

Кузло М. Т. д-р техн. наук, Піліпака Л. М. канд. техн. наук

АНАЛІЗ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ СОЛЬОВИХ РОЗЧИНІВ З МІНЕРАЛЬНИМИ ЧАСТКАМИ ҐРУНТУ

Анотація. Розглянуто фізико-хімічні процеси взаємодії сольових розчинів з мінеральними частинками ґрунту. Дано кількісну і якісну оцінку фізичним та хімічним процесам поглинання на поверхні розділу “тверде тіло-розчин”.

Ключові слова: мінеральні частинки, сольовий розчин, гідратація, дисперсна система.

Аннотация. Рассмотрены физико-химические процессы взаимодействия солевых растворов с минеральными частицами грунта. Дана количественная и качественная оценка физическим и химическим процессам поглощения на поверхности раздела “твердое тело-раствор”.

Ключевые слова: минеральные частицы, солевой раствор, гидратация, дисперсная система.

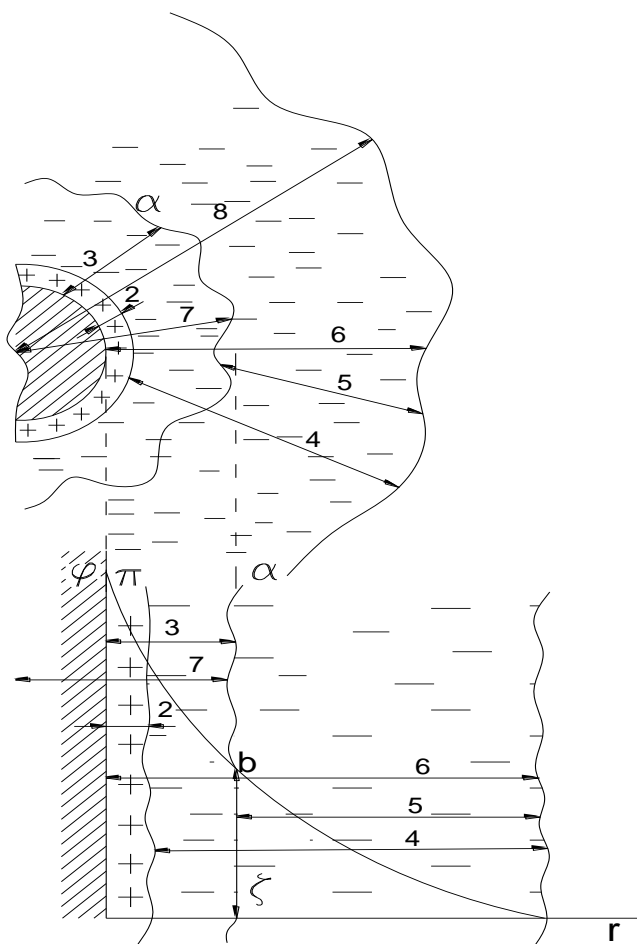
Annotation. Physical and chemical processes of interactions of salt solutions with mineral particles of the ground are considered. Quality and quantity estimation of physical and chemical aspects of the absorption on the “solid body-solution” partition surface is made.

Key words: mineral particles, salt solution, hydration, disperse system.

Процеси фізичного, хімічного і біологічного вивітрювання, що приводять до руйнування скельних ґрунтів, обумовлюють поступове нагромадження в їхній товщі усе більш дрібних часток, аж до розмірів колоїдних часток.

При наявності сольових розчинів в таких колоїдних системах, крім двох компонентів, твердої дисперсної фази і рідкого дисперсного середовища, завжди присутній і третій компонент – електроліт, розчинений у воді.

Поверхня твердих часток адсорбує іони наявного електроліту, утворюючи навколо твердого ядра нейтральний іоногенний комплекс, тобто подвійний електричний шар, що складається з внутрішньої оболонки іонів одного знаку у вигляді моношару і зовнішньої оболонки у вигляді дифузно розподілених протиіонів (протиіонний шар). Разом з ядром подвійний електричний шар складає міцелу (рис. 1).



