

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

МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра инженерной и экологической геологии,
г. Москва, va-korolev@bk.ru, doktorfosch@mail.ru, chernov@geol.msu.ru

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНЫХ ГРУНТОВ

Введение

Как известно, частицы дисперсных грунтов обладают определенным электрическим зарядом, величина и знак которого определяются различными факторами [1, 3–5]. Для сохранения электронейтральности частицы этот заряд компенсируется либо ионами-компенсаторами (что характерно для частиц глинистых минералов), либо адсорбируемыми компонентами (молекулами воды, газов и др. веществ, микроорганизмами и тому подобное). Наличие электрического заряда у частиц глинистых грунтов обуславливает формирование вокруг них двойного электрического слоя (ДЭС) из обменных ионов-компенсаторов, параметры которого определяются падением электрического потенциала по мере удаления по нормали от поверхности частицы. Образование ДЭС влияет на формирование структуры и многочисленные свойства дисперсных (особенно глинистых) грунтов, включая их физико-химические и физико-механические свойства. Поэтому в грунтоведении, при инженерно-геологических и геофизических исследованиях дисперсных грунтов уделяется большое внимание оценке электрического потенциала [1].

Одним из важных параметров, отражающих падение электрического потенциала, является электрокинетический или ζ -потенциал. Значения ζ -потенциала используются для расчётов параметров двойного электрического слоя грунтов, для оценки эффективности применения электроосмоса в различных грунтах, для решения эколого-геологических задач (в том числе при создании защитных глинистых экранов, для очистки грунтов от токсичных загрязнений [4–6, 8–10]) и др.

Существует несколько способов определения ζ -потенциала в грунтах, рассматриваемых ниже.

Метод электроосмоса

Сущность этого метода состоит в экспериментальном определении объёмной скорости электроосмотического расхода жидкости Q при данной силе тока I и использовании для расчёта ζ -потенциала уравнения Гельмгольца – Смолуховского:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta(\chi_v + \chi_s)}{\varepsilon} \left(\frac{Q}{I} \right), \quad (1)$$

где η – вязкость поровой жидкости; χ_s – поверхностная проводимость грунта; χ_v – электропроводность равновесного раствора; ε – диэлектрическая проницаемость поровой жидкости [2]. Величина $(Q/I) = P_{эо}$, называемая электроосмотическим переносом ($\text{см}^3/\text{А}\cdot\text{с}$), постоянна для грунта при данной плотности-влажности и зависит только от параметров ДЭС и свойств порового раствора.

Измерения ζ -потенциала проводят в электроосмотической ячейке. Из всевозможных конструкций электроосмотических ячеек [2] для глин наиболее применимы и удобны ячейки цилиндрического типа (рис. 1).

