

Сканирующая калориметрия фазовых переходов поровых растворов NaCl и CaCl₂ в грунтах при отрицательных температурах

Е.Г. Старостин*, Е.Е. Петров**, О.И. Лаптева***, Н.И. Таппырова*

*Институт физико-технических проблем Севера СО РАН, г. Якутск

**Институт математики и информатики Северо-Восточного федерального университета, г. Якутск

***Физико-технический институт Северо-Восточного федерального университета, г. Якутск

При отрицательных температурах фазовый состав поровой воды определяет весь спектр свойств горных пород и строительных материалов, играет доминирующую роль в происходящих в них физико-химических и механических процессах. Представлены результаты исследования фазовых переходов поровых растворов в различных видах грунтов в широком интервале отрицательной температуры. Исследования фазовых переходов поровых растворов NaCl, CaCl₂ в песке, суглинке и глине проведены на дифференциальном сканирующем калориметре DSC L63. Концентрация растворов NaCl и CaCl₂ варьировалась в интервале от 5 до 20 %. Образцы охлаждались от комнатной температуры до начальной температуры –100°C со скоростью 5 °C/мин. После выстойки при начальной температуре в течение 30 мин образцы нагревали до 10 °C со скоростью 2 °C/мин. Исследования подтверждают сложный характер влияния твердого скелета горных пород на условия фазового равновесия порового раствора и показывают необходимость подробных исследований фазового состава засоленных грунтов в каждом конкретном случае. Показано, что под воздействием твердого скелета горных пород и растворенных веществ происходит сдвиг эвтектических температур, который зависит от дисперсности твердого скелета и концентрации порового раствора.

Ключевые слова: дифференциальный сканирующий калориметр, фазовый состав, фазовые переходы, криолитозона, эндотермический эффект, незамерзшая вода, поровый раствор, эвтектика, дисперсная среда, высокодисперсный грунт.

Research of Phase Transitions Pore Solutions of NaCl and CaCl₂ on a Differential Scanning Calorimeter DSC

E.G. Starostin*, E.E. Petrov**, O.I. Lapteva***, N.I. Tappyrova*

* Institute of Physical and Technical Problems of the North SB RAS, Yakutsk

**Institute of Mathematics and Informatics North-Eastern Federal University, Yakutsk

***Physics and Technology Institute North-Eastern Federal University, Yakutsk

At negative Celsius temperatures the phase composition of pore water determines the whole spectrum of rocks' and construction materials' properties. It has a dominant role in the physical, chemical and mechanical processes which take place in them. The paper presents some results of the phase transitions study of pore solutions in a variety of soils over a wide range of negative temperatures. The studies of NaCl, CaCl₂ pore solutions phase transitions in sand, loam and clay were carried out using a differential scanning calorimeter DSC L63. The concentration of NaCl and CaCl₂ solutions varied from 5 to 20%. The samples were cooled down from a room temperature to an initial temperature of -100°C at the rate of 5 °C/min. After being kept at an initial temperature for 30 min, the samples were heated to 10°C at the rate of 2°C/min. The studies confirm the complex nature of the influence of rock's hard skeleton onto the phase equilibrium conditions of the pore solution, and show the need for detailed studies of the saline soils phase composition in each particular

*СТАРОСТИН Егор Гаврильевич – д.т.н., директор, e.g.starostin@iptpn.ysn.ru; **ПЕТРОВ Егор Егорович – д.т.н., проф., тел. (4112)49-69-65; ***ЛАПТЕВА Ольга Ивановна – ст. преподаватель, аспирант, laptevaio06@mail.ru; *ТАППЫРОВА Надежда Ивановна – вед. инженер, nadejda.tappyrova@yandex.ru.

case. It is shown that rock's hard skeleton and solutes are the factors influencing the shift of the eutectic temperatures, which depends on the dispersion of the hard skeleton and pore solution concentration.

Key words: differential scanning calorimeter, phase composition, phase transitions, permafrost, endothermic effect, unfrozen water, pore solution, eutectic, dispersion medium, finely ground.

Введение

При отрицательных температурах фазовый состав поровой воды определяет весь спектр свойств таких дисперсных сред, как горные породы и строительные материалы, и играет доминирующую роль в физико-химических и механических процессах, происходящих в них [1]. Поэтому строительство и эксплуатация инженерных сооружений в криолитозоне, обеспечение их устойчивости каким-то образом все равно увязываются со знанием закономерностей формирования фазового состава поровой воды. Фазовый состав поровой воды формируется в результате совместного действия многих факторов, одним из которых является наличие в поровой воде растворенных веществ. Как естественное, так и интенсивно прогрессирующее техногенное засоление грунтов широко распространено в криолитозоне. Ввиду всего этого, исследования фазового состава поровой влаги засоленных дисперсных сред имеют актуальность, как в научно-теоретическом, так и практическом направлении.