1– тверда частинка (ядро); 2 – іонний шар; 3 – адсорбційний шар; 4 – протиіонний шар; 5 – дифузний шар; 6 – іоногенний комплекс (подвійний електричний шар); 7 – частинка; 8 – міцела

Рисунок 1 - Схематичне зображення міцели

Зрозуміло, що іони, які входять в протиіонний шар, по різному утримуються поверхнею. Іони, що знаходяться поблизу поверхні, утримуються сильніше, ніж іони, що розміщені на периферії. Під впливом дифузії периферійні іони переміщуються, виходячи за межі протиіонного шару і замінюються іншими, подібними їм, таким чином, протиіонний шар можна розглядати як, такий, що складається з двох шарів: слабо зв'язаних, або, як

іноді їх називають, вільних іонів, котри утворюють дифузний шар, і міцно зв'язаних іонів. Міцно зв'язані іони разом з моношаром адсорбованих іонів протилежного знаку утворюють адсорбційний шар.

Ядро і адсорбційний шар складають частинку. Міцела, що складається з частинки і дифузного шару, в цілому нейтральна. Частинка, що складається з твердого ядра і адсорбційного шару, має заряд. Знак заряду визначається тими іонами, які безпосередньо адсорбовані на поверхні ядра і складають перший моношар.

Для аналізу взаємодії сольових розчинів з мінеральними частинками ґрунту розглянемо спочатку самий сольовий розчин. При розчиненні солей у воді, середовище не залишається пасивним до молекул до іонів розчинених солей. Дипольні молекули води, орієнтуючись в силовому полі молекули або іона розчиненої солі, утворюють навколо ущільнений гідратаційний шар (гідратаційну оболонку).

Мірою ступеня гідратації іонів може служити різниця між електростатичними енергіями полів іонів у вакуумі і в водному середовищі.

Число молекул води, що складають гідратаційну оболонку, в окремих іонів зазвичай невелика. Але об'єм гідратаційного іона у порівнянні з негідратаційним різко зростає. Хоча число молекул, що входять в гідратаційний шар порівняно невелике, об'єм гідратаційного іона іноді в десятки разів більший від негідратаційного. Це викликано нерівномірною щільністю розміщення молекул води в об'ємі гідратаційної оболонки. Висока щільність перших шарів поступово дифузно понижується до периферії (такі шари носять назву дифузних).

При збільшенні концентрації сольового розчину гідратація понижується.

Із зменшенням кількості молекул гідратаційної води об'єм гідратаційного іона зменшується, оболонка стискається і при певних умовах може наступити дегідратація (руйнування гідратаційного шару).

Гідратація іонів проходить внаслідок екзотермічного теплового ефекту, величина якого відповідає енергії гідратації. При розчиненні кристалічних тіл енергія гідратації витрачається на руйнування кристалічної ґратки. Ендотермічні ефекти теплоти розчинення вказують на перевагу енергії

кристалічної ґратки над енергією гідратації, і недостатня енергія черпається з навколишнього середовища.

При розчиненні солей гідратаційні іони дифундують, розподіляючись по всьому об'єму розчинника. При зближенні іонів гідратна оболонка є захисником, що попереджує можливість їх з'єднання.

Здатність солей розчинятися у воді визначається співвідношенням енергій кристалічної ґратки і гідратації.

Гідратують, або, як кажуть у таких випадках, змочуються і тверді макроскопічні поверхні, які розділяють на гідрофільні і гідрофобні. Так, дуже гідрофільні глини, менше - порошки карбонатів і сульфатів лужноземельних металів. Кварцевий пісок, ще менше гідрофільний. Вугілля, сажа є гідрофобними поверхнями. Різкої межі між гідрофільними і гідрофобними поверхнями не існує.

Навколо твердої гідрофільної частинки, до яких відносяться тверді мінеральні частинки ґрунтів, вода утворює ущільнену оболонку. Підвищена щільність гідратаційної води, що сягає $2,0 \text{ г/см}^3$, викликає зміну її фізичних властивостей. Вода гідратаційних оболонок не бере участі в розчиненні. Якщо в сольовий розчин ввести гідрофільний порошок, наприклад, глину, то концентрація розчину дещо підвищиться. Частина загального об'єму води піде на утворення гідратаційних оболонок частинок глини, що викличе зменшення об'єму розчинюючої води.

Залежно від ступеня гідрофільності поверхня утримує різну кількість гідратаційної або, як її називають, зв'язаної води. Вміст зв'язаної води у глинах сягає 25%.

Виходячи з вище сказаного, можна було б допустити, що в дисперсних системах, частинки котрі володіють гідрофільною поверхнею і гідратаційними оболонками самі по собі, подібні гідратаційним оболонкам молекул і іонів, повинні бути досить стабільними. Однак, дослідні дані не підтверджують цього. Так, наприклад, золі високодисперсних глин є агрегатно малостійкими.

