

Блюсс Б.А., докт. техн. наук, проф. (ИГТМ НАН Украины),
Никифорова Н.А., канд. техн. наук (НМетАУ),
Витушко О.В., докт. техн. наук (ООО «Шахтстроймонтаж»)

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ ЖИДКОСТИ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Розглянуто вплив електрокінетичних явищ та інших електрохімічних процесів на фільтрацію рідини в гірських породах та стан масивів.

Запропоновано рекомендації щодо використання вимірювань потенціалу течії для оцінки та порівняння стану гірських масивів і властивостей підземних вод.

Запропоновано пояснення ефекту електровязкісного гальмування при фільтрації рідини в гірських породах за рахунок виникнення потенціалу течії.

Рассмотрено влияние электрокинетических явлений и других электрохимических процессов на фильтрацию жидкости в горных породах и состояние массивов.

Предложены рекомендации по использованию измерений потенциала течения для оценки и сравнения состояния горных массивов и особенностей подземных вод.

Предложено пояснение эффекта электровязкостного торможения при фильтрации жидкости в горных породах за счет возникновения потенциала течения.

Investigated the influence of the electrokinetic cases and other electrochemical processes upon the liquid filtration in the mining rocks and massive condition.

Given the recommendations concerning the usage of the potential stream measurement for evaluation and comparison of the rock massive condition and underground water peculiarities.

Suggested clarification of the electro viscosity brake effect during the liquid filtration in the mining rocks as the result of the stream potential occurrence.

КС: *горные породы, фильтрация жидкости, подземные воды, электрокинетические явления.*

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. При проведении горных работ с целью повышения их эффективности и выбора рациональных параметров необходимо учитывать фильтрацию подземных вод через горные породы и грунты. Фильтрационный поток в горные выработки определяет гидравлический режим работы шахты, что требует проведения ряда технологических операций, направленных на сохранение водного баланса в геотехнических системах.

Горно-геологические условия подземной разработки месторождений характеризуются:

- необратимым изменением состояния пород в зонах обрушения;
- смещением границ зон активного, замедленного и затрудненного обмена подземных вод и активности их взаимосвязи с поверхностными гидрографическими объектами;
- изменением условий миграции подземных газов и водных потоков, их смещением к зонам горных работ.

В настоящее время гидрогеологическая ситуация существенно изменилась в связи с выводом шахт из эксплуатации. При этом особую актуальность приобрели следующие проблемы:

- оценка условий управления уровнем подземных вод для исключения площадных перетоков минерализованных шахтных вод в гидрографическую сеть, засоления почв, подтопления и т.д.;
- прогноз изменения прочностных свойств породных массивов с учетом затопления части выработок, зон обрушения, а также развития охранных мероприятий и рекомендаций по предотвращению и сокращению негативных нарушений геологической среды;

- разработка системы контроля за эколого-гидрогеологическими параметрами для безопасного ведения ликвидационных работ.

Успешное решение этих проблем требует учета множества факторов, одним из которых является возникновение электрокинетических явлений при фильтрации подземных вод через горные породы и грунты. В настоящее время этот фактор учитывается недостаточно.

Целью статьи является исследование влияния электрокинетических явлений на фильтрацию природных вод в горных породах и объяснение явления торможения фильтрации за счет возникновения потенциала течения.

Изложение основного материала. Фильтрация происходит в результате возникновения градиента давления в горной породе, а любая природная вода содержит растворенные электролиты и обладает электропроводностью. Поэтому фильтрация в горных породах неизбежно сопровождается возникновением электрокинетических явлений. Электрокинетические явления определяют многие особенности фильтрации жидкостей через пористые среды. Эти особенности связаны с электрофизическими свойствами как пористой среды, так и насыщающей жидкости. Например, электрокинетические явления, вызванные течением подземных вод, могут вызывать значительное изменение электрического или магнитного полей вблизи района, находящегося до или после очага землетрясения [1], что можно использовать для предсказания землетрясений. Причиной электрокинетических явлений является наличие двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела твердой и жидкой фаз. Среди нескольких возможных моделей двойного электрического слоя общепринятой является модель Штерна, усовершенствованная многими авторами [1 – 10].

