

Борис Владимирович ГРИГОРЬЕВ¹

УДК 551.345

РАЗВИТИЕ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НЕЗАМЕРЗШЕЙ ВОДЫ В ГРУНТЕ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ*

¹ кандидат технических наук, заведующий
кафедрой прикладной и технической физики,
Тюменский государственный университет
b.v.grigorev@utmn.ru

Аннотация

В работе рассмотрена задача определения содержания незамерзшей воды в мерзлых дисперсных грунтах. Известно, что фазовому превращению поровой воды в твердую фазу при температуре начала замерзания подвержена только свободная вода, которая не находится под влиянием дальнедействующих электромолекулярных сил между активными центрами поверхности частиц грунта и молекулами воды. Искажение структуры поровой воды, называемой связанной, приводит к снижению температуры ее замерзания, а ее количество находится в функциональной зависимости от дисперсности грунта. Жидкая вода в массиве мерзлого грунта приводит к снижению его прочностных свойств, и ее наличие является определяющим при околонулевых температурах. Поэтому содержание незамерзшей воды — важный критерий для расчета прочностных, теплофизических и массообменных процессов наряду с другими свойствами мерзлого грунта. Для количественной оценки содержания незамерзшей воды, а также определения зависимости влажности от температуры обычно применяется калориметрический метод, имеющий, впрочем, свои недостатки.

* Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ СП-3897.2018.1.

Цитирование: Григорьев Б. В. Развитие калориметрического метода измерения содержания незамерзшей воды в грунте при отрицательной температуре / Б. В. Григорьев // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2020. Том 6. № 1 (21). С. 87-99.
DOI: 10.21684/2411-7978-2020-6-1-87-99

Для решения этой задачи в данной статье предложен метод на основе принципов калориметрии, но кардинально отличный по способу измерения энергии фазовых превращений. В основе метода лежит измерение количества энергии, выделяющейся из замораживаемого образца, при помощи датчика плотности теплового потока с одновременным измерением собственной температуры грунта. Стандартная методика калориметрических испытаний была адаптирована для обработки результатов новой экспериментальной установки. Обоснованы преимущества нового метода измерения содержания незамерзшей воды перед традиционным калориметрическим методом. В первую очередь к ним относится меньшее число экспериментов для получения одной экспериментальной точки. Показана применимость установки для изучения равновесных и неравновесных процессов замерзания влажного грунта, в том числе с высоким содержанием солей в поровой воде. Проведенные сравнения результатов, полученных калориметрическим и предложенным методом для одного и того же грунта, показали достаточную сходимость данных с учетом сложности воспроизведения экспериментов.

Ключевые слова

Геокриология, незамерзшая вода, мерзлый грунт, экспериментальная установка, тепловой поток.

DOI: 10.21684/2411-7978-2020-6-1-87-99

Введение

Большинство экспериментальных исследований по определению содержания незамерзшей воды проводится стандартным методом, подробно описанным в методике [2-4]. Образец влажного грунта выдерживается в криокамере при заданной отрицательной температуре. Далее проводится калориметрический эксперимент, в котором образец помещается в калориметр с положительной температурой. По полученным в ходе эксперимента данным проводится расчет массы льда, который присутствовал в грунте при температуре криокамеры. Данный метод достаточно простой в плане проведения эксперимента и расчета, не требует сложной измерительной аппаратуры и обладает высокой воспроизводимостью результатов.

Из недостатков можно выделить:

- 1) теплообмен с окружающей средой в процессе калориметрического опыта;
- 2) необходимость проведения вспомогательного эксперимента по определению теплового значения калориметра;
- 3) требование поддержания в калориметрическом стакане одинаковой температуры во всем объеме;
- 4) необходимость поддержания температуры жидкости в оболочке калориметра, равной температуре калориметрической жидкости, для снижения теплообмена.

Эти и другие недостатки способствовали разработке нового метода определения незамерзшей воды, с использованием основных принципов калориметрии, но без калориметра. В основе метода лежит измерение количества теплоты фазового перехода, выделяющейся при замерзании поровой воды в образце грунта, до заданной температуры.