Видно, що існування одних захисних гідратаційних шарів у частин золя, є недостатньою для агрегатної стійкості всієї системи.

Поверхнева енергія дисперсної системи може бути записана у вигляді

$$A = G \cdot S, \quad (1)$$

де G – поверхневий натяг; S – загальна поверхня.

Поверхнева енергія A , як вільна енергія намагається бути мінімальною. Це може бути досягнуто перш за все зменшенням загальної поверхні S . В фізичному розумінні це відбувається в укрупненні частин і коагуляції всієї системи в цілому. Але можна припинити коагуляцію шляхом пониження величини G , витрачаючи поверхневу енергію на роботу адсорбції. Це досягається введенням речовини, що здатна адсорбуватися на поверхні частинки.

У зв'язку з цим необхідно, щоб гідратація в гетерогенних системах проходила разом з адсорбцією, що пов'язана з присутністю третього компонента. Присутність третього компонента у вигляді електроліту, яким є сольовий розчин, має вирішальне значення для агрегатної стійкості золів і суспензій.

Іони сольового розчину відіграють подвійну роль. По-перше, адсорбуючись на поверхні мінеральної частинки, вони понижують поверхневу енергію системи, по-друге, утворюють гідратаційний шар. Однак, залежно від природи і характеру золя, кількість і концентрація присутнього сольового розчину чітко обмежена. Незначний надлишок його коагулює золь. При цьому коагуляція викликає іон, що заряджений протилежно до заряду частинки.

Іонну оболонку міцели можна розглядати з позиції теорії сильних електролітів. Згідно з цією теорією в розчині кожний іон оточений іонною атмосферою, радіус якої залежить від іонної сили розчину, яка рівна сумі концентрацій всіх іонів, помноженої на квадрат їх валентності. Із збільшенням іонної сили, іонна оболонка стискається і радіус її зменшується. Якщо віднести ці уявлення до міцели гідрозоля, то надлишок електроліту в золі також викличе стиснення дифузного шару.

Однак, не потрібно думати, що причиною коагуляції є зменшення електрокінетичного потенціалу і пов'язане з цим послаблення електростатичних сил відштовхування. Це стиснення електрокінетичного потенціалу вказує тільки на те, що в структурі подвійного електричного шару проходить переміщення іонів. Коагуляція, злипання твердих частин, зазвичай

наступає при деякому критичному значенні дзета-потенціалу, у більшості випадків не рівному нулю. При стисненні дифузного шару до розмірів адсорбційного, електрокінетичний потенціал стає рівним нулю. Наступає так названий ізоелектричний стан.

Згідно теорії коагуляції для дисперсних і колоїдних систем, коагуляція проходить при зближенні колоїдних частинок на відстані, при якій енергія їх взаємного протягування стає більшою за енергію броунівського руху, що віддаляє частинки одна від одної. Цьому зближенню перешкоджають дифузні шари. Ці шари при наявності електролітів стискаються, і з'являється можливість зближення частинок на необхідну відстань, при якій настає коагуляція.

Фільтрація сольових розчинів у ґрунтових масивах, як показують лабораторні експерименти [1, 2], супроводжується процесами взаємодії між рідкими фазами (розчинами) і твердою фазою (мінеральними частинками). До таких процесів відносяться молекулярна дифузія, гідравлічна дисперсія, адсорбція, іонний обмін, розчинення і кристалізація, хімічні реакції тощо. Дані процеси приводять до зміни складу і концентрації сольових розчинів і таким чином впливають на швидкість фільтрації та області проникнення їх в ґрунтовому масиві.

Молекулярна дифузія обумовлює перенос речовини під впливом різниці її концентрації. Цей процес пов'язаний з тепловим рухом молекул, іонів, частинок і приводить до вирівнювань концентрацій. Стосовно взаємодії сольових розчинів з ґрунтовими природними водами наявність молекулярної дифузії полягає в тому, що сольові розчини певної концентрації можуть проникати в ґрунтові води навіть у випадку, коли рух води і сольових розчинів не відбувається.

У ґрунтових масивах, що являють собою неоднорідне пористе середовище, дифузний процес ускладнюється і характеризується деяким ефективним коефіцієнтом молекулярної дифузії, що залежить від величини пористості і внутрішньої структури ґрунтових масивів. Крім того, на швидкість молекулярної дифузії впливає вологість ґрунту і електричний заряд іонів, які

дифундують. Однак, в цілому швидкість молекулярно-дифузного переносу в ґрунтових масивах дуже мала.

