

УДК 624.131

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИФФУЗИОННО-ОСМОТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ГЛИНИСТЫХ ПОРОДАХ ПРИ МИГРАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2002 г. А. Н. Галкин*, В. А. Королев**

* Гомельский государственный университет, Гомель, Беларусь

** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 28.11.2000 г.

Рассмотрены закономерности диффузии многокомпонентных растворов электролитов в глинистых грунтах. Полученные данные по диффузии и осмосу полиэлектролитов согласуются с энтропийными представлениями о гидратационной способности двухкомпонентных смесей ионов в растворах.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивность диффузионно-осмотических процессов в дисперсных грунтах зависит от целого ряда внутренних и внешних (физических) факторов. Влияние многих из этих факторов – таких, как химико-минеральный состав, дисперсность, влажность (плотность), характер структурных связей, структура порового пространства, состав и концентрация электролита, температура, давление, достаточно хорошо изучено.

Тем не менее, несмотря на многочисленные работы, посвященные исследованию диффузионно-осмотических процессов в глинистых грунтах, некоторые вопросы остаются недостаточно изученными. В частности, в настоящее время невыясненными являются вопросы диффузионной миграции ионов поликомпонентных электролитов, в частности активных анионов, в глинистых грунтах и сопутствующих диффузии таких электролитов осмотических процессов. В связи с этим в данной работе рассматриваются некоторые закономерности диффузионно-осмотического массопереноса полиэлектролитов в глинистых грунтах.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изучения влияния вида электролита на диффузионно-осмотические процессы в глинистых грунтах нами были проведены экспериментальные исследования по определению эффективного коэффициента диффузии $D_{эф}$ ионов различных солей в образцах глинистых пород при взаимодействии их с моно- и полиэлектролитами.

Объектами исследований были выбраны образцы трех разновидностей глинистых пород трех генетических типов, отобранных в районе г. Гомель (юго-восток Белоруссии): тяжелый сугли-

нок олигоцена (P_3^3), тяжелый суглинок олигоцена-миоцена (P_3-N_1) и ледниковые глинистые грунты – суглинок средний и супесь тяжелая среднего плейстоцена (gIIId). Характеристика некоторых свойств исследуемых грунтов приведена в табл. 1. В качестве исследуемых электролитов использованы растворы солей NaF, K_2SO_4 , KCl и KNO_3 , а также их бинарные смеси NaF + K_2SO_4 , KNO_3 + KCl с 1 н концентрацией.

Эксперименты проводились в диффузионно-осмотической ячейке двухкамерного типа оригинальной конструкции авторов, позволяющей кондуктометрическим способом оперативно замерять концентрацию растворов в различные интервалы времени [2, 3]. Основные конструктивные части прибора выполнены из оргстекла. Образец грунта помещается в кольцо диаметром 3 и длиной 1 см и с обеих сторон зажимается уплотняющими перфорированными поршнями, не допускающими изменения объема образца в ходе проведения опыта за счет набухания. Одновременно уплотняющие поршни являются и боковыми камерами, одна из которых заполняется дистиллированной водой, другая – раствором электролита. Прибор с боков герметично закрывается крышками, в которых вмонтированы платиновые электроды для измерения электропроводности электролита в процессе опыта. Через отверстие в боковых стенках поршней, совмещенных с отверстиями в стенке основного корпуса, строго на одном уровне укрепляются градуированные (отсчетные) капилляры, взаимно связанные с боковыми емкостями.

В рабочем состоянии камеры прибора и отсчетные капилляры находятся на одном уровне и располагаются строго горизонтально, что исключает влияние гидростатического давления в системе. Все части прибора соединяют герметично с помощью резиновых уплотнительных прокладок