Экспериментальная установка на основе измерения теплоты фазового перехода

В установке (схема которой показана на рис. 1)[5, 6] жидкостный криостат объединен с циркуляционным блоком в замкнутый контур посредством трубопроводов и жидкостной помпы, которая перекачивает теплоноситель из ванны криостата во внутреннее пространство рабочей камеры циркуляционного блока.

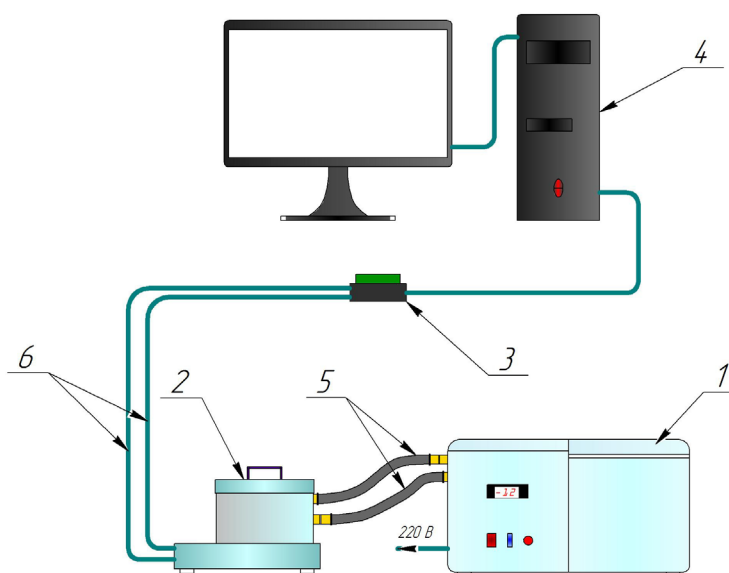


Рис. 1. Экспериментальная установка:
1 — криостат, 2 — циркуляционный блок, 3 — аналого-цифровой преобразователь, 4 — ПК, 5 — трубопроводы, 6 — выводы датчиков

Fig. 1. Experimental setup:
1 — cryostat, 2 — circulation unit, 3 — analog-to-digital converter, 4 — PC, 5 — pipelines, 6 — leads of the sensors

Циркуляционный блок (рис. 2) включает циркуляционный контур, в стенках которого циркулирует теплоноситель, охлаждая рабочую камеру. В рабочей камере находится датчик температуры и подставка для бюксы. Открытые участки патрубков, кранов и соединений покрыты жидкой теплоизоляцией «Изоллат» с коэффициентом теплопроводности $0,002 \text{ Вт/м} \cdot ^\circ\text{C}$. Крышка блока также имеет теплоизоляционную конструкцию.