Значно більшу роль в переміщенні сольових розчинів в ґрунтових масивах відіграє процес гідравлічної дисперсії. Гідравлічна дисперсія, що називається також конвективною або фільтраційною дифузією, приводить поряд з молекулярною дифузією, до змішування витискаючої і витисненої рідини на межі між ними. Характерним параметром цього процесу є коефіцієнт конвективної (фільтраційної) дисперсії.

У природних умовах гідравлічна дисперсія виникає не тільки флуктуацією локальних швидкостей, але і фільтраційною неоднорідністю ґрунтових масивів. У зв'язку з цим коефіцієнт конвективної дифузії часто можна розглядати в якості параметра, що сумарно оцінює явище розсіювання й диференціації фільтраційного потоку сольових розчинів у ґрунтових масивах.

Якщо розглядати глибше явище гідравлічної дисперсії, то необхідно відмітити, що вона визначається також особливостями внутрішньої структури ґрунтових масивів і умовами руху в них рідини.

Зміна в структурі і геометричних особливостях мінеральних частинок ґрунту має випадковий характер. В якості випадкової величини, що характеризує структуру порового простору й умови руху рідини в ґрунтових масивах, приймають так звану локальну швидкість руху рідини. При цьому приймається, що фільтраційний потік в цілому має деяку середню швидкість, що визначається, наприклад, за законом Дарсі, але в той же час окремі молекули рідини можуть мати випадкові відхилення і блукання, пов'язані з нерівномірним розподілом, різною геометричною формою та розміром пор у ґрунтовому масиві. Внаслідок відмінності швидкостей проходить гідравлічна дисперсія (розсіювання) частинок рідини на шляху фільтрації. Особливо це помітно на межі між двома різнорідними рідинами.

Давно відомий той факт, що дрібнодисперсні речовини з великою площею поверхні часток володіють здатністю поглинати або затримувати інші речовини, що проходять через них і знаходяться в іншому агрегатному стані. На основі експериментальних досліджень встановлено, що чим дрібніші частки поглинаючої речовини, чим більша її питома поверхня, тим чіткіше

проявляються властивості поглинання [3]. Звідси можна зробити висновок, що процес поглинання тісно пов'язаний з площею поверхні розділу між двома фазами.

Явище поглинання, в якому поглинаюча речовина розподіляється в тонкому поверхневому шарі на межі розподілу двох фаз, називається адсорбцією. Явища адсорбції показують зміни, які проходять на поверхні розділу двох фаз або точніше в тонких поверхневих шарах, що прилягають до поверхні розділу цих фаз.

В теперішній час розрізняють три види адсорбції: адсорбцію іонів, що визначають потенціал; адсорбцію індиферентних електролітів; обмінну адсорбцію іонів у дифузному шарі.

Прикладом адсорбції іонів може бути адсорбція іонів Ag або J з розчинами $AgNO_3$ або KJ . Ймовірно, що цей вид адсорбції має місце в утворенні іонних груп у міцелах колоїдів.

При другому виді адсорбції, адсорбуються індиферентні іони, що не приймають участь у створенні подвійного електричного шару й різниці потенціалів. На відміну від першого виду адсорбції, тут адсорбуються два іони електроліту, які залишаються в межах рідкої фази і не включаються в склад кристалічної ґратки твердої фази.

Перших два види адсорбції ще називають фізичною адсорбцією або фізичним поглинанням.

Третій вид адсорбції відрізняється від перших двох тим, що поглинання поверхнею розділу одних іонів проходить шляхом звільнення і виділення у розчин еквівалентної кількості інших іонів того ж знаку. Таким чином тут ми маємо, по суті, не поглинання в чистому вигляді, а заміну одних іонів іншими.

Суть фізичного поглинання на поверхні розділу „тверде тіло – розчин” полягає в тому, що концентрація сольового розчину на межі дотику з твердим тілом відрізняється від загальної концентрації розчину. Таким чином, якщо виміряти концентрацію будь-якого розчину, що насичує ґрунт, то можна встановити, що концентрація розчину в шарі, який знаходиться безпосередньо біля мінеральної частинки, відрізняється від концентрації розчину в проміжках між частинками.

При цьому може бути два випадки. В першому випадку, концентрація розчину поблизу поверхні твердої частинки більша, ніж у залишковій масі між частинками. В даному випадку розчинена речовина ніби притягується твердою частинкою із залишкової маси рідини. Цей випадок називають позитивною адсорбцією.