Таблица 1. Характеристика состава и свойств исследуемых образцов глинистых пород

Название породы	Геологический индекс	Содержание фракций, %			Влажность, %	Плотность, г/см ³			Коэффициент пористости	Минеральный состав глинистой фракции, %
		>0.05	0.05-0.001	<0.001		грунта	твердой фазы	скелета грунта		
Суглинок тяжелый	P ₃ kr	9.3	73.4	16.3	25	1.80	2.76	1.41	0.96	Иллит – 12, каолинит – 88
Суглинок тяжелый	P ₃ -N ₁	21.3	65.4	13.3	28	1.72	2.78	1.30	1.13	Иллит – 33, каолинит – 13, смешанослойные (гидрослюда-монтмориллонит; 0.25 : 0.75) – 54
Суглинок средний	gIId	63.2	22.4	14.4	13	1.95	2.85	1.73	0.64	Иллит – 83, каолинит – 15, смешанослойные – 2
Супесь тяжелая	gIId	73.9	20.1	6.0	12	2.05	2.70	1.84	0.47	Иллит – 73, каолинит – 19, смешанослойные – 8

Таблица 2. Значения эффективного коэффициента диффузии ($D_{эф}$) ионов моно- и полиэлектролитов и коэффициента осмоса ($K_{осм}$) в исследуемых глинистых грунтах при градиенте концентрации 1 моль/см⁴

Название породы	Геологический индекс	Влажность, %	Эффективный коэффициент диффузии $D_{эф} \times 10^{-6}, \text{см}^2/\text{с}$							
			Коэффициент осмоса, $K_{осм} \times 10^{-5}, \text{см}^5/\text{моль} \cdot \text{с}$							
			NaF, F ⁻	K ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻	NaF + K ₂ SO ₄ , F ⁻	NaF + K ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻	KCl, Cl ⁻	KNO ₃ , NO ₃ ⁻	KCl + KNO ₃ , Cl ⁻	KCl + KNO ₃ , NO ₃ ⁻
Суглинок тяжелый	P ₃ kr	25	2.88	4.87	2.30	4.45	6.85	6.50	7.55	7.30
			0.379	1.04		0.149	1.110	2.80		0.863
Суглинок тяжелый	P ₃ -N ₁	28	0.76	3.41	0.27	2.71	5.86	3.72	7.40	4.53
			0.587	1.07		0.452	1.190	5.95		0.705
Суглинок средний	gIId	13	0.46	3.27	0.39	3.00	3.65	4.20	7.14	7.40
			0.536	0.685		0.476	0.893	2.26		0.655
Супесь тяжелая	gIId	12	0.36	3.45	0.22	3.02	4.31	4.75	4.75	4.97
			0.298	0.482		0.149	0.878	2.13		0.625

и закрепляют симметрично расположенными шпильками, исключая перенос и разгерметизацию системы. Длительность каждого опыта составляла 8–10 сут и более.

В ходе проведения эксперимента снимались показания отсчетных капилляров для контроля осмотического потока раствора, значения электрических сопротивлений растворов в боковых камерах прибора с последующим вычислением концентрации электролита через удельную электропроводность. По завершении эксперимента отбирались боковые растворы для анализа химическими методами на содержание отдельных ионов исследуемых солей. Концентрацию ионов Na⁺, K⁺, Cl⁻, F⁻, NO₃⁻ определяли потенциометрически по рNa, рK, рCl, рF, рNO₃; концентрацию иона SO₄²⁻ –

фотоколориметрическим методом. По полученным данным рассчитывались объемная скорость осмотической фильтрации и эффективный коэффициент диффузии ионов в грунтах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты экспериментальных исследований представлены на рисунке и в табл. 2. Проведенное сравнение значений коэффициентов диффузии ионов различных солей в исследуемых грунтах показало, что из анионного комплекса в однокомпонентных растворах более высокие значения $D_{эф}$ имеет Cl-ион, низкие – F-ион (см. табл. 2).

Вместе с тем сравнение значения $D_{эф}$ анионов в моноэлектролитах с растворами полиэлектролитов показывает, что наблюдается некоторое сни-

жение значений $D_{эф}$ у ионов SO_4^{2-} и F^- и увеличение $D_{эф}$ ионов Cl^- и NO_3^- . Однако следует заметить, что $D_{эф}$ ионов Cl^- и NO_3^- в бинарной смеси имеют близкие значения, в то время как в однокомпонентных смесях D_{Cl^-} в 1.5 раза превышает $D_{NO_3^-}$.