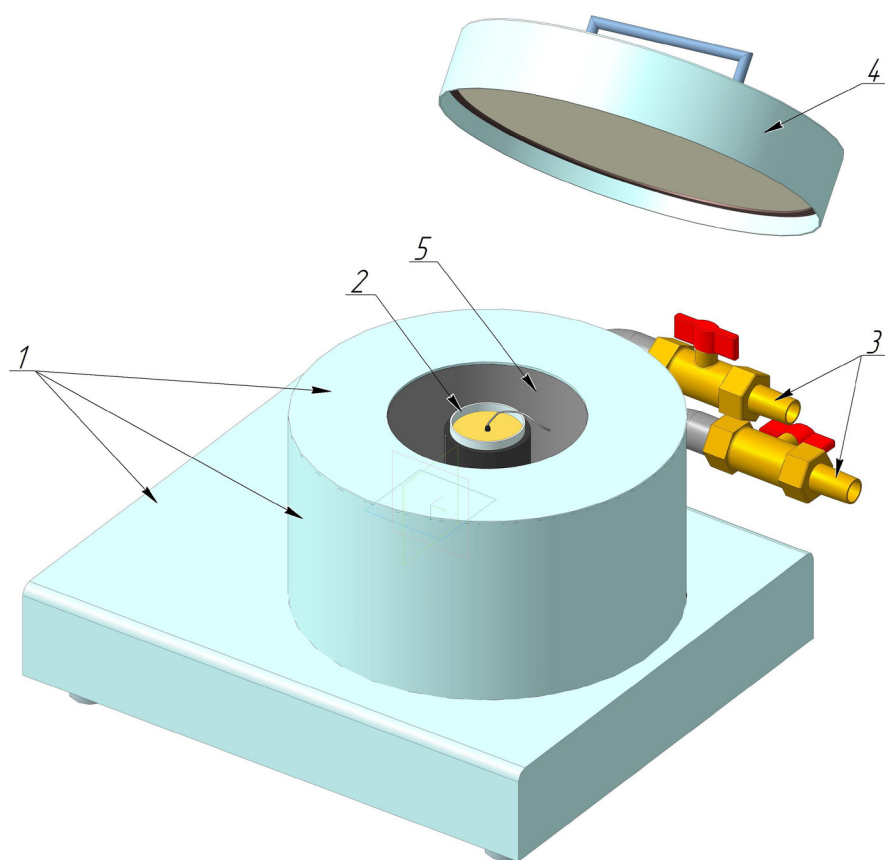


Рис. 2. Циркуляционный блок:

- 1 — корпус,
- 2 — бьюкса с грунтом,
- 3 — запорная арматура,
- 4 — крышка,
- 5 — циркуляционный контур

Fig. 2. Circulation block:

- 1 — case,
- 2 — soil box,
- 3 — closure ties,
- 4 — cover,
- 5 — circulation circuit

Бьюкса для грунта (рис. 3) представляет собой металлический тонкостенный цилиндр, на боковой стороне которого закреплен датчик теплового потока (ДТП), фиксирующий более 91% площади теплообмена между бьюксой и камерой. В центре бьюксы размещен термометр сопротивления (ТСР).

Датчик плотности теплового потока представляет собой заполненную резиновым компаундом плоскую спираль из батареи идентичных гальванических термоэлементов. Термоэлементы включены последовательно по генерируемому электрическому сигналу и параллельно по измеряемому тепловому потоку. Значение плотности теплового потока q (Вт/м²), проходящего через датчик, определяется по формуле:

$$q = K \cdot E, \quad (1)$$

где K — коэффициент преобразования, Вт/(м² · мВ); E — термоэлектрический сигнал датчика, мВ.

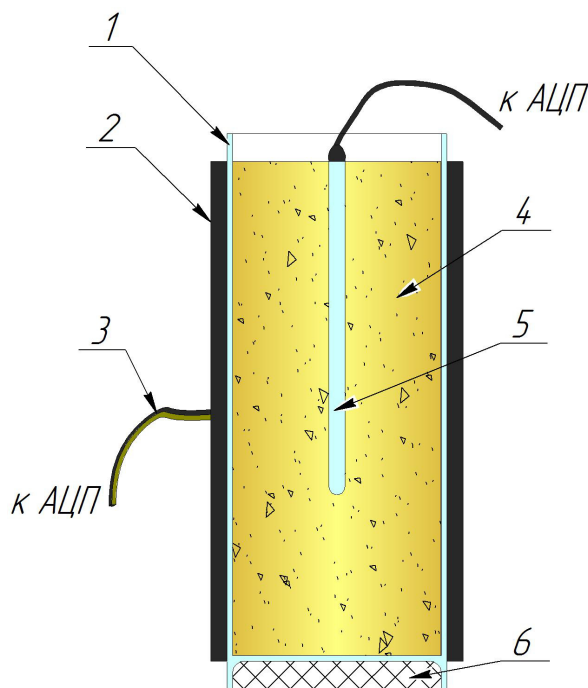


Рис. 3. Бюкса в разрезе:

- 1 — металлический тонкостенный цилиндр,
- 2 — датчик теплового потока,
- 3 — вывод датчика,
- 4 — образец грунта,
- 5 — термометр сопротивления,
- 6 — теплоизолятор

Fig. 3. Buksa cutaway:

- 1 — metal thin-walled cylinder,
- 2 — heat flow sensor,
- 3 — sensor output,
- 4 — soil sample,
- 5 — resistance thermometer,
- 6 — heat insulator

Значение теплового потока между грунтом и воздухом рабочей камеры находится произведением формулы (1) на площадь, через которую осуществляется теплообмен.