Фазовый состав многокомпонентной системы, которыми являются горные породы и строительные материалы, содержащие в порах растворы, описывается диаграммой фазовых равновесий. Построение диаграмм фазового равновесия является сложным и трудоемким процессом, включающим как подробные экспериментальные исследования, так и расчетные методы определения фазовых диаграмм, по данным о свойствах подсистем с меньшим числом компонентов. Хотя исследований свойств поровой воды в грунтах достаточно много [2, 3], но закономерности формирования ее фазового состава при отрицательных температурах с учетом всех факторов изучены весьма слабо.

Известно, что свойства многокомпонентных систем, таких как растворы и сплавы, не удовлетворяют принципу суперпозиции, т.е. не могут быть выведены простым суммированием свойств двойных систем. В горных породах и строительных материалах поровый раствор находится под воздействием и их твердого скелета, что должно отразиться на его фазовом составе при отрицательных температурах.

В работе делается оценка влияния результирующего воздействия твердого скелета горных пород и растворенных веществ на фазовое состояние порового раствора.

Материалы и методы исследования

Нами исследованы фазовые переходы поровых растворов в различных видах грунтов в широком интервале температуры. В исследованиях использован дифференциальный сканирующий калориметр DSC L63. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии широко используется для исследования и описания веществ, смесей и материалов, в частности, при изучении замерзания – оттаивания связанной воды в различных материалах [4 – 6].

Охлаждение жидким азотом, применяемое в калориметре, позволяет проводить измерения в диапазоне от $-150...700^{\circ}\text{C}$, что перекрывает необходимый для исследований замерзания – оттаивания воды в горных породах и строительных материалах интервал температуры. Результаты измерения представляются в виде кривых ДСК, на которых фиксируются тепловые эффекты фазовых переходов. В принципе ДСК позволяет количественно оценить тепловые эффекты. Затруднения вызывает получение градуировочной кривой в интервале температуры, в которой проводятся наши исследования, а именно, от -100 до 0°C . Поэтому в данной статье анализируются в основном только температурные данные кривых ДСК.

Исследованы образцы песка, покровского суглинка и глины. Образцы сухого грунта увлажнялись заранее приготовленными растворами NaCl и CaCl_2 необходимой концентрации. Влажность образцов песка и суглинка $20 \pm 2\%$, глины – $25 \pm 2\%$. Концентрация растворов NaCl и CaCl_2 варьировалась в интервале от 5 до 20 %. Образцы с раствором NaCl охлаждали до начальной температуры -60°C , с CaCl_2 – до -140°C .

Образцы охлаждались от комнатной температуры до начальной температуры -100°C со скоростью $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. После выстойки при начальной температуре в течение 30 мин образцы нагревали до 10°C со скоростью $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны кривые ДСК поровых растворов NaCl в песке, суглинке и глине. Для сравнения приведена кривая ДСК объемного раствора NaCl. В песке влияние твердого скелета на раствор является незначительным и для порового раствора в этом случае можно говорить о температуре эвтектики, при которой про-

исходит осаждение кристаллогидрата соли. В подтверждение этого эндотермические пики этого явления одинаковы в песке и объемном растворе, как по форме, так и по температуре. В этом смысле можно говорить о температуре эвтектики порового раствора в песке.

В отличие от этого в высокодисперсных грунтах (в нашем случае суглинке и глине) выпадение соли происходит не при какой-то определенной температуре. В данном случае систему, состоящую из твердого скелета и порового раствора, можно рассматривать как трехкомпонентную и использовать для ее описания теорию фазового равновесия многокомпонентных систем. В интервале между температурой начала замерзания и температурой начала осаждения соли система двухвариантна. Это означает, что для каждого значения засоленности будет своя температурная кривая незамерзшей воды.

При определенной температуре ниже температуры эвтектики объемного раствора, при продолжающейся кристаллизации воды начинается осаждение NaCl. Притом температура начала осаждения ниже температуры эвтектики объемного раствора и зависит от засоления. При дальнейшем понижении температуры постепенно происходит совместная кристаллизация воды и NaCl. В этом диапазоне температуры система одновариантна, т.е. при постоянном давлении каждой температуре соответствует единственный состав системы. Это означает, что температурная кривая незамерзшей воды не зависит от засоленности.