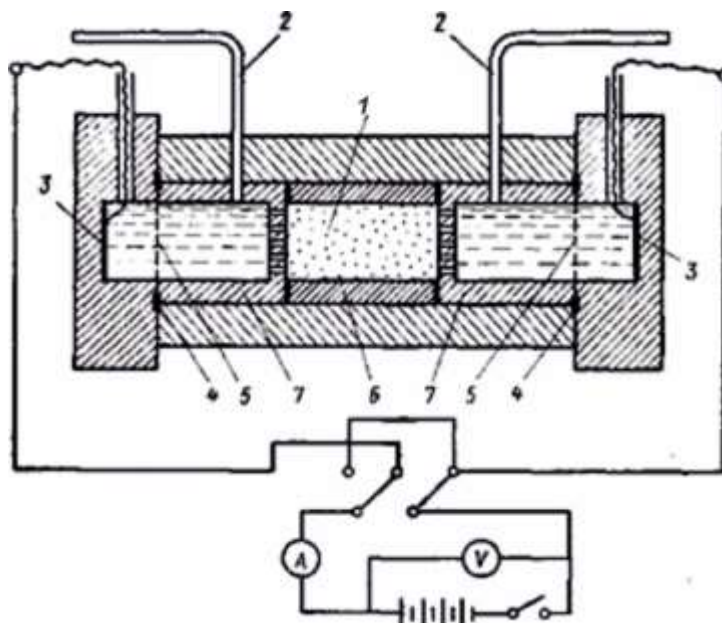


Рис. 1. Схема электроосмотической ячейки: 1 – грунт; 2 – отсчетные капилляры; 3 – платиновые электроды; 4 – уплотнительные резиновые кольца; 5 – целлофановая мембрана; 6 – кольцо для грунта; 7 – перфорированные поршни; А – амперметр; V – вольтметр

Основные части ячейки изготавливаются из оргстекла. Ячейка состоит (рис. 1) из кольца 6 диаметром 1 см и длиной 1 см, в который помещается исследуемый образец 1, зажимаемый с боков перфорированными поршнями 7 с резиновыми прокладками 4. Для устранения влияния приэлектродных процессов на образец платиновые электроды 3 отделяются от бокового раствора целлофановыми мембранами 5. Сверху в ячейку вставляются стеклянные отсчётные капилляры 2 с ценой деления на шкале $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$.

Для определения ζ -потенциала этим методом необходимо следующее оборудование: электроосмотическая ячейка двухкамерного типа; источник стабилизированного напряжения (ИСН) постоянного электрического тока, дающий напряжение в диапазоне 10–200 В при силе тока от 0,5 до 15 мА; а также секундомер, фарфоровая чашка, шпатель, стеклянные бюксы, технические весы с разновесами, сушильный шкаф, миллиамперметр, вольтметр, вакуумный шкаф.

Последовательность определения ζ -потенциала следующая [7]. Исследуемый образец 1 (рис. 1) водонасыщенного грунта помещают в кольцо 6,

следя за тем, чтобы в нем не было пустот, при требуемой плотности-влажности. Торцевые части образца в кольце выравниваются, кольцо с грунтом взвешивается, и определяется исходная плотность грунта. Затем кольцо с грунтом вставляется в ячейку и с обеих сторон закрывается фильтровальной бумагой (диаметром 2 см).

Далее все части ячейки собирают, как показано на рис. 1, следя за герметичностью соединений. После этого через отверстия для отсчета капилляров в обе камеры ячейки заливается боковой раствор, соответствующий поровому равновесному раствору грунта, и ячейка целиком помещается в вакуумный шкаф для удаления заземленных газов, где выдерживается под вакуумом в течение 30–40 мин. Выбор бокового раствора определяется целями исследований. Растворы электролита подбираются одноименными по катиону с изучаемой глиной невысоких концентраций: 0,001; 0,005; 0,01; 0,05 н. После вакуумирования ячейка вынимается из вакуумного шкафа, при необходимости в нее доливается боковой раствор, и оставляется в покое на три-четыре дня для установления физико-химического равновесия в системе «грунт – вода». Установление физико-химического равновесия в системе «глина – раствор» происходит в зависимости от особенностей образцов в разные сроки, о чём авторы судили по замерам электропроводности глины и бокового раствора вплоть до момента достижения постоянства значений электропроводности.

Затем перед непосредственным проведением измерений ячейку подключают к источнику напряжения, как показано на рис. 1, и предварительно снимают по менискам в отсчетных капиллярах (в левом и правом) начальный отсчет положений менисков. При этом капилляры должны быть установлены строго горизонтально и на одинаковом уровне. После этого на ИСН выставляют начальное напряжение ($U = 30–50$ В) и включают ток, одновременно пустив секундомер. При этом по миллиамперметру контролируют силу тока I в цепи. Расход жидкости при электроосмосе и передвижение раствора из одной камеры в другую проводятся по отсчетам передвижения мениска в капилляре 2. Через короткое время, 30–40 с (не более 1 мин во избежание поляризации образца), цепь размыкают, фиксируя с точностью до секунды время опыта t , и снимают конечные отсчеты по левому $l_{л}$ и правому $l_{п}$ капиллярам.