Эти различия обусловлены спецификой массопереноса в тонкодисперсных средах и влиянием структурированных слоев связанной воды. Ряд исследователей [1, 4, 5 и др.] отмечает, что на диффузию электролита в глинистых грунтах влияет не только геометрия порового пространства, минеральный состав и т.д., но и структурные особенности электролита в объеме и тонком слое (вблизи межфазной границы "минерал-раствор"). Существует целый ряд методов, позволяющих количественно охарактеризовать структурные изменения в воде и водных растворах, происходящие при растворении каждого иона в отдельности. Наличие ионов в воде приводит, по мнению О.Я. Самойлова и Г.А. Крестова [5, 6], к двум взаимно противоположным процессам изменения структуры воды: нарушению упорядоченности структуры воды или более упорядоченному размещению молекул воды вокруг иона. Эти представления нашли свою трактовку в грунтоведении в так называемой "положительной" или "отрицательной" гидратации. Общий знак изменения структуры и подвижности молекул воды вблизи иона зависит от преобладающего влияния одного из эффектов [5]. Наиболее часто для количественной оценки этого эффекта используются некоторые термодинамические характеристики, прежде всего энтропия гидратации ионов.

Величина энтропии гидратации ионов весьма чувствительна к нарушениям структурных особенностей водных растворов при наличии ионов, и поэтому она может служить мерой структурных преобразований. Любое изменение подвижности молекул воды при гидратации ионов немедленно сказывается на энтропийной характеристике гидратации (ΔS_{II}). Выражая эти изменения через величину ΔS_{II} , которая при этом рассматривается как мера неупорядоченности водной системы, можно количественно сравнить их между собой. Чем больше неупорядоченность системы, тем выше величина ее энтропии гидратации. Это положение и было применено нами к анализу результатов диффузионно-осмотического переноса полиэлектролитов в грунтах.

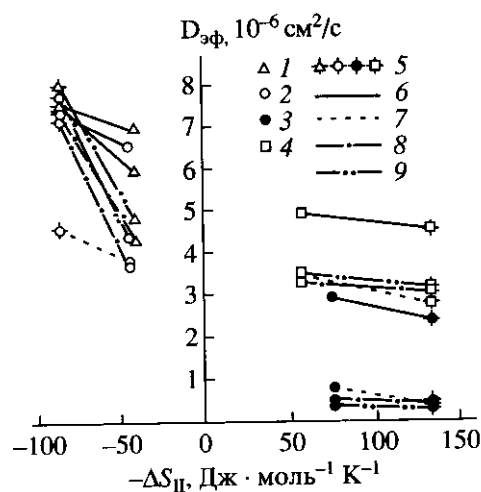
В табл. 3 приведены величины изменения энтропии гидратации, связанные со структурными нарушениями воды при гидратации ионов исследуемых электролитов.

Величина ΔS_{II} может служить, таким образом, количественной характеристикой при разделении ионов на две группы: ионы с положительной

Таблица 3. Изменения энтропии, связанные со структурными нарушениями воды при гидратации ионов исследуемых электролитов (по [5])

Ион	Радиус иона, нм (по Гольдшмидту)	Изменения энтропии $-\Delta S_{II}$, Дж · моль ⁻¹ К ⁻¹
Na ⁺	0.098	5.4
K ⁺	0.133	-34.3
Cl ⁻	0.181	-6.3
F ⁻	0.133	70.3
NO ₃ ⁻	0.189	-9.2
SO ₄ ²⁻	0.230	126.4

($-\Delta S_{II} > 0$) и ионы с отрицательной ($-\Delta S_{II} < 0$) гидратацией [1]. С количественной стороны отрицательная гидратация характеризуется преимущественным действием эффекта разупорядочения над эффектом упорядочения, выраженным как изменение энтропии воды при гидратации ионов [5]. При этом рассматривая многоатомные ионы (NO_3^- , SO_4^{2-}), следует учитывать вращательные составляющие. Согласно [5], вращение такого иона ведет к дополнительному упорядочению молекул воды за счет дополнительных диполь-мультитипольных взаимодействий, образования с молекулами воды новых водородных связей и т.д.



