалов	

Часть 1

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ГРУНТАХ

Глава 1

ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

1.1.Открытие электрокинетических явлений

История открытия электрокинетических явлений тесно связана с Московским университетом. Первые работы, предшествующие открытию электрокинетических явлений, были вызваны изучением электролиза, которое проводил в Московском университете его выпускник Петр Иванович Страхов (1757-1813), пропуская ток через воду и др. объекты. После окончания университета он некоторое время работал секретарем поэта М.М.Хераскова, затем стал профессором университета, а с 1805 г. был его ректором.



П.И.Страхов (1757-1813)

П.И.Страхов, сам того не подозревая, одним из первых столкнулся с электрокинетическими явлениями: выполняя опыты на берегу Москвы-реки, он обнаружил, что, если долго пропускать электрический ток через влажный грунт (скорее всего грунт был глинистый), земля вокруг положительного полюса делается сухой и прохождение тока через некоторое время

прекращается.

Это было проявление электроосмоса – электрокинетического явления, которое вскоре после опытов Страхова откроет и опишет Ф.Ф.Рейсс (см. ниже). К сожалению, большая часть рукописей П.И.Страхова, содержащих результаты его экспериментальных и теоретических работ, погибла при пожаре Москвы в 1812 г., сам он вскоре умер, и все идеи, к которым пришел этот незаурядный ученый, так и остались неизвестными.

Честь же открытия электрокинетических явлений принадлежит другому профессору Московского университета - Фердинанду Фридриху (Фёдору Фёдоровичу) Рейссу. Уроженец Тюбингена (по др. данным Штутгарта), он после окончания



Ф.Ф.Рейс (1778-1852)

университетов Тюбингена и Гёттингена практиковал медиком и химиком в Германии, а затем в 1803 г. был приглашен куратором Московского университета М.Н.Муравьевым в университет, где с 1804 он работал экстраординарным, а с 1808 г. ординарным профессором химии физико-математического факультета (прослужив до 1832 г.) и одновременно в 1817-1839 гг. - профессором Медико-



Рис.1.1.1. Схема опыта Ф.Рейсса по электроосмосу (рис. из его статьи 1809 г.)

хирургической академии в Москве (с 1828. – её академик). В 1805 г. он был избран членом Императорской Петербургской академии наук. Кроме преподавания и научных исследований Ф.Рейсс в Московском университете с 1822 г. заведовал его библиотекой. Наряду с электролизом Ф.Рейсс изучал «животный магнетизм», боролся в России с холерой, «моровой язвой», изучал химический состав минеральных вод Кавказа, Тверской и Московской областей, составлял искусственные минеральные воды, отвечающие определенным медицинским

требованиям и др.

Заинтересовавшись работами А.Вольты, Никольсона и П.И.Страхова по электролизу воды, он поставил самостоятельные эксперименты (рис.1.1.1 и 1.1.2). В первом опыте Ф.Рейсс заполнил U-образную стеклянную трубку с водой тонкомолотым кварцевым песком и подключил электроды (*a* и *b* на рис.1.1.1), через которые стал пропускать электрический ток. Вскоре он заметил, что уровень воды в правом колене (у отрицательного полюса) повышается, а в левом понижается. Это явление, т.е. движение жидкости через пористую (или дисперсную) систему (диафрагму) под действием постоянного электрического тока, получило название *электроосмоса*.

Во втором опыте (см. рис.1.1.2) Ф.Рейсс использовал влажную глину (*A*), помещенную в ванну, в которую на противоположных концах были вставлены стеклянные трубки (*B* и *C*) с водой и электродами, через которые пропускался постоянный электрический ток. В этом опыте, как и в предыдущем, также наблюдался электроосмос – движение воды в сторону отрицательного электрода. Но одновременно с этим Ф.Рейсс обнаружил, что вода в трубке с положительным полюсом мутнеет, т.е. происходит движение глинистых частиц к положительному электроду. Это явление – передвижение заряженных дисперсных частиц к

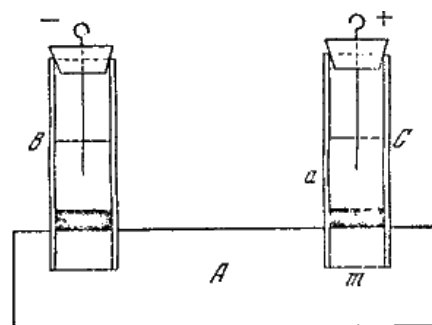


Рис.1.1.2. Схема опыта Ф.Рейсса по электрофорезу (рис. из его статьи 1809 г.)

соответствующему противоположному полюсу при пропускании постоянного электрического тока, получило название *электрофореза*.