Подготовка и выполнение эксперимента

1. Бюксу заполняют влажным грунтом.
2. Закрепляют датчик теплового потока на боковой поверхности бюксы.
3. По центру бюксы вставляют термометр сопротивления.
4. Бюксу на подставке помещают в рабочую камеру циркуляционного блока.

5. Подключают выводы ДТП и ТСП камеры и грунта к аналого-цифровому преобразователю (АЦП) и регистрируют значения температуры и плотности теплового потока.
6. Оставляют на 10-15 часов.
7. Включают криостат и выставляют заданную отрицательную температуру.

В общей сложности эксперимент при равновесном замораживании длится около девяти часов, при неравновесном замораживании — от нескольких десятков минут [1].

На рис. 4 приведены кривые изменения температуры грунта, камеры и теплового потока при замораживании образца до $-10,29$ °С.

Перед началом эксперимента необходимо убедиться, что температура образца равна температуре камеры, а плотность теплового потока равна нулю. Ввиду того, что температура теплоносителя в криостате в момент пуска помпы ниже температуры в циркуляционном контуре, в момент времени, отмеченный штриховой линией 1, происходит быстрое падение температуры в рабочей камере (рис. 4, красная линия), и, как следствие, плотность теплового потока стремительно возрастает, достигая максимума — пика I, соответствующего текущему градиенту температуры. После чего в промежутке от пика I до штриховой линии 2 различие между температурой образца и камерой сокращается. В момент времени, отмеченный линией 2, во влажном грунте с температурой переохлаждения $t_{II} = -2,27$ °С происходит скачкообразная кристаллизация свободной воды с высвобождением теплоты фазового перехода и повышением температуры до равновесной температуры замерзания грунта $t_3 = -0,25$ °С. В этот момент возникает второй максимум теплового потока — пик II, который также быстро спадает. Затем до штриховой линии 3 тепловой поток практически не изменяется. В интервале между линиями 2 и 3 происходит замерзание всей свободной воды — воды с температурой замерзания t_3 .

С понижением температуры от времени, отмеченного штриховой линией 3, происходит замерзание сначала наиболее удаленных от минеральных частиц слоев рыхлосвязанной воды. Постепенно происходит замерзание более близких к поверхности минеральных частиц слоев рыхлосвязанной воды с уменьшением ее количества в каждом следующем слое. Следовательно, снижается теплота фазового перехода и уменьшается тепловой поток. Так происходит до штриховой линии 4, когда температура образца достигает температуры камеры, а тепловой поток становится равным нулю.

Методика расчета

В основе расчета лежит уравнение теплового баланса:

$$\int_a^b q(\tau) d\tau = (t_{\Gamma} - t_{\chi}) \cdot (c_{\Gamma} m_{\Gamma} + c_{\text{В}} m_{\text{В,исх}} + c_{\text{Б}} m_{\text{Б}} + c_{\text{Р}} m_{\text{Р}}) + m_{\text{Л}} (L_{\text{Ф}} + t_{\chi} (c_{\text{В}} - c_{\text{Л}})), \quad (2)$$

где q — тепловой поток в единицу времени, Вт; τ — время, сек.; a — время начала кристаллизации τ_2 ; b — время окончания эксперимента τ_5 , когда температура

образца становится равной температуре в камере, $\int_a^b q(\tau) d\tau = \sum_{\tau_2}^{\tau_5} (q_i \cdot \Delta\tau_i)$;

m_{Γ} , $m_{\text{В.исх}}$, $m_{\text{л}}$, $m_{\text{б}}$, $m_{\text{п}}$ — масса грунта, исходная масса воды, льда, бюксы и датчика теплового потока, кг; c_{Γ} , $c_{\text{В}}$, $c_{\text{л}}$, $c_{\text{б}}$, $c_{\text{п}}$ — теплоемкость сухого грунта, воды, льда, материала бюксы и материала датчика теплового потока, Дж/кг · К; L_{Φ} — теплота фазового перехода, Дж/кг; t_{Γ} — температура образца в момент начала кристаллообразования. В рассматриваемом интервале температур t_{Γ} принимается равным t_3 .