Зависимость эффективного коэффициента диффузии ($D_{эф}$) анионов различных солей моно- и полиэлектролитов от изменения энтропии гидратации (ΔS_{II}) в глинистых грунтах различного состава: 1-4 – анионы моноэлектролитов: 1 – Cl^- ; 2 – NO_3^- ; 3 – F^- ; 4 – SO_4^{2-} ; 5 – анионы полиэлектролитов; 6 – суглинок тяжелый (P_3^3); 7 – суглинок тяжелый (P_3-N_1); 8 – суглинок средний (gIId); 9 – супесь тяжелая (gIId)

Данные, приведенные в табл. 3, показывают, что явления отрицательной гидратации, сопровождающейся разрушением льдоподобных образований воды, должны наблюдаться для ионов K^+ и NO_3^- . Для ионов Na^+ и Cl^- значения изменения энтропии почти равны нулю. В этом случае подвижность молекул воды около иона близка к таковой для чистой воды. Ионы SO_4^{2-} и F^- отличаются положительной гидратацией.

При одновременном нахождении в растворе катиона и аниона каждый из них влияет на структуру воды в соответствии со своими индивидуальными свойствами. Если один ион упорядочивает структуру воды, а другой, наоборот, разупорядочивает ее, суммарный эффект очевидно будет зависеть от того, какой из анионов произведет наиболее интенсивные изменения.

Таким образом, изменение структуры жидкости присутствующими в ней ионами будет вызывать и обуславливать изменение диффузионно-осмотических параметров (рисунок). Наши данные показали, что ионы с отрицательной гидратацией ($-\Delta S_{II} < 0$) обуславливают наибольшие значения эффективных коэффициентов диффузии $D_{эф}$.

Так, суммарный эффект изменения энтропии в смеси растворов NaF и K_2SO_4 по сравнению с отдельно взятыми растворами минимален ($-\Delta S_{II} = 133.6$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$), в то же время коэффициенты диффузии положительно гидратирующихся ионов F^- и SO_4^{2-} в смеси имеют более низкие значения по сравнению с $D_{эф}$ для отдельных электролитов (табл. 2, рисунок). Коэффициенты диффузии отрицательно гидратирующихся ионов NO_3^- и Cl^- в смеси с ионами K^+ дают одинаковые (близкие) значения, так как характеризуются сходными радиусом ионов и изменением энтропии ΔS_{II} , тогда как в отдельно взятых растворах электролитов D_{Cl^-} выше, чем у иона NO_3^- (рисунок). Смеси электролитов, состоящие из отрицательно гидратирующихся ионов, оказывающих суммарное разупорядочивающее действие на структуру свя-

занной воды, обуславливают и большие величины коэффициентов диффузии этих ионов.

Изменение структуры растворителя (воды) присутствующими в нем ионами по этим же причинам вызывает и изменение осмотических процессов (табл. 2) в глинистых грунтах: смеси ионов с отрицательной гидратацией обуславливают более низкие значения коэффициента осмоса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные экспериментальные данные по диффузии и осмосу ионных смесей согласуются с энтропийными представлениями о гидратационной способности ионов.

В заключение отметим, что поставленные в данной работе вопросы не могут быть решены окончательно исследованиями, проведенными с бинарными смесями электролитов, несмотря на то что результаты удалось представить в виде определенных закономерностей. В других поликомпонентных смесях электролитов, где состав представлен тремя и более солями, очевидно, возможны иные взаимосвязи между свойствами и составом полиэлектролита и параметрами массопереноса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блох А.М. Структура воды и геологические процессы. М.: Недра, 1969. С. 77–97.
2. Галкин А.Н. Диффузионно-осмотические свойства глинистых грунтов Гомельского промышленного района: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 2000. 22 с.
3. Галкин А.Н., Королев В.А. Методика исследований диффузии солей в глинистых грунтах // Проблемы инженерной и экологической геологии: Тез. докл. конф. М.: Изд-во МГУ, 1998. С. 13.
4. Злочевская Р.И., Королев В.А., Брилинг И.А. Физико-химические явления на границе "минерал-вода" // Теоретические основы инж. геол. Физ.-хим. основы / Под ред. Е.М. Сергеева. М.: Недра, 1985. С. 39–64.
5. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
6. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.