Переключением меняют полярность электродов и в том же режиме тока проводят измерения аналогично предыдущей процедуре. После этого увеличивают силу тока, поднимая напряжение U ступенями на 30–50 В, и повторяют операции, описанные выше, и так далее для 5–6 значений напряжения в диапазоне от 30 до 150–200 В. Результаты измерений заносятся в журнал.

Диапазон допустимых в опыте значений U и I устанавливается опытным путем с построением зависимости Q от I . Для устранения поляризации электродов и нагрева образца за счёт прохождения тока измерения объёма расхода жидкости при данном токе I производят за возможно более короткие промежутки времени, при $t = 30–40$ с (но не более 1 мин), после чего полярность электродов меняют переключением на обратную и проводят замер расхода в обратном направлении.

По окончании опыта из каждой камеры отбирается боковой раствор электролита (~10 мл) и определяется его электропроводность χ_v . Поправка на поверхностную проводимость χ_s определяется для данного грунта заранее. Кроме того, из кольца берется проба грунта на весовую влажность.

После этого проводится обработка результатов испытаний. По результатам проведенных испытаний для каждого изученного режима U (или I) рассчитывается объём жидкости V ,двигающейся при электроосмосе за время Δt , по разности начальных и конечных показаний в отсчетных капиллярах: $V_{\text{л}} = l_{\text{л}}^0 - l_{\text{л}}$; $V_{\text{п}} = l_{\text{п}}^0 - l_{\text{п}}$. При этом расхождений в объёмах, определяемых в правом $V_{\text{п}}$ и левом $V_{\text{л}}$ капиллярах, не должно быть более чем на $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$. После этого значения $V_{\text{п}}$ и $V_{\text{л}}$ усредняются: $V = (V_{\text{п}} + V_{\text{л}})/2$, а затем рассчитывается объёмная скорость электроосмоса $Q_{\text{зо}} = V/\Delta t$ при данном I и находится отношение $(Q_{\text{зо}}/I) = P_{\text{зо}}$, соответствующее электроосмотическому переносу.

Для более точного расчёта $P_{\text{зо}}$ строится график зависимости $Q_{\text{зо}} = f(I)$, который имеет линейный вид и выходит из начала координат. По углу наклона этой зависимости определяется среднее значение электроосмотического переноса $P_{\text{зо}}$ данного грунта, а уже затем по вышеприведенному уравнению Гельмгольца-Смолуховского рассчитывается ζ -потенциал (в мВ). Кроме того, вычисляется коэффициент электроосмоса $K_{\text{зо}}$ по формуле $K_{\text{зо}} = P_{\text{зо}}(\chi_v + \chi_s)$.

Метод микроэлектрофореза

Определение электрического потенциала частиц можно проводить по оценке их электрофоретической подвижности, то есть методом электрофореза [2, 3, 5]. Если из частиц анализируемого грунта приготовить разбавленную суспензию, то в поле постоянного электрического тока эти заряженные частицы будут двигаться в результате электрофореза к электроду, имеющему противоположный заряд.

Так, например, для измерения ζ -потенциала тонкодисперсных частиц грунтов в суспензии с помощью лазерного анализатора используется метод электрофоретического рассеяния света. Этот метод основан на методике измерения динамического рассеяния света с использованием лазерного доплеровского анемометра (ЛДА), который используется для измерения скоростей потоков жидкости и газа.

Для измерения заряда частиц в исследуемую суспензию дисперсного грунта помещается пара электродов, на которые подается постоянное напряжение. Частицы в суспензии будут двигаться к электроду противоположного заряда с определенной скоростью электрофореза $v_{\text{эф}}$. Электрофоретическая скорость движения частиц измеряется с помощью лазерного доплеровского анемометра.