После сделанных преобразований формула для нахождения массы льда в образце при конечной температуре замораживания t_{X} принимает вид:

$$m_{\text{л}} = \frac{\sum_{\tau_2}^{\tau_5} (q_i \cdot \Delta\tau_i) - (t_3 - t_{\text{X}}) \cdot (c_{\Gamma}m_{\Gamma} + c_{\text{В}}m_{\text{В.исх}} + c_{\text{б}}m_{\text{б}} + c_{\text{п}}m_{\text{п}})}{(L_{\Phi} + t_{\text{X}}(c_{\text{В}} - c_{\text{л}}))}, \quad (3)$$

где q_i — тепловой поток, Вт, за интервал времени $\Delta\tau_i$, сек.

Масса незамерзшей воды в грунте при температуре t_{X} определяется как разность масс между исходной влажностью и найденной массой льда.

Для определения незамерзшей воды калориметрическим методом фактически требовалось провести три эксперимента: замораживание в криостате, определение теплового значения калориметра и калориметрический опыт. В предложенном методе проведен лишь один эксперимент — замораживание, и все необходимые данные получены в ходе этого эксперимента.

Пример определения незамерзшей воды по предложенному методу

Эксперимент проводился с суглинком, сухой массой $m_{\Gamma} = 152,27$ г, в который добавлена вода массой $m_{\text{В.исх}} = 46,60$ г, масса бюксы $m_{\text{б}} = 109,14$ г. Датчик теплового потока представляет собой два склеенных плоских резиновых прямоугольника с расположенными между ними спаями термоэлементов, поэтому использовать в формуле (3) всю массу датчика некорректно. Т. к. спаи находятся посередине между пластин, в уравнение подставляется половина массы датчика. Масса датчика равна 81,89 г, тогда $m_{\text{п}} = 40,94$ г. Известные данные: теплоемкость $c_{\Gamma} = 0,81$, $c_{\text{В}} = 4,18$, $c_{\text{л}} = 2,09$, $c_{\text{б}} = 0,491$, $c_{\text{п}} = 1,42$ кДж/кг · К; теплота фазового перехода $L_{\Phi} = 334$ кДж/кг. В качестве примера приведен расчет массы незамерзшей воды на основе графиков на рис. 4. Время замораживания: от начала фазовых превращений (штриховая линия 2) до конечной температуры замораживания t_{X} , равной

$-10,29$ °С. Сумма произведений: $\sum_{\tau_2}^{\tau_5} (q_i \cdot \Delta\tau_i) = 17\,539,12$ Дж = 17,539 кДж.

Подставляя все данные в формулу (3), получим массу льда в образце: $m_{\text{л}} = 42,25$ г. Таким образом, масса незамерзшей воды $m_{\text{н}} = 46,6 - 42,25 = 4,35$ г и

$W_H = 100 \cdot (4,35/152,27) = 2,9\%$ в отношении к весу сухого грунта. По этой методике получены 12 экспериментальных точек зависимости содержания незамерзшей воды от температуры (рис. 5).

График на рис. 5 демонстрирует характер изменения содержания незамерзшей воды в грунте при замерзании. Большее количество воды замерзает в диапазоне $-0,2...-4$ °С, при дальнейшем замораживании наблюдается линейное снижение содержания жидкой воды в диапазоне изменения значений W_H не более 2,5%.

