

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА НЕЗАМЕРЗШЕЙ ВОДЫ ПО КИНЕТИКЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Е.Г. Старостин

*Институт физико-технических проблем Севера СО РАН,
677891, Якутск, ул. Октябрьская, 1, Россия, e.g.starostin@iptn.ysn.ru*

Разработан новый метод исследования фазового состава поровой воды в мерзлых грунтах. Образец грунта охлаждают до достижения переохлаждения и последующей кристаллизации поровой воды. Фазовый состав воды определяют по тепловому эффекту кристаллизации воды. Приведены результаты экспериментального измерения температурной зависимости количества незамерзшей воды в суглинке предлагаемым методом.

Незамерзшая вода, фазовый переход, переохлаждение, температура замерзания

DETERMINATION OF THE AMOUNT OF UNFROZEN WATER, BASED ON THE CRYSTALLIZATION KINETICS

E.G. Starostin

*Institute of Physical and Technical Problems of the North SB RAS,
677891, Yakutsk, Oktyabrskaya str., 1, Russia, e.g.starostin@iptn.ysn.ru*

A new method for investigation of the water phase composition in frozen ground has been developed. The soil sample is cooled until supercooling and the following crystallization of the porous water. The unfrozen water content is calculated from crystallization heat balance. The results of experimental measuring of temperature dependence of the amount of unfrozen water in loam are presented.

Unfrozen water, phase transition, supercooling, freezing temperature

ВВЕДЕНИЕ

Фазовый состав поровой воды при отрицательных температурах определяет теплообменные, механические свойства грунтов, различные криогенные процессы, происходящие в них. Исследования фазового состава воды в грунтах необходимы как для практических потребностей инженерно-строительных изысканий и проектирования сооружений в криолитозоне, так и для научно-исследовательских целей.

Существует целый ряд методов измерения количества незамерзшей воды в грунтах [Ершов и др., 1979; Степанов, Тимофеев, 1994; Тимофеев, Старостин, 2003; Чеверев, 2004]. Зависимость фазового состава поровой воды от многих факторов, сложная кинетика фазового перехода воды в грунтах определяют отсутствие универсального метода, отвечающего всем потребностям производства и научных исследований. Такого единого метода, по-видимому, и не может быть. Поэтому разработка новых методов исследования фазового состава воды в грунтах имеет как научную, и так практическую целесообразность.

Широко известны способы определения фазового состава воды в мерзлых горных породах, основанные на определении теплового эффекта фазового перехода. В калориметрическом методе [Ер-

шов и др., 1979] с учетом поправки на теплообмен с окружающей средой и полной теплоемкости калориметра составляют тепловой баланс и определяют количество теплоты, поглощенной при плавлении порового льда, исходя из которого вычисляют количество льда и незамерзшей воды при температуре выставления образца. Погрешности метода обусловлены сложностью точного учета теплообмена калориметра с окружающей средой, необходимостью точного поддержания температуры выставления, измерения полной теплоемкости калориметра. Погрешность является особенно значительной при температурах, близких к 0 °С, где как раз происходят существенные изменения в фазовом составе воды.

Существует метод определения фазового состава воды в дисперсных средах путем непрерывного нагрева в адиабатических условиях [Степанов, Тимофеев, 1994], в котором исследуемый образец помещают в специальную ячейку, охлаждают до отрицательной температуры, затем с помощью нагревателя непрерывно подводят известное количество тепла и снимают термограмму. При данном способе, используя специальные (охранные) нагреватели, расположенные на экране, поддерживают температуру экрана равной температуре по-

верхности ячейки с образцом. Поскольку передача теплоты происходит при наличии разности температур, таким образом в адиабатических калориметрах практически исключаются утечки тепла.