В современных анализаторах электрофоретической подвижности для увеличения точности измерений используется специальный метод анализа доплеровского сигнала, который позволяет измерять сдвиг фазы падающего лазерного луча при рассеянии света, вызванным движением частиц. Скорость

движения частиц в электрическом поле, рассчитанная из фазовой функции, позволяет определить электрофоретическую подвижность частиц $\mu_{эф}$: $\mu_{эф} = v_{эф}/E$, где, $v_{эф}$ – скорость движения заряженных частиц в электрическом поле с напряженностью E . Зная $\mu_{эф}$, можно рассчитать ζ -потенциал с использованием уравнения Гельмгольца-Смолуховского и с учетом эффекта электрофоретического торможения по формуле:

$$\zeta = \frac{3\pi\mu_{эф}\eta}{2\varepsilon}, \quad (2)$$

где $\mu_{эф}$ – электрофоретическая подвижность, ε – диэлектрическая проницаемость, η – вязкость.

Необходимое оборудование и материалы (рис. 2): лазерный анализатор заряда и размера частиц Horiba SZ-100, микроэлектрофоретическая ячейка объемом 0,1 мл, образец грунта массой 10–50 г, дистиллированная вода, фарфоровая ступка, резиновый пестик, два мерных стаканчика на 50 мл, пипетка или микродозатор.



Рис. 2. Оборудование для определения ζ -потенциала методом микроэлектрофореза:
1 – лазерный анализатор заряда и размера частиц Horiba SZ-100; 2 – ячейка для микроэлектрофореза; 3 – цилиндры с суспензиями исследуемых грунтов; 4 – шприц; 5 – микродозатор; 6 – бюксы и стаканчик для разбавления суспензии

Ниже перечислена последовательность определения.

1. Для определения электрокинетического потенциала тонкодисперсных частиц грунтов с помощью лазерного анализатора образец готовят в виде диспергированной суспензии. Для этого из образца грунта необходимо взять среднюю пробу массой 1 г, поместить в фарфоровую ступку и замочить дистиллированной водой. Затем размоченный грунт без усилий растереть резиновым пестиком до образования однородной суспензии. Полученную суспензию перенести в мерный стаканчик и довести объём до 30 мл, и оставить отстаиваться в течении 2 часов.

2. После отстаивания суспензии с помощью пипетки или микродозатора взять пробу с глубины 2 см и перенести в чистый мерный стаканчик. В стаканчик добавить необходимое количество дистиллированной воды до получения 1–3% суспензии.

3. С помощью микродозатора отобрать 0,1 мл разбавленной суспензии и залить ее в микроэлектрофоретическую ячейку.

4. Открыть крышку лазерного анализатора, вставить ячейку в фиксирующий разъем, позиционируя ячейку так, чтобы её электроды были повернуты в сторону контактов внутри прибора.

5. Задать в программе управления прибором температуру измерения и тип используемой ячейки.

6. Запустить процесс измерения электрического потенциала исследуемого образца.

7. В результате программа обработает данные измерения и выведет на экран график распределения ζ -потенциала тонкодисперсных частиц исследуемого образца, по максимуму которого и определяется его величина (рис. 3). Например, на представленном графике (см. рис. 3) величина ζ -потенциала составляет 75 мВ.