Если твердая поверхность заряжена положительно, то к ней притягиваются отрицательно заряженные ионы, и тонкий слой раствора электролита вблизи поверхности приобретает отрицательный заряд (рис.1). При всех условиях поверхность раздела как целое является электрически нейтральной; результирующая плотность заряда на твердой поверхности должна быть равна по величине и противоположна по знаку результирующей плотности заряда со стороны раствора. Электрически нейтральным является и раствор за пределами ДЭС.

Согласно модели Штерна, часть противоположно заряженных ионов (противоионов) из раствора удерживается твердой поверхностью (адсорбционный слой или слой Гельмгольца толщиной δ), а оставшиеся противоионы диффузно распространяются в раствор. Частично фиксированную часть ДЭС толщиной $(\Delta - \delta)$ (рис. 1) называют слоем Штерна. Между заряженной твердой поверхностью и внешней границей ДЭС в растворе существует разность потенциалов E_0 . По мере удаления от поверхности абсолютная величина потенциала E уменьшается. Изменение потенциала в растворе как функции расстояния от твердой поверхности показано на рис. 1.

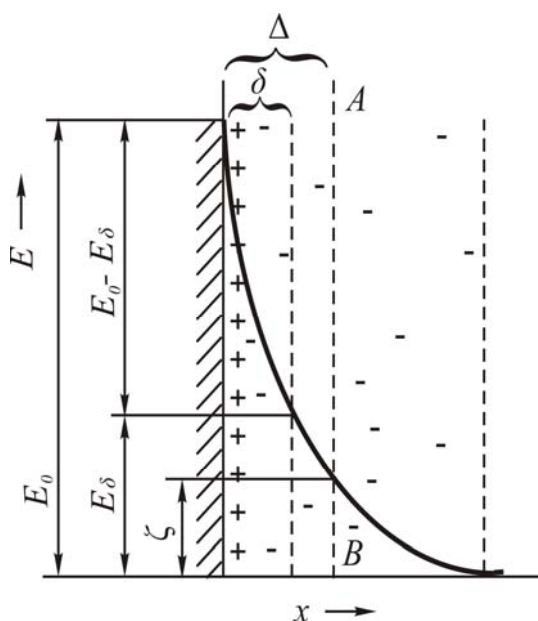


Рис. 1. Модель Штерна двойного электрического слоя

Существует несколько механизмов образования ДЭС. Во-первых, заряд на твердой поверхности может возникать в результате ионизации поверхностных молекул твердого вещества. Известно, что нерастворимые оксиды в водных растворах приобретают поверхностный электрический заряд в результате гидратации поверхности и диссоциации поверхностных гидроксогрупп [1–3]. При этом H^+ и OH^- являются потенциалопределяющими ионами, и заряд поверхности на оксиде зависит от концентрации протонов (рН раствора; $pH = -lg c_{H^+}$, где c_{H^+} – концентрация ионов водорода). Во-вторых, заряд на поверхности может возникнуть в результате

избирательной адсорбции ионов. В-третьих, ДЭС может образоваться за счет адсорбции на твердой поверхности полярных молекул. Если между твердой поверхностью и электролитом существует относительное движение, становится возможным сдвинуть внешнюю, более диффузную часть двойного слоя относительно внутренней, более прочно связанной. Плоскость, на которой происходит такой сдвиг, называется плоскостью скольжения (плоскость АВ на рис. 1, находящаяся на расстоянии Δ от поверхности), а потенциал на плоскости скольжения называется ζ - потенциалом или электрокинетическим потенциалом. Многочисленные исследования [1 – 10 и др.] показали, что основной физической величиной во всех электрокинетических явлениях является ζ - потенциал.