Погрешность данного метода связана с необходимостью точного поддержания адиабатических условий нагрева, измерения подводимого тепла. При температурах около 0 °С конфигурация температурного поля в исследуемом образце значительно усложняется ввиду появления в исследуемом образце (наряду с мерзлой) талой зоны. В результате увеличиваются перепады температуры в образце, что становится причиной дополнительной погрешности.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Исследования кинетики кристаллизации поровой воды и связанных с ней процессов во влажных дисперсных средах, в том числе в грунтах, проводятся давно [Smith-Johannsen, 1948; Цытович, 1973]. В последнее время наблюдается всплеск интереса исследователей к данной проблеме [Fuller, Wisniewski, 1998; Chevalier et al., 2000; Watanabe, 2002; Гречищев и др., 2004, 2005, 2006; Павлов, 2005; Fen-Chong, Fabbri, 2005; Колмогоров и др., 2006].

Расчет баланса теплоты при кристаллизации воды при скачке температуры после переохлаждения позволяет определить фазовый состав воды при температуре, достигаемой в конце скачка. Исходя из этого разработан новый метод расчета количества незамерзшей воды и льдистости в горных породах, строительных материалах.

Сушность метода заключается в следующем. Исследуемый образец, содержащий одним из компонентов воду, охлаждают до достижения состояния переохлаждения воды. В переохлажденном состоянии образец поддерживают до сведения к минимуму перепадов температуры в нем и начала спонтанной кристаллизации воды. Если не происходит спонтанной кристаллизации, то ее вызывают внешним, например механическим, воздействием. Кристаллизация (зародышеобразование) воды начинается при температуре переохлаждения и сопровождается выделением теплоты кристаллизации. В результате этого наблюдается повышение температуры. Изменение температуры образца (термограмма) во время проведения эксперимента показано на рис. 1. При температуре начала равновесной кристаллизации появившийся лед и оставшаяся в жидком состоянии вода приходят в равновесие друг с другом. Дальнейшая кристаллизация воды происходит при понижении температуры. Таким образом, на начальном этапе кристаллизации воды происходит скачок температуры образца от температуры переохлаждения T_{sc} до температуры начала равновесной кристаллизации воды T_{cr} (см. рис. 1).

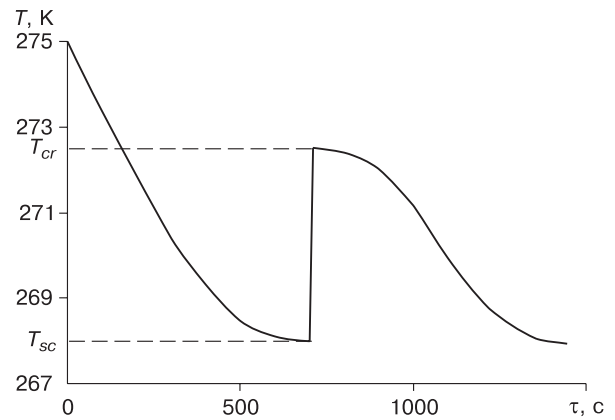


Рис. 1. Термограмма замедленного охлаждения пористой воды в грунте.

В течение всего процесса охлаждения образца и последующей кристаллизации воды непрерывно измеряют температуру образца. Величину переохлаждения регулируют температурой окружающей среды или выбором момента внешнего воздействия, вызывающего кристаллизацию. Составляют тепловой баланс начального этапа кристаллизации поровой воды, используя разность температур переохлаждения и начала равновесной кристаллизации, и по нему рассчитывают количество незамерзшей воды и льдистости при температуре начала равновесной кристаллизации.

Тепловой баланс кристаллизации, начинающейся при температуре переохлаждения и заканчивающейся при температуре начала равновесной кристаллизации, имеет вид

$$\begin{aligned}
 & -[L - (C_w - C_i)(T_0 - T)]dm = \\
 & = m_{sc}C_{sc}dT + mC_wdT + (m_0 - m)C_idT, \quad (1)
 \end{aligned}$$

где m_{sc} – масса скелета грунта; m – масса незамерзшей воды при температуре T ; m_0 – общая масса воды; C_{sc} , C_w , C_i – теплоемкости скелета грунта, воды и льда соответственно; L – теплота кристаллизации воды при температуре T_0 .