Приведенные в работе [7] температурные кривые незамерзшей воды в засоленных NaCl глинах как будто противоречат этому. При разной степени начальной концентрации порового раствора, что означает разную степень засоления, ниже температуры начала осаждения NaCl температурные кривые незамерзшей воды при разной засоленности не совпадают. Причинами этого могут быть адсорбция из раствора на поверхности твердых частиц, капиллярные явления. Также следует учесть, что в данном диапазоне температуры при расчете теплового баланса должны быть учтены тепловые эффекты не только замерзания (оттаивания) воды, но и осаждения (растворения) NaCl.

Видно, что повышение дисперсности грунта вызывает большее смещение температуры начала осаждения соли из порового раствора. Эндотермический эффект фазового перехода в суглинке и глине начинает проявляться при температуре ниже -30°C и с повышением температуры нарастает постепенно (рис. 1).

Подобная картина наблюдается и в поровом растворе CaCl₂ (рис. 2), т.е. повышение дис-

персности грунта вызывает смещение и размывание пика, определяемого осаждением CaCl₂, на кривой ДСК. В этом интервале температуры происходит совместная кристаллизация воды и CaCl₂.

На рис. 3 приведены кривые ДСК порового раствора CaCl₂ в песке, суглинке и глине при $C = 5\%$. В случае порового раствора CaCl₂ с концентрацией 5% в песке наблюдаются два пика. Первый пик при более высокой температуре соответствует кристаллизации воды, которая происходит в спектре температуры. Второй пик связан с эвтектическим фазовым переходом порового раствора. Ниже этой температуры в песке практически весь поровый раствор находится в кристаллическом состоянии.

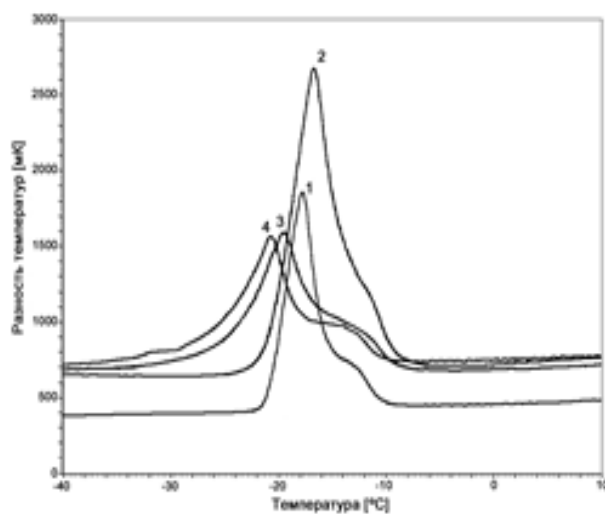


Рис. 1. Кривые ДСК порового раствора NaCl в зависимости от вида грунта. Концентрация раствора $C = 15\%$: 1 – объемный раствор; 2 – песок; 3 – суглинок; 4 – глина

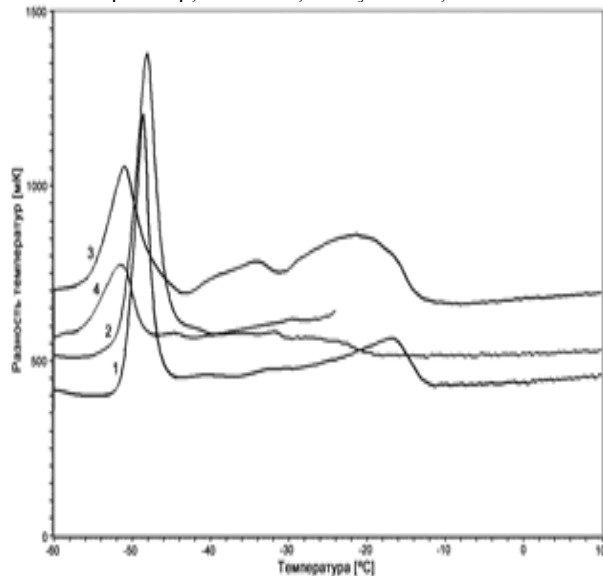


Рис. 2. Кривые ДСК порового раствора CaCl₂ в зависимости от вида грунта. Концентрация раствора $C = 20\%$: 1 – объемный раствор; 2 – песок; 3 – суглинок; 4 – глина