Говоря о фильтрации подземных вод в горных породах, прежде всего, следует рассматривать возникновение потенциала течения. При продавливании жидкости через пористую среду (горную породу) происходит деформация ДЭС, и ионы диффузного слоя смещаются в направлении потока жидкости. В результате движения зарядов вдоль поверхности возникают поверхностный ток и разность потенциалов на концах капилляров породы; эта разность потенциалов, в свою очередь, приводит к появлению тока проводимости в обратном направлении. Разность потенциалов возрастает до установления равенства этих токов и в стационарных условиях становится постоянной. Эту разность потенциалов и называют потенциалом течения.

Для обобщенной пористой среды обычно принимают капиллярную модель, в которой предполагается, что пористая среда состоит из пучка капилляров, пронизывающих пористую среду насквозь. Такая модель дает хорошее представление о многих пористых средах, с которыми приходится сталкиваться на практике, например, о подземных запасах горных пород, песчаном дне, осадках на фильтрах и т.п. Она является достаточной для аппроксимации в первом приближении, поскольку потенциал течения не зависит от размера пористой диафрагмы и количества фильтруемой жидкости, но пропорционален объемной скорости фильтрации [2, 3]. Принимается, что электропроводность твердого вещества намного меньше, чем электропроводность жидкости в поре.

Если ζ - потенциал определяют на основании измерения потенциала течения от одного электрода к другому ΔE и электролит приводится в движение через сыпучую массу фиксированной разностью давления ΔP , то для расчета ζ - потенциала может быть использована формула [1]

$$\zeta = \frac{(\eta \cdot t^{-2} \sigma_f + t^{-2} S \cdot \sigma_s) \mu \Delta E}{\eta \cdot t^{-2} \varepsilon \Delta P}, \quad (1)$$

где η – пористость; t – извилистость; σ_f и σ_s – удельная электропроводность жидкости в капиллярах ($\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$) и удельная поверхностная проводимость, Ом^{-1} (добавочная удельная электрическая проводимость жидкости в капиллярной системе по сравнению с объемной проводимостью жидкости, вызываемая повышением концентрации ионов около поверхности) соответственно; S – удельная внутренняя площадь (м^{-1}); ε – диэлектрическая константа жидкости (Ф/м); μ – вязкость жидкости ($\text{Па}\cdot\text{с}$); K – проницаемость (м^2).

Исследования [1, 7] показали, что изменение температурных условий и состава подземных вод оказывает существенное влияние на величину ζ - потенциала минералов и горных пород, а, значит, и на условия фильтрации подземных вод в горных породах, на прочность и устойчивость горных массивов. Кроме того, поскольку в формулу (1) входят проницаемость горной породы и извилистость пор, представляется целесообразным использовать данные измерений потенциала течения для сравнительной характеристики горных массивов и их оценки с точки зрения прочности и особенностей фильтрации.

Возникновение разности потенциалов на концах капилляров (пор) горной породы при фильтрации жидкости приводит к появлению в формуле для расчета объемной скорости течения

раствора через капилляр дополнительного слагаемого с отрицательным знаком. Выражение приобретает вид [8]

$$V = \frac{\pi a^4 \Delta P}{8\mu} - \frac{\varepsilon^2 \zeta^2 a^2 (1-G) F \Delta P}{16\pi \lambda \mu^2}, \quad (2)$$

где a – радиус капилляра, м; ΔP – градиент давления в поре, Па; μ – вязкость жидкости, Па·с; ε – диэлектрическая константа жидкости; ζ – электрокинетический потенциал, В; $\lambda = 2me_0n_0$ – удельная электропроводность нейтрального электролита, Ом⁻¹м⁻¹; m – подвижность ионов электролита; e_0 – заряд протона, Кл; n_0 – концентрация соответственно катионов или анионов в нейтральном электролите;

$$G = \frac{2}{\zeta a^2} \int_0^a r \psi(r) dr;$$

r – расстояние, измеренное радиально от оси, м; $\psi(r)$ – потенциал на расстоянии r от оси, вызванный наличием двойного электрического слоя в отсутствие электрического поля;