Интегрируя уравнение (1) от температуры переохлаждения T_{sc} , при которой вся вода находится в жидком состоянии, до температуры начала равновесной кристаллизации T_{cr} , получаем

$$\begin{aligned}
 & \frac{m_{sc}C_{sc} + m_0C_i + m_1(C_w - C_i)}{m_{sc}C_{sc} + m_0C_w} = \\
 & = \frac{L - (C_w - C_i)(T_0 - T_{sc})}{L - (C_w - C_i)(T_0 - T_{cr})},
 \end{aligned}$$

где m_1 – масса незамерзшей воды при температуре T_{cr} .

Отсюда, учитывая, что общая влажность W_0 и влажность W_{uf} , определяемая водой, остающейся в талом состоянии при температуре T_{cr} , равны

$$W_0 = \frac{m_0}{m_{sc}}, \quad W_{uf} = \frac{m_1}{m_{sc}},$$

выводим формулу для расчета количества незамерзшей воды при температуре T_{cr}

$$W_{uf}(T_{cr}) = \frac{1}{C_w - C_i} \times \left[(C_{sc} + W_0 C_w) \frac{L - (C_w - C_i)(T_0 - T_{sc})}{L - (C_w - C_i)(T_0 - T_{cr})} - C_{sc} - W_0 C_i \right]. \quad (2)$$

Льдистость определяют как разность общей влажности и влажности, задаваемой количеством незамерзшей воды: $i = W_0 - W_{uf}$.

Таким образом, предлагаемый метод позволяет определить количество незамерзшей воды и льдистость в грунтах и строительных материалах при отрицательных температурах. По сравнению с калориметрическим и методом непрерывного нагрева применение данного метода позволяет повысить точность определения фазового состава воды в дисперсных средах вблизи температуры начала замерзания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Предлагаемый метод реализован с помощью установки, содержащей термокамеру, позволяющую задавать и поддерживать отрицательную температуру, ячейку с образцом, термометры, установленные в центральной части и на поверхности образца, измерительный прибор. С целью достижения однородности температурного поля в образце измерительная ячейка изготовлена из меди и представляет собой цилиндр радиусом 15 мм и высотой 30 мм. Ячейка для сохранения постоянной влажности образца в течение ряда экспериментов герметично запаивалась. Образец грунта замораживался в ячейке в термокамере МК-53 фирмы "Binder", которая позволяет задавать температуру до $-50\text{ }^\circ\text{C}$ с большой точностью. При проведении экспериментальных исследований непрерывно измерялась температура образца. Измерение температуры и сохранение данных производились в автоматическом режиме с использованием компьютерной измерительной системы "Аксамит 6-25" и персонального компьютера.

Следует отметить простоту экспериментальной установки, реализующей предлагаемый метод. В ходе эксперимента измеряются только температура и влажность образца, что осуществляется современными средствами измерения достаточно просто и с высокой точностью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения проводились на суглинке с влажностью около 30 %. Зависимость температуры начала равновесной кристаллизации поровой воды от ее переохлаждения, измеренная в ходе эксперимента, приведена на рис. 2. С увеличением переохлаждения происходит повышение температуры начала равновесной кристаллизации. Эти данные использовались для расчета температурной зависимости количества незамерзшей воды по формуле (2). Результаты расчета температурной зависимости количества незамерзшей воды представлены на рис. 3.

Аналогичные приведенным на рис. 2 зависимости температуры начала равновесной кристаллизации от переохлаждения воды при замораживании различных типов грунтов представлены в [Гречищев и др., 2004, 2005]. По экспериментальным данным из работы [Гречищев и др., 2005] нами также проведены расчеты количества незамерзшей воды. Результаты расчета количества незамерзшей воды в суглинке с влажностью 26,2 % приведены на рис. 4.