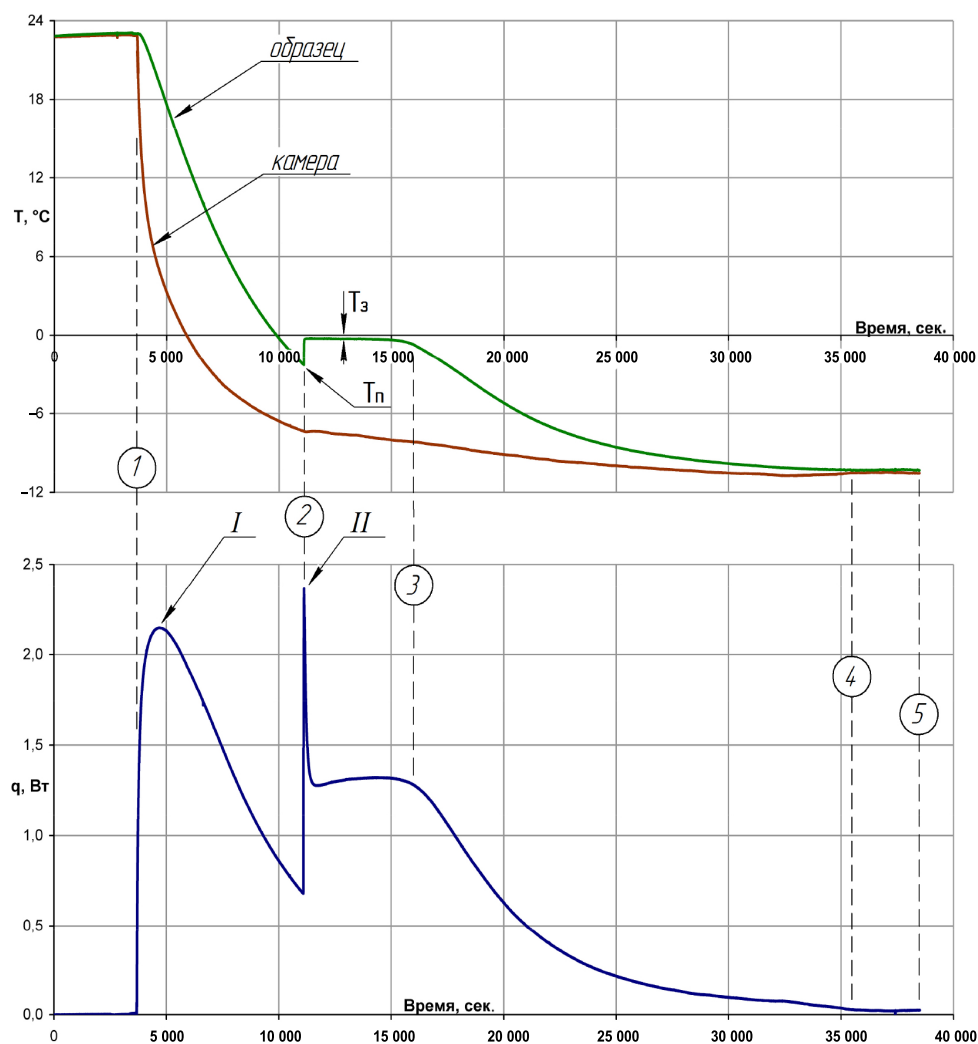


Рис. 4. Графики изменения температуры образца грунта, камеры и теплового потока в ходе проведения эксперимента

Fig. 4. Graphs of changes in temperature of the soil sample, the chamber and the heat flux during the experiment