$$F = F(\kappa a, \Psi_s, \beta^*) = \frac{\frac{1}{2}(\kappa a)^2 (1-G)}{\int_0^{\kappa a} R \cosh \Psi(R) dR + \beta^* \int_0^{\kappa a} R \left(\frac{d\Psi(R)}{dR}\right)^2 dR};$$

$$\kappa = \left(\frac{8\pi n_0 e_0^2}{\varepsilon k T}\right)^{\frac{1}{2}}; \quad \Psi_s = \Psi(\kappa a) = \frac{e_0 \zeta}{k T}; \quad \beta^* = \frac{\varepsilon^2 k^2 T^2 \kappa^2}{16\pi^2 \mu \lambda e_0^2}; \quad R = \kappa r;$$

κa – электрокинетический радиус; k – константа Больцмана, Дж/К; T – абсолютная температура, К.

При этом β^* представляет собой безразмерный параметр, зависящий только от свойств электролита, а Ψ_s – безразмерный дзета-потенциал.

Из формулы (2) видно, что возникновение потенциала течения приводит к уменьшению скорости фильтрации, которое может быть весьма значительным, вплоть до прекращения фильтрации. Этот эффект проявляется как появление кажущейся вязкости раствора μ_0 , большей, чем μ , то есть возникает электро-вязкостное торможение течения. Отношение кажущейся вязкости раствора электролита к истинной определяется по формуле [8]

$$\frac{\mu_0}{\mu} = \left(1 - \frac{8\beta^* \Psi_s^2 (1-G) F}{(\kappa a)^2}\right)^{-1}.$$

На рис. 2 и 3 приведены графики зависимости (μ_0 / μ) от κa и Ψ_s соответственно при $\beta^* = 0.25$ [8].

На рис. 2 видно, что зависимость отношения кажущейся вязкости электролита к истинной от электрокинетического радиуса капилляра проходит через максимум при любых значениях Ψ_s (безразмерного дзета-потенциала), причем, чем больше абсолютная величина ζ - потенциала, тем при меньших значениях радиуса поры наблюдается максимум и тем больше его высота.

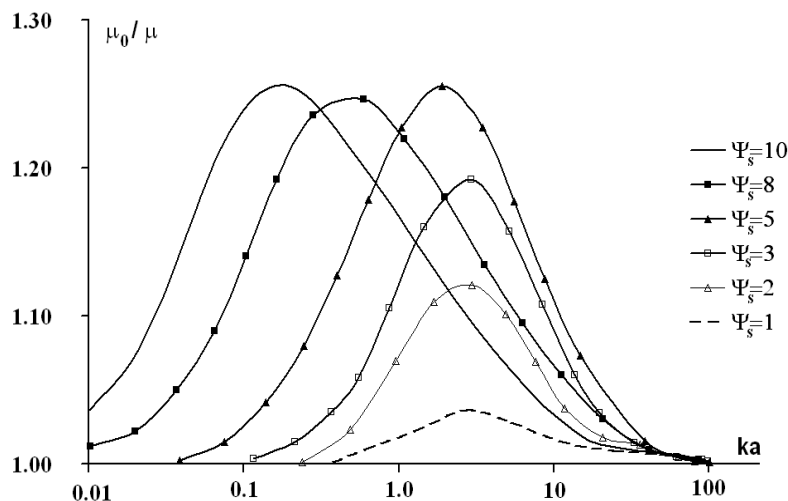


Рис. 2. Зависимость (μ_0/μ) от κa для различных значений Ψ_s при $\beta^* = 0.25$

Зависимость μ_0/μ от Ψ_s (рис. 3) также проходит через максимум при любых значениях электрокинетического радиуса капилляра, причем высота максимума тем больше, чем меньше радиус капилляра.