Таким образом, выполненные исследования показывают, что предлагаемым методом можно осуществить измерение количества незамерзшей воды в пористых материалах. Метод может быть реализован с помощью простой установки, содержащей датчик температуры и измерительное устройство.

Принципиальным отличием предлагаемого способа исследования фазового состава воды в пористых материалах от других балансовых методов, например калориметрического, является то, что тепловой баланс рассчитывается при замерзании воды. Другим отличительным признаком является то, что метод позволяет измерять количество неза-

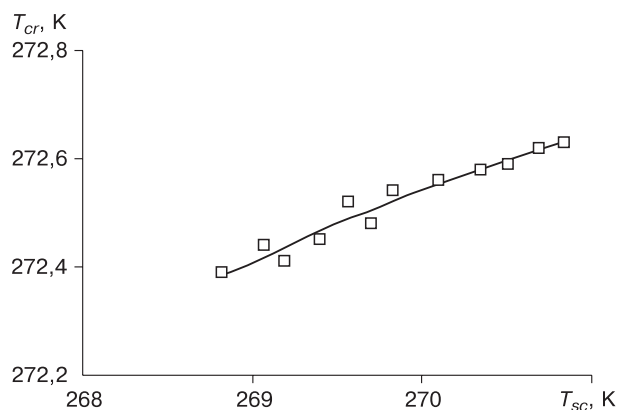


Рис. 2. Зависимость температуры начала равновесной кристаллизации воды в суглинке с влажностью 31,7 % от переохлаждения.

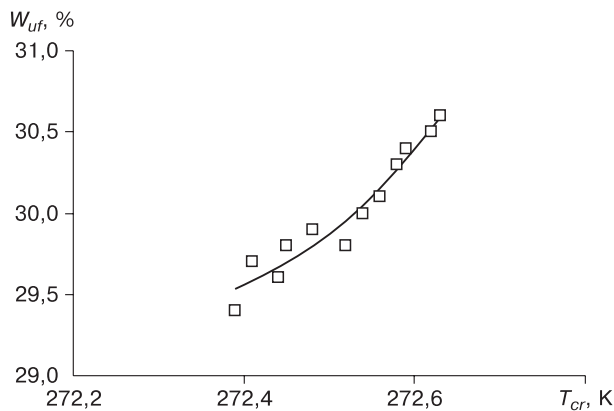


Рис. 3. Температурная зависимость количества незамерзшей воды в суглинке с влажностью 31,7 %.

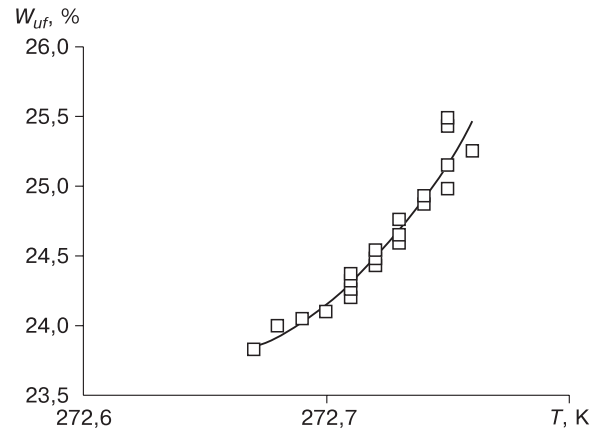


Рис. 4. Температурная зависимость количества незамерзшей воды в суглинке с влажностью 26,2 %.

мерзшей воды вблизи температуры начала замерзания. В этой области температуры погрешность других методов обычно резко возрастает.

Недостатком метода является узкая область определения фазового состава поровой воды по температуре и количеству воды. Это связано с тем, что температура начала равновесной кристаллизации при реально достижимых температурах переохлаждения меняется незначительно. Однако следует заметить, что простота методики и установки, реализующей метод, позволяет скомбинировать его с другими методами определения количества незамерзшей воды и тем самым компенсировать этот недостаток.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан принципиально новый метод измерения количества незамерзшей воды в грунтах по тепловому балансу кинетики кристаллизации. Принципиальным отличием от других балансовых методов, например от калориметрического, является то, что тепловой баланс рассчитывается при замерзании воды.