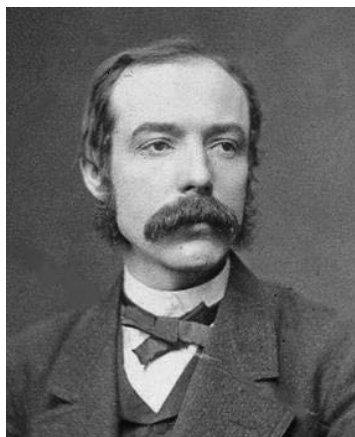
Результаты этих экспериментов Ф.Рейсс доложил в университете в 1807 г. на одном из заседаний «Физико-медицинского общества» и впервые опубликовал в 1808 г. в работах «О водогонной силе гальванического электричества, открытой Ф.Рейссом и об участии ее в различных явлениях природы» и «Заметка о новом действии гальванического электричества»¹. На иностранных языках эта работа была опубликована в 1809 г. в «Известиях Московского общества испытателей природы»². Описав эти явления, Ф.Рейсс уже в то время придавал им большое значение, считая их причиной передвижения соков в деревьях и др. растениях, движения крови в животных и человека и т.п. Однако объяснение этих явлений и их широкое практическое применение нашли лишь в последующие эпохи.



Г.Г.Видеманн (1826-1899)

Спустя почти пятьдесят лет после пионерных работ Ф.Ф.Рейсса детальное изучение электроосмоса провели Г.Г.Видеман и Г.Г.Квинке.

Густав Генрих Видеман (1826-1899) положил начало изучению количественных закономерностей электроосмоса. Подобно тому как Фарадей установил, что скорость электролиза пропорциональна силе тока, Г.Видеман показал³, что объемная скорость электроосмоса Q (т.е. объем перенесенной жидкости V в единицу времени t , $Q_{\text{во}} = V/t$, см³/с) пропорциональна силе тока I при прочих равных условиях: $Q = f(I)$. Меняя сечение пористой диафрагмы, а также устанавливая последовательно две диафрагмы, Г.Видеман установил, что отношение $Q/I = \text{const}$ и не зависит от площади сечения и толщины диафрагмы. После его работ стало ясно, что именно эта величина $Q/I = P_{\text{во}}$, названная электроосмотическим переносом ($P_{\text{во}}$), является ключевой при изучении электроосмоса.



Георг Герман Квинке
(1834-1924)

Немецкий физик Георг Герман Квинке (1834-1924) первым установил (1859), что должно

¹ Рейсс Ф.Ф. Заметка о новом действии гальванического электричества (1808). — В кн.: Избранные труды по электричеству. - М.: Гос. Изд-во технико-теор. литер., 1956, с. 159-168.

² Reuss F.F. Sur un nouvel effet de l'électricité galvanique. - *Memories de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou*, 1809. 2, p. 327.

³ Widemann G. — *Pogg. Ann.*, 1852. 87, p. 321;

существовать явление, как бы обратное электроосмосу, т.е. возникновение разности потенциалов по обе стороны пористой диафрагмы под влиянием движения (фильтрации) через неё жидкости¹. Этот эффект был назван эффектом Квинке или *потенциалом течения*. Г.Квинке² изучал разные диафрагмы, в том числе состоящие из глины, кварцевого песка, талька, графита, молотого угля и т.п., фильтруя через них воду. Он определил, что направление возникающего электрического тока (потенциала) при одном и том же направлении фильтрации воды совпадало для всех изученных грунтовых материалов. Меняя направление фильтрации можно было менять направление возникающего электрического тока. Более того, как и в случае электроосмоса, добавление в воду солей или кислот уменьшало, а соответственно добавление дистиллированной воды или спиртов увеличивало этот эффект.

Другой электрокинетический эффект, как бы противоположный электрофорезу, был открыт в 1880 г. немецким физиком Фридрихом Эрнстом Дорном (1848-1916). Он изучал седиментацию дисперсных частиц в воде. Опытным путем ему удалось зафиксировать возникновение разности потенциалов в трубке с водной суспензией кварцевых частиц при её центрифугировании. Это явление – возникновение электрического потенциала (тока) при движении в жидкости дисперсных частиц, получило название эффекта Дорна или *потенциала седиментации* (оседания), или седиментационным потенциалом.

Позже электроосмос и электрофорез были названы электрокинетическими явлениями *первого рода*, а противоположные им возникновение потенциала течения и седиментационного потенциала – электрокинетическими явлениями *второго рода*.



Ф.Э.Дорн (1848-1916)

1.2. Теории двойного электрического слоя

Объяснение открытых электрокинетических явлений было дано лишь в последней четверти XIX в. в связи с развитием представлений о электрическом строении межфазной границы раздела «твердое тело-жидкость», ответственном за эти явления. Г.Квинке одним из первых в своих работах ввел и представление о электрическом строении этой границы. Он считал, что в результате контакта двух фаз электрические заряды перераспределяются между фазами таким образом, что фазы заряжаются с противоположными знаками и с зарядами равной величины.