Это можно объяснить следующим образом. К заряженным стенкам капилляра (поры) прилегает тонкий слой противоположно заряженного электролита, а в центральной части капилляра течет нейтральный раствор электролита (рис. 4). Рассмотрим сначала правые ветви графиков на рис. 2 и левые ветви кривых на рис. 3. Чем больше радиус капилляра, тем больше площадь сечения, занятая нейтральным электролитом, и тем в меньшей степени обратное течение, вызванное индуцированным потенциалом течения, сказывается на результирующей скорости фильтрации. Величина ζ -потенциала тем больше, чем больше толщина диффузной части двойного электрического слоя, увлекаемой потоком электролита, возникшим за счет градиента давления.

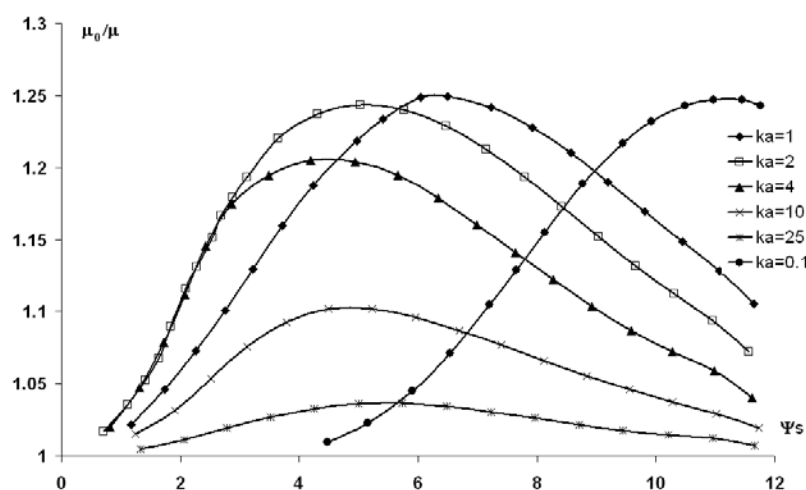


Рис. 3. Зависимость (μ_0/μ) от Ψ_s для различных значений ka при $\beta^* = 0.25$

Поэтому при одинаковом радиусе поры при большей абсолютной величине ζ -потенциала потенциал течения, а значит, и вызванный им ток проводимости, имеет большую величину и обуславливает больший напор обратного потока, большее торможение, большую величину кажущейся вязкости.

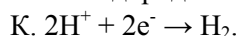
Что касается левых ветвей графиков на рис. 2 и правых ветвей графиков на рис. 3, то и увеличение абсолютной величины ζ -

потенциала (а, значит, толщины диффузного слоя) при одинаковых радиусах пор, и уменьшение радиуса пор при одинаковой абсолютной величине ζ -потенциала приводят к уменьшению прослойки нейтрального раствора электролита между диффузными частями двойных электрических слоев, прилегающих к стенкам капилляра. Чем меньше радиус пор, тем в большей степени будут действовать силы трения и молекулярного сцепления и тем большим будет влияние движущего давления на фильтрацию жидкости.

На величину ζ -потенциала оказывают влияние многие факторы [1 – 5]. Прежде всего, в случае оксидных минералов это pH раствора, так как для них потенциалопределяющими являются ионы H^+ и OH^- , обладающие высокой адсорбционной способностью. Особенно велика роль pH среды в тех случаях, когда в контакте с водным раствором находится амфотерный оксид (например, оксид алюминия), и при изменении кислотности среды возможна перезарядка фаз. Дзета-потенциал уменьшается по абсолютной величине с увеличением концентрации электролита, даже не взаимодействующего с поверхностью, и с увеличением абсолютной величины заряда его ионов. В наибольшей степени уменьшают ζ -потенциал наименее гидратированные ионы.