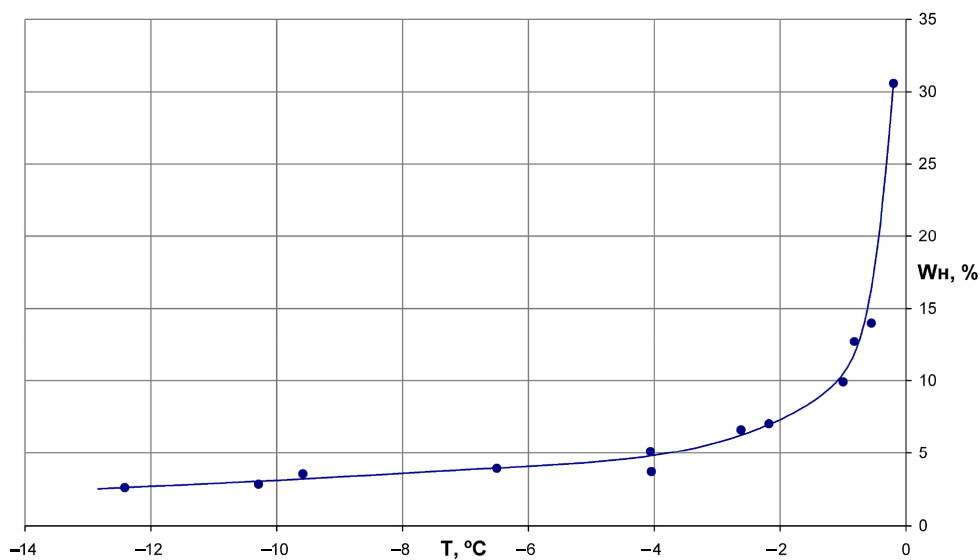


Рис. 5. График зависимости содержания незамерзшей воды от температуры

Fig. 5. Temperature dependence of unfrozen water

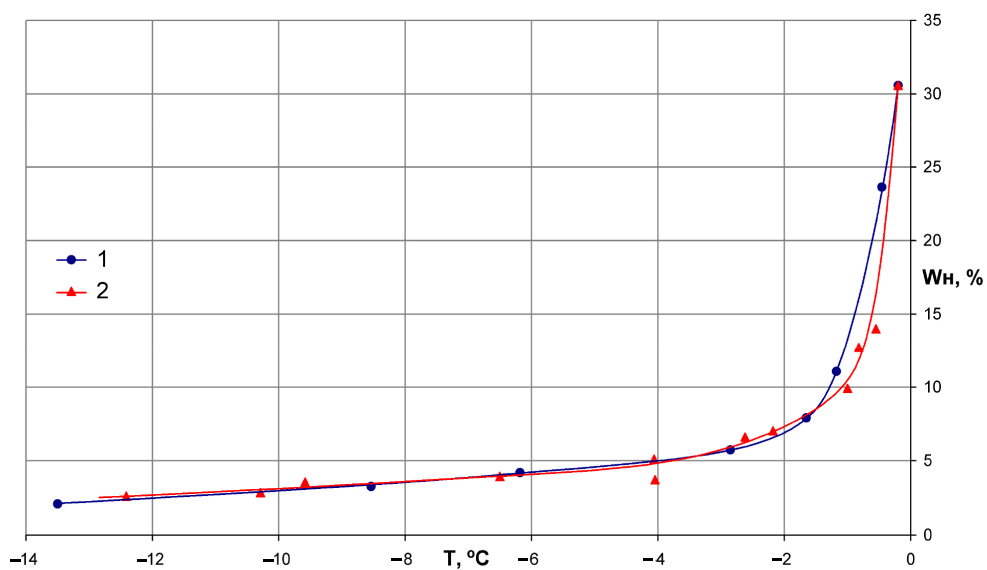


Рис. 6. Сравнение экспериментальных кривых, полученных разными методами: 1 — установка с калориметром, 2 — установка с датчиком теплового потока

Fig. 6. Comparison of experimental curves obtained by different methods: 1 — installation with a calorimeter, 2 — installation with a heat flow sensor

Сравнение экспериментальных кривых, полученных разными методами

С помощью экспериментальных данных, полученных калориметрическим методом и методом на основе измерения теплового потока, на рис. 6 представлен сравнительный анализ полученных результатов для одного и того же грунта — суглинка влажностью 23,4% от общего веса.

Анализ сопоставления результатов позволяет говорить о высокой сходимости экспериментальных данных, полученных двумя методами — калориметрическим и представленным в данной работе методом. Различие, наблюдаемое в интервале $-0,2 \dots -1,5$ °С, можно объяснить тем, что грунт является сложной многокомпонентной системой, в силу чего любые эксперименты не могут быть воспроизведены со 100%-й точностью. Так, при заполнении бюксы грунтом могут возникнуть различия в структуре порового пространства, следовательно, разница проявляется и в величине активной удельной поверхности — основного фактора, влияющего на содержание незамерзшей воды. Поэтому высокая воспроизводимость может быть достигнута только при проведении эксперимента с одной и той же бюксой с грунтом в обоих методах, что не представляется возможным из-за разной конструкции установок.

Заключение

Предложенный метод основан на принципах калориметрии, но значительно более простой в получении искомого результата влажности за счет незамерзшей воды. Достоверность результатов обеспечена использованием простых и понятных физических основ методики измерений, корректной постановкой эксперимента, использованием аттестованных средств измерений и устранением причин вероятных погрешностей измерений на этапе тестовых испытаний, а также положенным в основу расчета фундаментальным уравнением теплового баланса.