У другому випадку спостерігаємо зворотні співвідношення концентрацій розчиненої речовини, тобто концентрація розчиненої речовини в поверхневому шарі навколо твердої мінеральної частинки менша, ніж концентрація цієї ж речовини в залишковій масі між твердими частинками. В даному випадку адсорбцію називають негативною. При цьому слід зауважити, що усі розчинені у воді речовини по відношенню до їх адсорбційної здатності розділяють на дві основні групи. Перша група речовин при розчиненні їх у воді, завжди адсорбується позитивно. Це означає, що в поверхневому шарі рідини завжди є деякий надлишок речовини у порівнянні із залишковою її масою. Речовини другої групи у водних розчинах завжди адсорбуються негативно.

Таким чином перша група речовин ніби притягується до поверхні розділу двох фаз, а друга ніби відштовхується цією поверхнею у внутрішній бік рідини.

Дослідами встановлено [4], що поділ речовин на дві вищевказані групи пов'язано з їх впливом на величину поверхневого натягу води. Речовини першої групи, що адсорбуються позитивно, зменшують поверхневий натяг води, вони називаються поверхнево-активними. До них відносяться численні органічні сполуки, органічні кислоти й основи.

На відміну від фізичної адсорбції, обмінна адсорбція (фізико-хімічне поглинання) має характер хімічної реакції обміну. Якщо з розчину в процесі обмінної адсорбції зникає деяка кількість іонів, адсорбуючись поверхнею розділу, то точно така ж кількість однойменних іонів, що звільнились поверхнею розділу, з'явиться в розчині. Наприклад, при дії на наважку глинистого ґрунту розчином хлористого калію зникає з розчину деяка кількість іонів Ca^{2+} . Дослідивши розчин, легко встановити, що при обмінній адсорбції розчину з'явиться також кількість іншого катіона, наприклад Na^+ .

Бувають випадки, коли кількість катіонів, що з'явилась в розчині менша тієї кількості, яка зникає з розчину в процесі обмінної адсорбції. В такому

випадку можна встановити зниження pH розчину, що вказує на збільшення в ньому концентрації іонів водню. При цьому, якщо до кількості металевих катіонів, які з'явилися, додати кількість іонів водню, що вказують на зміну pH розчину, то можна впевнитись, що і тут реакція проходить в еквівалентній кількості. Тільки замість металевих катіонів частина адсорбованих поверхнею розділу катіонів замінилась іонами водню. В результаті чого розчин став більш кислим.

На основі аналізу експериментальних даних [4] можна встановити основні закономірності, що спостерігаються при явищах фізико-хімічного поглинання катіонів. Їх можна виділити наступним чином:

1) обмін і концентрація розчину. Якщо змінювати концентрацію розчину будь-якої солі, наприклад $NaCl$, що фільтрується через одну і ту ж пробу ґрунту, то можна легко помітити, що кількість нових катіонів, які з'явилися у фільтраті, залежить від концентрації розчину $NaCl$;

2) обмін і об'єм діючого розчину. Кількість витиснених із ґрунту катіонів при одній і тій же концентрації розчину залежить від відношення проби ґрунту до об'єму взятого розчину;

3) обмін і тривалість контакту частинок ґрунту з розчином. Досліди показують, що обмін катіонів здійснюється дуже швидко. Достатньо однієї хвилини дотику мінеральної частинки з розчином, щоб реакція закінчилася й настав стан рівноваги. Така швидкість реакції підтверджує, що при обмінній адсорбції ми маємо особливий вид хімічної реакції, яка протікає між поверхнею твердих частинок і розчину. У зв'язку з цим обмінну адсорбцію, ще називають фізико-хімічним поглинанням;

4) обмін і кратність обробки твердих частинок ґрунту розчином. Досліди показують, що навіть при дуже високих концентраціях електроліту розчину частина іонів продовжує залишатись у дифузному шарі і повна заміна їх новими досягається лише при багаторазових обробках частинок ґрунту новими порціями розчину. Це вказує на те, що обмінна адсорбція має характер зворотньої реакції, і тільки при дії на одну і ту ж пробу ґрунту новими порціями розчину, може досягти повної заміни іонів дифузного шару іонами електролітами.

В дослідженнях, що були виконані в [4] звернуто увагу на те, що розчини, які містять електроліти з різними катіонами, витісняють із ґрунту різну кількість катіонів. При цьому було встановлено, що в природних умовах у глинистих ґрунтах міститься, в обмінному стані, як правило 5 наступних катіонів: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , і H^+ . Ці п'ять найбільш розповсюджених поглинальних катіонів можуть міститися в ґрунтах у різних кількостях по відношенню один до одного. Деякі з них можуть бути навіть відсутні, наприклад, водень у насичених ґрунтах. В невеликій кількості може бути присутній калій. В залежності від наявності найбільшої кількості катіонів серед насичених глин розрізняють глини натрієві, кальцієві й магнієві.