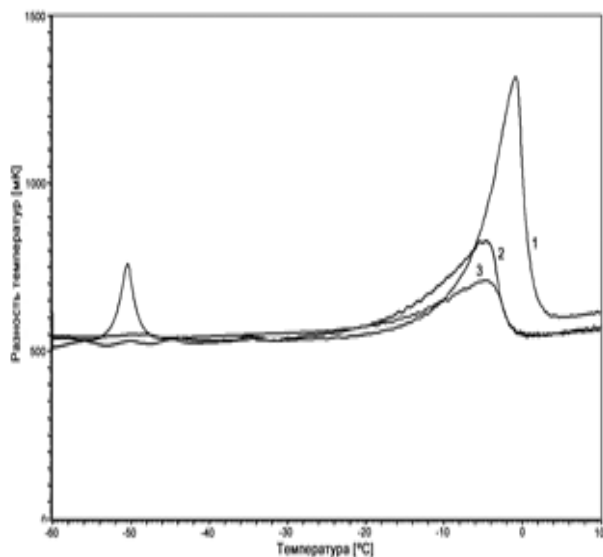


Рис. 3. Кривые ДСК порового раствора CaCl_2 в песке, суглинке и глине.
Концентрация раствора $C = 5\%$: 1 – песок; 2 – суглинок; 3 – глина

При малых концентрациях порового раствора CaCl_2 повышение дисперсности грунта приводит к исчезновению на кривой ДСК пика, характеризующего осаждение CaCl_2 . Это означает, что на поверхности ликвидуса в пространственной диаграмме состояния тройной системы при уменьшении концентрации CaCl_2 исчезает линия вторичного выделения (кристаллизации CaCl_2). Это выражается на кривой ДСК исчезновением пика около -50°C в случае суглинка и глины (рис. 3). Этот пик на кривой ДСК отсутствует и при концентрации порового раствора 10% . Повышение концентрации до 15% вызывает его появление.

Фазовые переходы многокомпонентных поровых растворов исследованы при комбинированном засолении грунтов обоими солями NaCl и CaCl_2 (рис. 4). Как было сказано выше, в песке поровый раствор можно считать находящимся вне действия твердого скелета. В соответствии с этим, на кривой ДСК при комбинированном засолении песка солями NaCl и CaCl_2 наблюдаются два четких пика. Первый пик характеризует начало кристаллизации воды и NaCl . Пики, определяемые началом кристаллизации воды и NaCl , накладываются друг на друга. При дальнейшем понижении температуры происходит постепенное одновременное затвердевание воды и NaCl . Этому соответствует пологий спуск с пика при понижении температуры в этом интервале.

Второй пик означает тройную эвтектику трехкомпонентного водного раствора NaCl и CaCl_2 , при которой происходит затвердевание

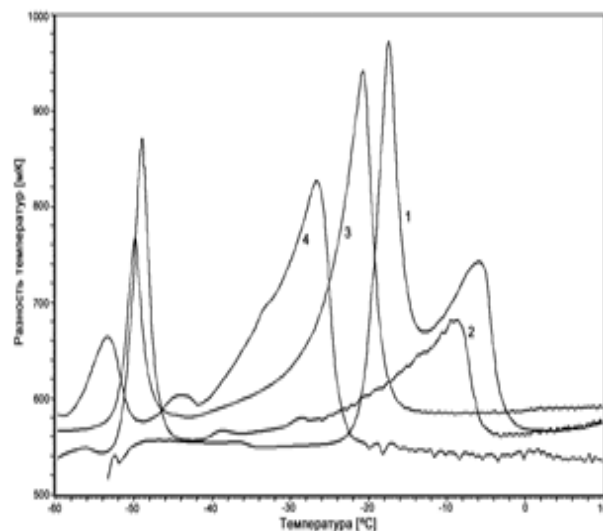


Рис. 4. Кривые ДСК оттаивания порового раствора при комбинированном засолении песка и глины.

Концентрации раствора: $C(\text{NaCl}) = 10\%$; $C(\text{CaCl}_2) = 15\%$: 1 – песок + раствор NaCl ; 2 – песок + раствор CaCl_2 ; 3 – песок + раствор NaCl и CaCl_2 ; 4 – глина + раствор NaCl

оставшегося раствора без изменения состава. Резкий пик показывает наличие эвтектического фазового перехода. Как и следует ожидать, температура тройной эвтектики несколько ниже температуры эвтектики бинарного раствора CaCl_2 . В области температуры ниже тройной эвтектики вся вода практически находится в замёрзшем состоянии.

В глине, в которой взаимодействие порового раствора с твердыми частицами скелета является сильным, картина несколько меняется (рис. 4). В данном случае пики, определяемые началом кристаллизации воды и NaCl , также накладываются друг на друга. Оба пика сдвигаются в сторону более низких температур и становятся более пологими. Все это объясняется влиянием твердого скелета грунтов на фазовое состояние порового раствора.