2. Метод позволяет измерять количество незамерзшей воды вблизи температуры начала замерзания. В этой области температуры погрешность других методов обычно резко возрастает.

3. Недостатком метода является узкая область определения фазового состава поровой воды по температуре и количеству воды. Но простота метода позволяет комбинировать его с другими методами определения количества незамерзшей воды и тем самым компенсировать этот недостаток.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-05-96099).

Литература

- Гречищев С.Е., Павлов Арк.В., Шешин Ю.Б., Гречищева О.В. Экспериментальные закономерности формирования переохлаждения поровой влаги при объемном замерзании дисперсных грунтов // Криосфера Земли, 2004, т. VIII, № 4, с. 41–44.
- Гречищев С.Е., Павлов Арк.В., Гречищева О.В. Закономерности формирования переохлаждения поровой влаги при объемном замерзании дисперсных грунтов // Материалы Третьей конф. геокриологов России. М., Изд-во Моск. ун-та, 2005, т. 1, с. 38–45.
- Гречищев С.Е., Павлов Арк.В., Гречищева О.В. Закономерности предкристаллизационного переохлаждения поровой влаги дисперсных грунтов в градиентном поле температур // Криосфера Земли, 2006, т. X, № 4, с. 56–58.
- Ершов Э.Д., Акимов Ю.П., Чеверов В.Г. и др. Фазовый состав влаги в мерзлых породах. М., Изд-во Моск. ун-та, 1979, 190 с.
- Колмогоров А.В., Николаев С.В., Петров Е.Е., Старостин Е.Г. Влияние скорости охлаждения на переохлаждение воды в промерзающих грунтах // Труды III Евразийского симпози. по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. Якутск, ИФТПС, 2006, с. 30–37. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM), № гос. регистрации 0320601278.
- Павлов Арк.В. Лабораторные исследования объемной кристаллизации поровой влаги в зоне приповерхностного охлаждения дисперсных пород // Материалы Третьей конф. геокриологов России. М., Изд-во Моск. ун-та, 2005, т. 1, с. 83–86.
- Степанов А.В., Тимофеев А.М. Теплофизические свойства дисперсных материалов. Якутск, ЯНЦ СО РАН, 1994, 124 с.
- Тимофеев А.М., Старостин Е.Г. Экспериментальное определение теплоты кристаллизации связанной воды // Изв. вузов. Приборостроение, 2003, т. 46, № 3, с. 62–68.
- Чеверев В.Г. Природа криогенных свойств грунтов. М., Науч. мир, 2004, 234 с.
- Цытович Н.А. Механика мерзлых грунтов. М., Высш. шк., 1973, 448 с.

Chevalier D., Le Bail A., Ghoul M. Freezing and ice crystals formed in a cylindrical food model. Pt II. Comparison between freezing at atmospheric pressure and pressure-shift freezing // J. Food Eng., 2000, vol. 46, p. 287–293.

Fen-Chong T., Fabbri A. Freezing and thawing porous media: experimental study with a dielectric capacitive method // Comptes Rendus Mecanique, 2005, vol. 333, p. 425–430.

Fuller M.P., Wisniewski M. The use of infrared thermal imaging in the study of ice nucleation and freezing plants // J. Therm. Biol., 1998, vol. 23, No. 2, p. 81–89.

Smith-Johannsen R. Some experiments in the freezing of water // Science, 1948, vol. 108, p. 652–654.

Watanabe K. Relationship between growth rate and supercooling in the formation of ice lenses in a glass powder // J. Crystal Growth, 2002, vol. 237–239, p. 2194–2198.

*Поступила в редакцию
12 сентября 2007 г.*