¹ *Quincke G.* - Pogg. Ann., 1859. 107, p. 1;

² *Quincke G.* Ueber die Fortfuhrung materieller Teilchen durch stromende Electricitat. - Annalen der Physik und Chemie. 1861.113(8), pp. 33.

При этом образуется система зарядов, получившая название **двойного электрического слоя** (ДЭС), а между фазами возникает разность электрических потенциалов (φ).



Герман Гельмгольц
(1821-1894)

Ключевое представление о структуре двойного электрического слоя (ДЭС), лежащее в основе современных теорий электрохимии, ввел Г.Гельмгольц¹. Развивая эти идеи Г.Гельмгольц и Ж.Б.Перрен также представляли структуру ДЭС на границе раздела фаз в виде плоскопараллельного молекулярного конденсатора, внутренняя обкладка которого обусловлена зарядами твердого тела, а внешняя – зарядами, находящимися в газе или жидкости (рис. 1.2.1,а). Поскольку в то время о существовании ионов в растворах еще не знали, то строение ДЭС и рассматривалось в виде плоского конденсатора. Толщина этого конденсатора (толщина ДЭС) составляет несколько молекулярных слоев. Стенка является изолятором, а газ или жидкость обладает электропроводностью. Электрический потенциал φ в таком ДЭС падает линейно с

расстоянием x от поверхности, причем общий скачок потенциала φ_0 в ДЭС является и потенциалом между твердой фазой и раствором (см. рис. 1.2.1,б). Величина поверхностного заряда σ определяется известной формулой для плоского конденсатора:

$$\sigma = \frac{\varepsilon\varphi_0}{4\pi\Delta} \quad (1.2.1)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость среды (раствора); φ_0 - разность потенциалов между твердой фазой и раствором; Δ - расстояние между обкладками.

Такую модель ДЭС стали называть моделью Гельмгольца-Перрена или молекулярным конденсатором Гельмгольца.

С начала XX века, с введением представлений об ионах как носителях электрических зарядов в растворах и разработкой Аррениусом теории электролитической диссоциации, были предприняты попытки построения

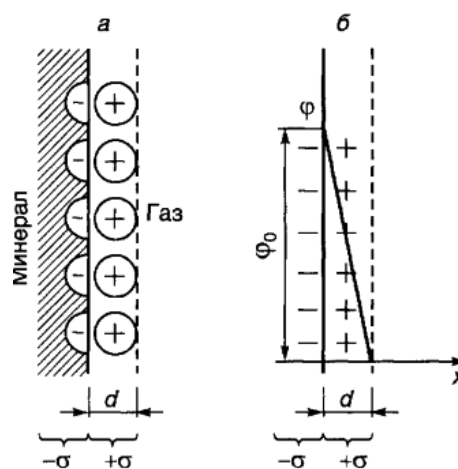


Рис. 1.2.1. Схема строения ДЭС Гельмгольца-Перрена в виде плоского конденсатора

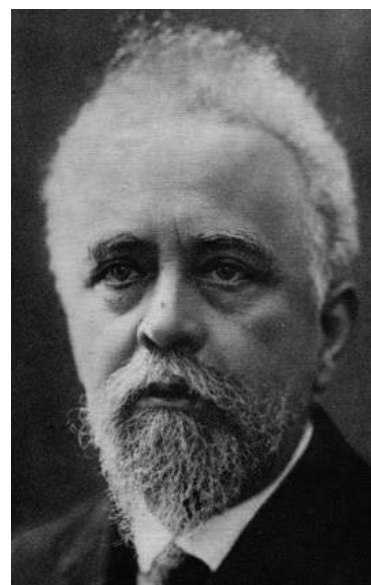
¹ Helmholtz H. Studien uber elektrische grenzschichten. - Annual Review of Physical Chemistry, 1879. 7(Ser. 3), pp. 337-382.

структурной модели ДЭС с учетом его ионной природы. При этом одним из вопросов было установление причины возникновения зарядов на поверхности тонкодисперсных частиц и образование ДЭС.