Возникновение электрического поля в горной породе при достаточном напряжении может приводить к электролизу воды в порах с выделением водорода и кислорода [11] или к протеканию других электродных процессов в зависимости от химического состава минералов и подземных вод. Насыщение порового пространства газовой компонентой может приводить к уменьшению прочности горного массива или отдельных пластов. Добавим также, что образование водорода и кислорода может создавать взрывоопасную смесь в порах, приводить к их расширению и развитию трещин в горной породе. Кроме того, возможны самопроизвольные электрохимические процессы при контакте подземных вод с сульфидными минералами. Так, в работе [12] отмечаются

полупроводниковые свойства сульфидных минералов (пирита, халькопирита, сфалерита), причем тип их проводимости (электронная или дырочная) зависит от состава и количества элементов-примесей в кристаллических структурах минералов, которые, в свою очередь, зависят от условий формирования сульфидных месторождений. При этом возможны различия в составе и концентрации элементов-примесей в одноименных минералах, отлагавшихся на разных этапах формирования месторождений и при разной степени метаморфизма. Различия в составе и содержании элементов-примесей даже в одноименных минералах обуславливают разные электродные потенциалы отдельных минеральных зерен или их сростков, а значит, их контакт в присутствии электролита приведет к возникновению микро- и даже макрогальванических элементов. При этом работа таких гальванических пар наиболее активна в кислой среде, которая может быть результатом деятельности тионовых бактерий, населяющих шахтные воды. В частности, эти бактерии способны с большой скоростью окислять пирит FeS_2 при температурах от 30 до 99 – 100⁰С и рН от 1 до 6,5 – 7, перерабатывая его в серную кислоту, свободную серу и сульфат трехвалентного железа [13]. При этом раствор серной кислоты может иметь довольно высокую концентрацию. При возникновении короткозамкнутых гальванических элементов в присутствии серной кислоты, образовавшейся в результате работы тионовых бактерий, на катодных участках будет происходить выделение водорода:



Но даже в том случае, если среда не является кислой и нет контакта различных минеральных зерен с разными потенциалами или минеральных зерен с включениями графита, возможно возникновение пар дифференциальной аэрации на поверхности минерала под каплями электролита. Кроме того, при наличии электрического поля электрокинетические явления могут осложняться протеканием электроосмоса или электрофореза. Однако оценка возможности и влияния этих явлений на прочность горных пород требует отдельных исследований.

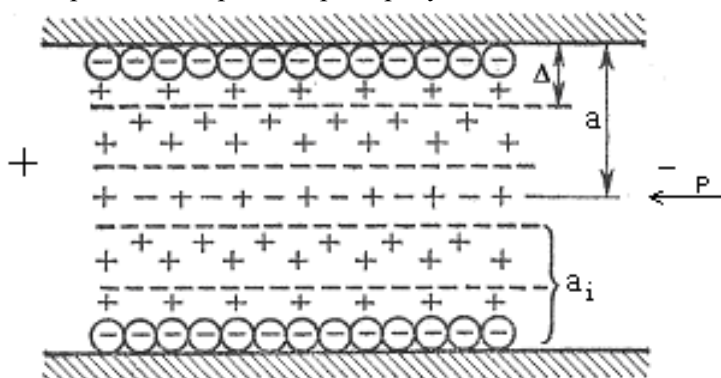


Рис. 4. Двойной электрический слой при течении раствора электролита через капилляр: a – радиус капилляра; a_i – толщина двойного электрического слоя; Δ – толщина плотной части двойного электрического слоя

Если существует внешнее электрическое поле, то по мере увеличения его напряженности происходит увеличение толщины двойного электрического слоя и его диффузной части за счет энергии внешнего электрического поля, что приводит к увеличению ζ – потенциала, а, следовательно, к увеличению потенциала течения электролитов. Таким образом, путем создания внешнего электрического поля и изменения его напряженности можно управлять расходом жидкости и потенциалом или током течения.

Выводы.

1. При изучении свойств горных массивов можно рекомендовать производить измерения потенциала течения в горных породах с применением стандартного вспомогательного электролита и использовать эти данные для сравнительной характеристики горных массивов и их оценки с точки зрения прочности и особенностей фильтрации.

2. При расчете скорости фильтрации подземных вод в горных массивах и грунтах и оценке их прочности следует учитывать также различие в скорости течения воды и растворов электролитов в микрокапиллярах.

3. Для характеристики и сравнения вод различного состава можно рекомендовать производить измерения потенциала их течения через стандартные стеклянные капилляры.

