

**ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ЗАЩИТНЫХ СОРБЦИОННЫХ  
ЭКРАНОВ НА ОСНОВЕ РЕГУЛИРОВАНИЯ  
ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ГЛИН**

**TECHNOLOGIES OF PROTECTIVE SORPTION BARRIER DESIGN  
IN TERMS OF REGULATION OF CLAY ELECTROSURFACE  
PROPERTIES**

*Нестеров Д.С., Королёв В.А., Чернов М.С.*

*Nesterov D.S., Korolev V.A., Chernov M.S.*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

*Ключевые слова:* глины, электрокинетический сорбционный барьер, точка нулевого заряда,  $\zeta$ -потенциал.

*Аннотация:* Рассмотрена возможность применения глин различных минеральных типов в качестве материала для защитных сорбционных и электрокинетических барьеров. Изучены электрокинетические и электроповерхностные свойства различных глин. Приведены выводы о возможности применения глин по отношению к разным загрязнителям.

*Abstract:* The perspective of the application of various mineral type clays as a material of protective sorption barriers is considered. Electrokinetic and electrosurface characteristics of various clays are studied. The conclusions of possible application of clays against different pollutants are given.

**Введение.** В настоящее время остро стоит проблема загрязнения окружающей среды. Токсичные загрязнители формируются в пределах городских агломераций, свалок, горных производств, разносятся на огромные расстояния потоками грунтовых вод, а в некоторых случаях и в глубоких напорных горизонтах. Для предотвращения распространения токсикантов применяются различные защитные технологии, в частности сорбционные и электрокинетические барьеры. Принцип действия последних основан на создании противоположно направленного водного потока в теле барьера при наложении электрического поля из-за возникновения электроосмотического водного потока и электромиграции ионов в порах барьера [2, 5-6].

Эффективной технологией для борьбы с различными загрязнителями является создание комбинированного электрокинетического реакционного барьера. При этом в теле барьера устанавливают ряды электродов, которые концентрируют и направляют поток подземных вод в сторону полупроницаемого участка барьера, сложенного из материала, химически активного по отношению к загрязнителю. Это позволяет не только предотвратить распространение токсикантов, но и добиться очистки подземных вод [5].

Одним из актуальных вопросов при создании подобного барьера является выбор материала. Многие глинистые грунты обладают высокими показателями адсорбционных свойств, широко распространены и сравнительно дешёвы, что делает их применение в данной области перспективным. Кроме того, глины являются природными материалами, и поэтому более предпочтительны, чем искусственные сорбенты.

При изменении физико-химических факторов среды (таких, как pH, окислительно-восстановительные условия, ионная сила порового раствора и др.) свойства глин (электрокинетические, электроповерхностные, адсорбционные и др.) изменяются в том или ином направлении. В виду этого возможно создание глинистых барьеров с заданными характеристиками [3-4].

Поэтому целью настоящего исследования было изучение зависимости электрокинетических и электроповерхностных свойств глин различных минеральных типов от физико-химических факторов среды и определение условий их применения в роли материала для защитного сорбционного и электрокинетического барьера.

**Объекты и методика исследования.** В качестве объектов исследования были использованы Са-формы глин основных минеральных типов: глуховецкого каолина, кембрийской иллитовой глины и махарадзевской монтмориллонитовой глины (асканглины). Образцы

каолина были добыты в Украине (с. Глуховцы), иллитовой глины – в Ленинградской области, асканглина – в Грузии (с. Аскания).

По минеральному составу глуховецкий каолин состоит на 75% из каолинита и содержит значительные примеси кварца (20%) и иллита (5%). Кембрийская глина содержит 53% иллита, 25% кварца, 15% других глинистых минералов и 7% калиевого полевого шпата. Асканглина состоит на 100% из монтмориллонита.

По ГОСТ 25100-2011 глуховецкий каолин является глиной лёгкой пылеватой, кембрийская глина – глиной тяжёлой пылеватой, асканглина – глиной тяжёлой [1]. Показатели физико-химических свойств глин закономерно возрастают в ряду «каолин < иллитовая глина < асканглина».

При проведении исследования из глин готовились суспензии на растворах 0,1-0,001 н HCl и 0,0001-0,01 н Ca(OH)<sub>2</sub>. Изменение свойств глин оценивали по 2 параметрам – pH суспензии и величине ζ-потенциала глинистых частиц. Для измерения pH использовали прибор типа pH-061, величины ζ-потенциала измеряли на лазерном анализаторе наночастиц Horiba SZ-100.