Результаты исследований могут быть полезны для построения диаграмм фазовых равновесий поровых растворов в грунтах, особенно тем, что кривые ДСК позволяют выявить так называемые замечательные точки и линии [8]. Эти точки и линии, представляющие те или иные особенности фазовых диаграмм (например, максимумы, минимумы, эвтектические и сингулярные точки), чрезвычайно важны для их построения.

Заключение

Исследования подтверждают сложный характер влияния твердого скелета горных пород на условия фазового равновесия порового раствора и показывают необходимость подробных иссле-

дований фазового состава засоленных грунтов в каждом конкретном случае. Использование простых грубых приближений при описании фазового состояния поровых растворов может приводить к ощутимым непрогнозируемым ошибкам.

Под результирующим воздействием твердого скелета горных пород и растворенных веществ происходит сдвиг эвтектических температур, который зависит от дисперсности твердого скелета и концентрации порового раствора. Поэтому только в результате построения диаграмм состояния, которые учитывают данную зависимость, можно подробно описать фазовый состав порового раствора в высокодисперсных грунтах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-05-00328).

Литература

1. Еришов Э.Д., Акимов Ю.П., Чеверев В.Г. и др. Фазовый состав влаги в мерзлых породах. – М.: Изд-во МГУ, 1979. – 190 с.
2. Старостин Е.Г., Лебедев М.П. Свойства свя-

занной воды в дисперсных породах. Часть I. Вязкость, диэлектрическая проницаемость, плотность, поверхностное натяжение // Криосфера Земли. – 2014. – № 3. – С. 46–54.

3. Старостин Е.Г., Лебедев М.П. Свойства связанной воды в дисперсных породах. Часть II. Теплота кристаллизации // Криосфера Земли. – 2014. – № 4. – С. 39–46.

4. A DSC study of thermal transitions of apple systems at several water contents // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2000. – Vol. 61. – P. 351–362.

5. Lee K.Y., Ha W.S. DSC studies on bound water in silk fibroin/S-carboxymethyl keratine blend films // Polymer. – 1999. – Vol. 40. – P. 4131–4134.

6. Liesebach J., Lim M., Rades T. Determination of unfrozen matrix concentrations at low temperatures using stepwise DSC // Thermochimica Acta. – 2004. – Vol. 411. – P. 43–51.

7. Степанов А.В. Влияние растворенных солей на теплофизические свойства глинистого грунта // Разработка методов тепловой защиты для инженерных сооружений на Крайнем Севере. – Якутск: изд. ЯГУ, 1983. – С. 68–78.

8. Аносов В.Я., Озерова М.И., Филалов Ю.Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1976. – 504 с.

Поступила в редакцию 15.08.2015

УДК 622.24.051.624

Оптимизация процесса оттайки мерзлого грунта при бурении скважин

Н.Г. Тимофеев, Р.М. Скрыбин, Б.В. Яковлев

Северо-Восточный федеральный университет, г. Якутск

Рассматриваются предложения по совершенствованию конструкции породоразрушающего инструмента (долота) при бурении скважин в условиях многолетнемерзлых пород в районах Северо-Востока и арктической зоны страны с экстремальными природно-климатическими условиями и с мощной толщей многолетнемерзлых горных пород, где к выбору оптимальных способов и технологий разведки месторождений предъявляются особые требования. Месторождения зоны многолетней мерзлоты имеют существенные отличия от аналогов, расположенных в районах с умеренным климатом и положительной температурой пород. Специфика их обусловлена комплексным взаимодействием и влиянием горно-геологических, горнотехнических, мерзлотных и климатических факторов. В основе осложненных условий бурения скважин в многолетнемерзлых породах лежит температурный фактор, определяющий эффективность процесса разрушения и транспортировки мерзлых горных пород. В процессе разрушения мерзлой горной породы при контакте резцов с горным массивом в области рабочей поверхности резцов интенсифицируется тепловыделение. С целью минимизации выделяемого тепла путем аналитических исследований выявлены закономерность теплообразования на поверхности резцов и зависимость выделяемой теплоты на забое скважины от радиуса расположения резцов $T=f(r)$ породоразрушающего инструмента (долота) при резании мерзлой породы. На основании полученных данных предлагается усовершенствованный вариант породоразрушающего инструмента (долота), который обеспечивает эффективное разрушение забоя скважины и минимизирует выделения тепла.

ТИМОФЕЕВ Николай Гаврильевич – ст. преподаватель, yakutsk_09@mail.ru; СКРЯБИН Рево Миронович – к.т.н., проф., зав. каф., yakutsk_09@mail.ru; ЯКОВЛЕВ Борис Васильевич – д.ф.-м.н., проф., b-yakovlev@mail.ru