Від складу поглинальних катіонів у значній мірі залежить фізичний стан тонкодисперсної частини ґрунтів. При цьому, чим більша ємність поглинання, тим більший вплив складу іонів дифузного шару на властивості глинистих ґрунтів.

Глинисті ґрунти, що насичені натрієм, дуже сильно набухають у воді, сильно стискаються під впливом зовнішнього навантаження, володіють дуже високою зв'язністю в сухому стані і незначною водопроникністю. Їх тонкодисперсна частинка нестійка і легко руйнується водою, що фільтрується у ґрунті. Розчинні речовини, що утворюються при цьому, виносяться разом із водою. За своїми фізико-механічними властивостями натрієві глинисті ґрунти близькі до солонців.

Глинисті ґрунти, що насичені кальцієм, слабо набухають у воді під навантаженням стискаються значно менше, ніж натрієві, володіють невеликою зв'язністю в сухому стані і високою водопроникністю. Тонкодисперсна частинка до дії фільтруючої води стійка.

Глинисті ґрунти, що містять в складі поглинаючих катіонів водень, займають середнє місце між глинистими ґрунтами натрієвими й кальцієвими.

Штучно замінюючи склад поглинаючих основ, можна покращити або погіршити фізико-механічні властивості ґрунту.

Обмінна здатність, як показують досліди [4], також залежить від ступеня подрібнення мінеральних частинок, що входять у склад ґрунту. Максимальну здатність до обміну іонів показують частинки колоїдного розміру. Зі

збільшенням розмірів частинок поглинальна здатність у більшості випадків зменшується і у частинок крупніших 0,01 – 0,005 мм її встановити не вдається. З цього можна зробити висновок, що величина поверхні, яка пов'язана зі ступенем дисперсності частин, є одним з основних факторів, що визначають обмінну здатність частинок. Однак, у наукових дослідженнях є факти, які показують, що залежність обмінної здатності від ступеня дисперсності мінеральних частинок не є простим процесом. Так, в деяких випадках, значну обмінну здатність показують крупні частинки з розмірами 0,01 – 0,1 мм і навіть крупніші. Це вказує на те, що ступінь дисперсності хоча і є основним, але не єдиним фактором, що визначає обмінну здатність ґрунтів. Іншим фактором, як показали дослідження [4], є хіміко-мінералогічний склад частинок. Відомо, що паралельно зі зменшенням розмірів мінеральних частинок змінюється і їх мінералогічний склад. Це змушує зробити припущення, що на значне збільшення обмінної здатності із збільшенням ступеня дисперсності може впливати не тільки обмінна поверхня, але і зміна складу мінерального комплексу. Звідси виникає питання про необхідність вивчення впливу різних мінералів на обмінну адсорбцію.

Висновок. На основі досліджень встановлено, що основними носіями обмінних властивостей глинистих ґрунтів є вторинні глинисті мінерали, що утворилися в процесі хімічного вивітрення. Серед них, як показали досліді [1, 2, 3, 4, 5], різні мінерали володіють різною здатністю до обміну. Так, наприклад, у каолініту обмінна здатність проявляється в дуже невеликій мірі і поглинальна ємність невисока. У монтморилонітах здатність до обміну проявляється дуже різко і поглинальна ємність дуже висока.

Література

1. Власюк А. П., Кузло М. Т. Експериментальні дослідження деяких параметрів фільтрації сольових розчинів в піщаних ґрунтах // В кн.: Меліорація і водне господарство. Міжвідомчий тематичний науковий збірник. Вип. 37. – К.: 200. – С43-46.
2. Кузло М. Т., Філатова І. А. Моделювання руху сольових розчинів у ґрунтах // В зб.: Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. – Рівне, 2005. Вип. 12. – С.361-366.
3. Приклонский В. А., Ґрунтоведение, 3 изд., ч. 1. М., 1955. – 175 с.
4. Гедройц К. К. Учение о поглотительной способности почв. – М. - Л.: Изд-во сельхозгиз, 1932. – 243 с.
5. Ґрунтоведение / Под ред.. Е. М. Сергеева. М., Изд-во МГУ, 3-е изд. 1971. – 595 с.