**Результаты и их обсуждение.** Глинистые грунты крайне чувствительны к изменению физико-химических условий среды. На поверхности глинистых частиц расположены гидроксильные группы (чаще всего Si-OH и Al-OH), которые имеют амфотерные свойства. Поэтому глинистые частицы в щелочной среде вступают в реакцию нейтрализации, отдавая в раствор ионы H<sup>+</sup>, а в кислой среде реагируют с внешним раствором путём отщепления OH<sup>-</sup> или присоединения H<sup>+</sup>. Таким образом, суспензии глин, приготовленные на растворах кислоты, имеют величины pH выше, чем у чистых растворов при той же концентрации. В суспензиях, приготовленных на растворах щёлочи, наблюдается обратная зависимость (рис. 1).

При этом в ряду «глуховецкий каолин - кембрийская иллитовая глина - асканглина» в широком диапазоне концентраций кислоты и щёлочи при одинаковой концентрации исходного раствора среда суспензии становится более щелочной. Причиной этого является увеличение числа активных ОН-групп в единице объёма в ряду от каолина к монтмориллонитовой глине.

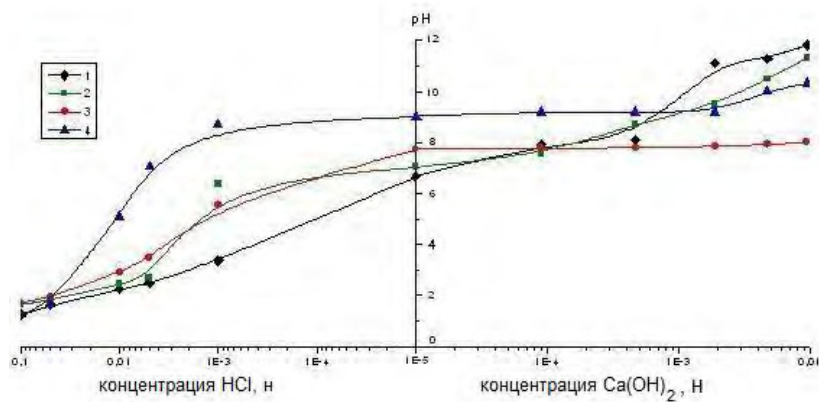


Рис. 1. Зависимость pH исходных растворов (1) и глинистых суспензий (2-4) от концентрации HCl и Ca(OH)<sub>2</sub>, на: 2 – глуховецкий каолин; 3 – кембрийская иллитовая глина, 4 – асканглина

Интегральной характеристикой, определяющей эффективность применения глин в качестве материала электрокинетического барьера, является электрокинетический или  $\zeta$ -потенциал. Его величина зависит от поверхностного заряда глинистой частицы  $\sigma_p$ , а также от температурно-влажностных и физико-химических условий среды [2]. При этом и свойства частиц, и внешние условия (температура, давление, влажность) влияют на величину  $\zeta$ -потенциала, а его знак определяется исключительно поверхностным зарядом глинистых частиц  $\sigma_p$ . Заряд  $\sigma_p$  складывается из структурного заряда  $\sigma_0$  за счёт изоморфных замещений, заряда гидроксильных групп поверхности  $\sigma_H$  и заряда различных сорбированных ионов  $\sigma_S$  согласно уравнению [8]:

$$\sigma_p = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_S \quad (1)$$

Заряд гидроксильных групп наиболее чувствителен к изменению рН среды, как было указано выше, механизм реакций нейтрализации, в которые вступают глинистые частицы с внешним кислым или щелочным раствором, изменяется в зависимости от величины рН. В соответствии с этим можно объяснить изменения  $\zeta$ -потенциала в зависимости от рН среды для изучаемых глин (рис. 2).

При изменении рН порового раствора  $\zeta$ -потенциал частиц значительно изменяется (рис. 2). В нейтральной среде  $\zeta$ -потенциал частиц всех глин отрицателен. В щелочной среде отрицательные значения  $\zeta$ -потенциала еще более увеличиваются, в кислой – уменьшаются [7]. В сильнокислой среде происходит смена знака  $\zeta$ -потенциала на положительный (для асканглины – в слабокислой). Значение рН, при котором  $\zeta=0$ , называется точкой нулевого заряда.