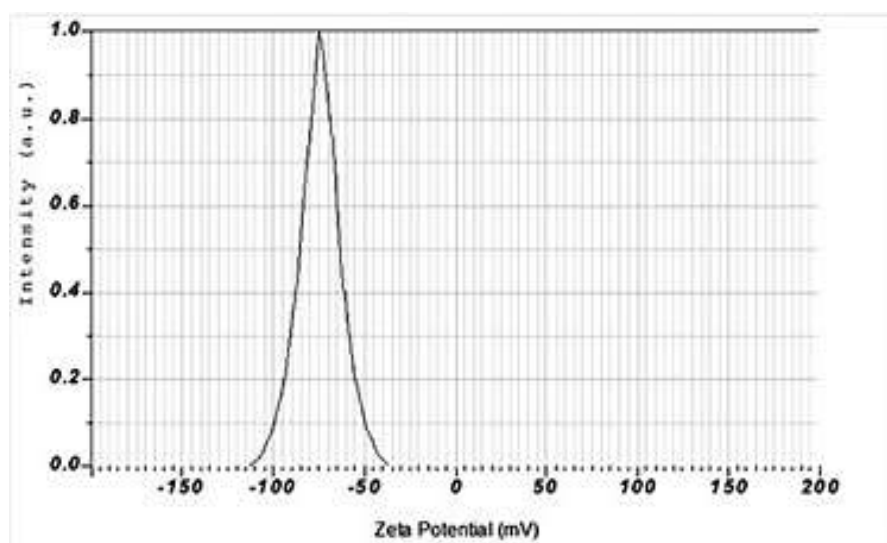


Рис. 3. Результирующий график измерения ζ -потенциала тонкодисперсных частиц

8. Изменение величины электрокинетического потенциала от температуры суспензии можно изучить при помощи специального модуля программы управления лазерного анализатора, который позволяет в полуавтоматическом режиме изменять температуру суспензии и измерять величину ζ -потенциала. Для этого необходимо запустить специальный модуль программы и задать в нем начальное и конечное значение температуры суспензии, а также шаг изменения температуры.

Заключение

Таким образом, рассмотренные методы позволяют достаточно точно определить ζ -потенциал частиц дисперсных грунтов, находящихся в различных условиях, что позволяет оценить влияние на ζ -потенциал частиц всевозможных внешних и внутренних факторов. Это в свою очередь позволяет решать различные вопросы по целенаправленному изменению свойств глинистых грунтов, обоснованию методов электроосмотического осушения грунтов, повышению эффективности методов очистки грунтов от загрязнений, созданию из них защитных барьеров с заданными характеристиками и т.п.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств «Программы развития Московского университета».

Список литературы

1. Грунтоведение / Под. ред. В.Т. Трофимова. М.: Изд-во Московского университета, 2005. 1024 с.
2. Духин С.С. Электрофорез. М.: Наука, 1976. 332 с.
3. Злочевская Р.И., Королёв В.А. Электроповерхностные явления в глинистых породах: уч. пособие. М.: Изд-во Московского университета, 1988. 177 с.
4. Королёв В.А. Очистка грунтов от загрязнений. М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. 365 с.
5. Королёв В.А. Теория электроповерхностных явлений в грунтах и их применение. М.: ООО «СамПолиграфист», 2015. 468 с.
6. Королев В.А., Нестеров Д.С., Чернов М.С. Создание защитных глинистых экранов на основе регулирования электрического заряда частиц // Мат-лы III Межд. научно-практической конференции «Комплексные проблемы техносферной безопасности» (Воронеж, 11–12 ноября 2016 г.). Воронеж: ВГТУ, 2016. Т. 1. С. 129–132.
7. Лабораторные работы по грунтоведению: уч. пособие / Под ред. В.Т. Трофимова и В.А. Королёва. М.: Высшая школа, 2008. 519 с.
8. Нестеров Д. С., Королёв В.А. О влиянии рН среды на электрический заряд частиц глинистых грунтов // Геология в развивающемся мире: сб. науч. тр. (Мат. IX Междунар. науч.-практ. конф. студ., асп. и молодых ученых): в 2 т. Пермь: Перм. гос. нац. исслед. ун-т, 2016. Т. 1. С. 451–454.
9. Korolev V.A. Electrokinetic Removal of Radionuclides / Chapter 5 in Monograph: «Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater» / Edited by K. Reddy and C. Cameselle. John Wiley & Sons., Inc., USA, 2009. 732 p.
10. Korolev V.A., Romanyukha O.V., Abyzova A.M. Electrokinetic remediation of oil-contaminated soils / Journal of Environmental Science and Health. Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. 2008. Vol. 43. P. 876–880.