4. При расчете скорости фильтрации подземных вод в горных породах следует также учитывать возникновение потенциала течения и сопровождающий его электровязкостный эффект, замедляющий фильтрацию.

5. При расчете требуемой мощности для перекачивания электролитов через пористую среду следует предусматривать необходимость дополнительного напора насосов для преодоления эффекта электровязкостного торможения.

6. Эффект торможения фильтрации за счет возникновения потенциала течения в наименьшей степени проявляется при высокой засоленности подземных вод и преобладании в горной породе микропор или пор большого диаметра. При низкой концентрации растворенных солей и преобладании в горной породе пор с радиусом, соответствующим максимуму торможения, уменьшение скорости фильтрации является существенным.

7. Возникновение электрического поля в горной породе, приводящего к электролизу воды, а также самопроизвольные электрохимические процессы, происходящие при наличии полупроводниковых свойств у минералов, составляющих горный массив, могут приводить к газонасыщению подземных вод, что может существенно изменить протекание фильтрации через горные породы.

8. Путем создания внешнего электрического поля и изменения его напряженности можно управлять расходом жидкости и потенциалом или током течения, а значит, и скоростью фильтрации.

Литература

1. Ishido T. Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its applications to geophysics / T. Ishido, H. Mizutani // *Journal of Geophysical Research*. – 1981. – Vol. 86. – №. В3. – P. 1763 – 1775.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии: учебн. [для студ. хим.-техн. спец. вузов], [2-е изд., перераб. и доп.] / Сергей Сергеевич Воюцкий. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): учебн. [для студ. хим.-техн. спец. вузов] / Юрий Геннадьевич Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
4. Злочевская Р.И. Электроповерхностные явления в глинистых породах / Р.И. Злочевская, В.А. Королев – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 177 с.
5. Титов К.В. О влиянии поверхностной проводимости на электропроводность горных пород / К.В. Титов // *Исследовано в России: Электронный научный журнал*. – 2003. – С.1013-1026.
6. Титов К.В. Становление потенциала течения в пористой среде: численные эксперименты / К.В. Титов, П.К. Коносовский, Ю.Т. Ильин // *Исследовано в России: Электронный научный журнал*. – 2007. – С. 139–149.
7. Somasundaran P. A new streaming potential apparatus and study of temperature effects using it / P. Somasundaran, R.D. Kulkarni // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1973. – Vol. 45. – P. 591 – 600.
8. Theory of electrokinetic flow in fine cylindrical capillaries at high zeta-potentials / S. Levine, J.R. Marriott, G. Neale [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1975. – Vol. 52. – №. 1. – P. 136 – 149.
9. Rice C.L. Electrokinetic Flow in a Narrow Cylindrical Capillary. / C.L. Rice, R.J. Whitehead // *Journal of Physical Chemistry*. – 1965. – Vol. 69. – № 11. – P. 4017-4024.
10. Retardation of flow in narrow capillaries / J.C. Henniker // *Journal of Colloid Science*. – 1952. – Vol. 7. – P. 443 – 446.
11. Подбережный М.Ю. Особенности взаимодействия многофазных микроструктурированных сред с акустическими и электрическими полями: автореф. дис. на соискан. учен. степени канд. физ.-мат. наук: спец. 25.00.10 — "Геофизика, геофизические методы поисков полезных ископаемых" / М. Ю. Подбережный. – Новосибирск, 2009. – 17 с.
12. Титов Д.В. Разработка комплекса геофизических методов для оценки технологических свойств руд (на примере колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая): автореф. дис. на соискан. учен. степени канд. геол.-минерал. наук / Д.В. Титов. – Томск, 2006.
13. Зборщик М.П. Явление выделения из пиритсодержащей горной породы элементарной серы под действием тионовых бактерий / М.П. Зборщик, В.В. Осокин. – М.: Международная ассоциация авторов научных открытий, 1998.

*Статья рекомендована к публикации
докт. техн. наук Семененко Е.В.*