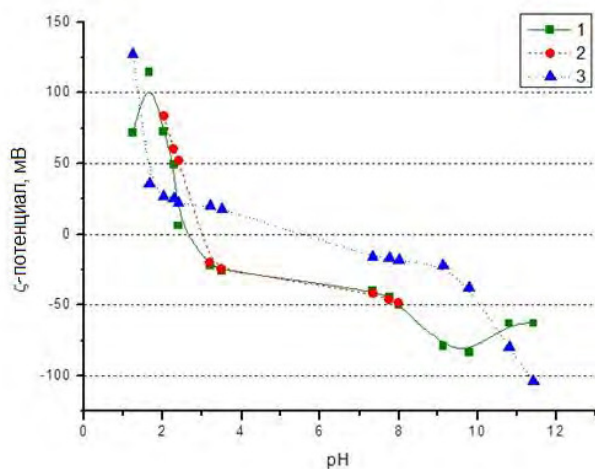


Рис. 2. Зависимость величины  $\zeta$ -потенциала частиц глинистых грунтов от рН суспензий Са-форм глин: 1 – глуховецкого каолина, 2 – кембрийской иллитовой глины, 3 – асканглины

При величине рН, соответствующей точке нулевого заряда, должно происходить резкое изменение сорбционных свойств глин. Поскольку в нейтральной и щелочной среде глинистые частицы заряжены отрицательно, глинистый барьер будет наиболее эффективен против катионных загрязнителей, например, таких как  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , а также катионные комплексы органических токсикантов. В кислой среде, напротив, частицы заряжаются положительно, поэтому защитный сорбционный экран будет поглощать анионные загрязнители, например, такие как  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ , а также анионные комплексы органических токсикантов и другие.

**Выводы.** 1. Эффективность и направленность работы сорбционных и электрокинетических барьеров, создаваемых из глинистых грунтов, может успешно регулироваться величиной и знаком заряда их глинистых частиц.

2. Среда глинистых суспензий в ряду «каолин – иллитовая глина – монтмориллонитовая глина» становится более щелочной.

3. В нейтральной и щелочной среде  $\zeta$ -потенциал частиц глин отрицателен, в кислой среде отрицательные значения  $\zeta$ -потенциала глинистых частиц уменьшаются вплоть до перезарядки.

4. При величине рН точки нулевого заряда происходит перезарядка глинистых частиц и в соответствии с этим изменение адсорбционных свойств защитного глинистого экрана.

5. Использование электрокинетических защитных барьеров представляет собой эффективную современную технологию для борьбы с распространением токсичных загрязнителей в геологической среде.

**Благодарности.** Работа была выполнена на оборудовании, приобретённом в рамках «Программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова». This work was supported in part by «M.V. Lomonosov Moscow State University Program of

*Development*», and the authors acknowledge support from «M.V. Lomonosov Moscow State University Program of Development».

Список источников

1. ГОСТ 25100-2011. Грунты. Классификация. - М., 2011.
2. Королёв В.А. Теория электроповерхностных явлений в грунтах и их применение. - М.: ООО «Сам полиграфист», 2015, 468 с.
3. Королёв В.А., Нестеров Д.С., Чернов М.С. Создание защитных экранов на основе регулирования электрического заряда частиц. // Сб. науч. тр. (материалы III Междунар. науч.-практ. конф. «Комплексные проблемы техносферной безопасности»): - Воронеж, ВГТУ, 2017.
4. Нестеров Д. С., Королев В. А., Чернов М. С. Электрокинетические технологии создания защитных экранов для обеспечения техносферной безопасности // IV Межд. научно-практич. конф. Комплексные проблемы техносферной безопасности (Воронеж, ВГТУ, 27-28 октября 2017 г.), — Воронеж: Воронеж, 2017. С. 142–145.
5. Ha Ik Chung and Myung Ho Lee. Coupled electrokinetic PRB for remediation of metals in groundwater // Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater / Ed. by K.R. Redd y & C. Cameselle. – Published by A John Wiley & Sons. Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2009. P. 647-660. DOI: 10.1002/9780470523650
6. Lynch R. Electrokinetic barriers for preventing groundwater pollution // Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater / Ed. by K.R. Redd y & C. Cameselle. – Published by A John Wiley & Sons. Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2009. P. 335-356. DOI: 10.1002/9780470523650
7. Korolev V.A., Nesterov D.S. Regulation of clay particles charge for design of protective electrokinetic barriers // Proceedings of the 15<sup>th</sup> Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2017) (ed. Elektorowicz M.). Montreal, Canada: Concordia Univ., 2017, pp. 239-248
8. Spósito G. The Chemistry of soils. Second edition. - Oxford University Press, 2008. 344 p.