Первоначально, с появлением в 1898 г. работ А.Кена, изучавшего заряда частиц в средах с различной диэлектрической проницаемостью, причину возникновения зарядов на поверхности частиц связывали с переходом электронов из одной фазы в другую. Однако, как выяснилось позднее, установленное А.Кёном правило, согласно которому тела с большей диэлектрической проницаемостью чем у раствора, должны заряжаться положительно, а с меньшей - отрицательно, не выполнялось для некоторых классов веществ, в частности, для коллоидных растворов металлов и их окислов в воде. Более того, в работах В.Харди, А.Мюллера В.Оствальда, ЕФрейндлиха, Р.Зигмонди, выполненных в 1905-1912 гг. было показано, что знак заряда коллоидов может меняться на противоположный под действием небольших количеств электролитов, не влияющих существенно на диэлектрическую проницаемость среды. Точка изменения знака заряда была названа В.Харди в 1905 г. *изоэлектрической точкой*. Все эти наблюдения не объяснялись в рамках теории А.Кёна.

В 1909 г. Г.Фрейндлих указал на возможную связь возникновения ДЭС с адсорбционными явлениями, теория которых интенсивно разрабатывалась после появления в конце XIX в. термодинамических работ Дж.Гиббса, а затем в начале нашего столетия - работ Лэнгмюра. Согласно термодинамической трактовке, поверхность раздела двух фаз обладает свободной энергией, которая определяется как работа, необходимая для обратимого увеличения поверхности раздела на единицу площади, причем состоянию равновесия соответствует минимум свободной энергии и равенство химических потенциалов в растворе и поверхностном слое. Поэтому на поверхности раздела возможно либо увеличение (положительная адсорбция), либо уменьшение (отрицательная адсорбция) концентрации одного (или нескольких) компонентов системы при переходе их из фазы с большим значением химического потенциала в фазу с меньшим его значением, т.е. происходит так называемая избирательная адсорбция.

В системе "коллоидные частицы - раствор электролита" носителями электрического заряда являются ионы. В результате этого избирательная адсорбция ионов, т.е. переход их из объемной фазы в поверхностный слой, сопровождается перераспределением зарядов и возникновением электрического поля в области поверхностного слоя с образованием ДЭС, подобного конденсатору (см. выше, рис.1.3). Ионы внешней обкладки называются противоионами, а ионы, образующие внутреннюю обкладку и вызывающие возникновение межфазного потенциала, - потенциалопределяющими. Адсорбция этих ионов носит специфический характер: для того чтобы прочно удерживаться



Жан Баптист Перрен
(1870-1942)

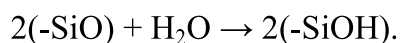
на поверхности твердой фазы, они должны либо достраивать кристаллическую решетку, либо образовывать с ионами решетки трудно растворимые соединения. В свою очередь адсорбция ионов внешней обкладки имеет электрический характер. Путем уменьшения в растворе концентрации потенциалопределяющих ионов можно снижать значение межфазного потенциала φ ДЭС вплоть до нуля, чему соответствует изоэлектрическая точка ($\varphi = 0$), или изменять знак потенциала на противоположный.



Луи Жорж Гуи (1854-1926)

Однако, как показали дальнейшие исследования, адсорбционный механизм образования ДЭС является не единственным. Проведенные в начале столетия исследования первоначально не на типичных коллоидах, а на растворенных белках, выявили второй механизм образования ДЭС, связанный с диссоциацией поверхностных ионогенных групп под влиянием полярной дисперсионной среды. Позднее этот механизм был изучен и на неорганических коллоидах. Рассмотрим его на примере решетки силикатного типа.

При взаимодействии кремнезема с водой на его поверхности образуются силанольные группы $-\text{SiOH}$, возникновение которых может идти по реакции (Фридрихсберг, 1984):



Образовавшаяся на поверхности поликремнекислота частично диссоциирует в воде по кислотному типу: $-\text{SiOH} \rightarrow \text{SiO}^- + \text{H}^+$. При этом ионы водорода, или точнее ионы H_3O^+ , переходят в жидкую фазу, но в результате кулоновского взаимодействия с ионами $-\text{SiO}^-$ образуют внешнюю обкладку ДЭС в растворе у поверхности твердой фазы. Внутренняя обкладка возникшего ДЭС, определяющая отрицательный знак потенциала φ , состоит из $-\text{SiO}^-$. В этом случае потенциалопределяющими будут ионы, влияющие на степень диссоциации Si-OH -групп, а именно ионы OH^- , способствующие диссоциации, и ионы H^+ , подавляющие ее. Таким образом, с увеличением pH раствора отрицательный заряд силикатной поверхности и величина $-\varphi$ будут увеличиваться, что и подтверждается в опытах.

Кроме того было выявлено, что образование ДЭС может быть связано не только с переходом ионов через границу раздела фаз в процессах специфической адсорбции и поверхностной диссоциации. При исследовании взаимодействия глинистых минералов с водными растворами электролитов было установлено, что ДЭС может возникать и без ионных переходов, а в результате изоморфных замещений компонентов твердой фазы кристаллической решетки (например атома Si на атом Al и т.п.), при которых поглощается электрон извне и твердая фаза минерала приобретает отрицательный заряд.