Сравнительные испытания предложенной установки и стандартной установки с калориметром на примере суглинка показали в интервале $-12,4 \dots -1,5$ °С различия в пределах 3%, в интервале $-1,5 \dots -0,2$ °С — в пределах 9%. Нужно добавить, что относительно высокие различия показаний в высокотемпературной области не являются показателем погрешности установки, а говорят об особенностях пробоподготовки полидисперсного природного грунта с нефиксированной структурой порового пространства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Даниэлян Ю. С. Исследования неравновесного тепломассопереноса в грунтах с фазовыми переходами влаги применительно к проектированию обустройства нефтяных месторождений: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Ю. С. Даниэлян. Тюмень, 1997. 368 с.
2. Новые методы исследования состава, строения и свойств мерзлых грунтов / под ред. С. Е. Гречищева, Э. Д. Ершова. М.: Недра, 1983. 139 с.

3. Руководство по определению физических, теплофизических и механических характеристик мерзлых грунтов / ПНИИИС Госстроя СССР, НИИОПС Госстроя СССР. М.: Стройиздат, 1973. 191 с.
4. Современные методы исследования строительных материалов / под ред. В. С. Фадеевой. М.: Гос. изд-во лит. по строит., архитектуре и строит. материалам, 1962. 239 с.
5. Установка для определения незамерзшей воды в мерзлых грунтах: пат. 139913 Рос. Федерация: МПК G01N33/24 / А. Б. Шабаров, Б. В. Григорьев. № 2012149324/15; заявл. 19.11.2012; опубл. 27.04.2014, Бюл. № 12.
6. Установка для определения незамерзшей воды в мерзлых грунтах и пористых материалах: пат. 141361 Рос. Федерация: МПК G01N33/24 / Б. В. Григорьев, А. Б. Шабаров. № 2013157892/15; заявл. 25.12.2013; опубл. 27.05.2014, Бюл. № 15.

Boris V. GRIGORIEV¹

UDC 551.345

**DEVELOPMENT OF A CALORIMETRIC METHOD
FOR MEASURING THE CONTENT OF UNFROZEN
WATER IN SOIL AT A NEGATIVE TEMPERATURE***

¹ Cand. Sci. (Tech.), Head of Applied and Technical Physics Department,
University of Tyumen
b.v.grigorev@utmn.ru

Abstract

The paper considers the task of determining the content of unfrozen water in frozen dispersed soils. It is known that the phase transformation of pore water into a solid phase at the freezing point is subject only to free water, which is not influenced by long-range electromolecular forces between the active centers of the surface of soil particles and water molecules. Distortion of the structure of pore water, called bound, leads to a decrease in its freezing temperature, and its amount is functionally dependent on the dispersion of the soil. The presence of liquid water in an array of frozen soil leads to a decrease in its strength properties, being a determining factor at near-zero temperatures. Therefore, along with other properties of frozen soil, the content of unfrozen water is an important criterion for calculating strength, thermophysical, and mass transfer processes. To quantify the content of unfrozen water, as well as determine the dependence of humidity on temperature, the calorimetric method is usually used, with its inherent disadvantages.

In the work, to solve this problem, a method was developed based on the principles of calorimetry, but fundamentally different in the way of measuring the energy of phase transformations. The essence of the method is to continuously fix the energy released from the frozen sample to a predetermined temperature using a heat flux density sensor, and to

* The work was supported by the Russian Federation President Grant SP-3897.2018.1.

Citation: Grigoriev B. V. 2020. "Development of a calorimetric method for measuring the content of unfrozen water in soil at a negative temperature". Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 6, no. 1 (21), pp. 87-99.
DOI: 10.21684/2411-7978-2020-6-1-87-99

continuously measure the soil's own temperature. The standard calorimetric test procedure was adapted to process the results of a new experimental setup. The advantages of the new method for measuring the content of unfrozen water over the traditional calorimetric method are substantiated, first of all, this is a smaller number of experiments to obtain one experimental point. The applicability of the installation for studying equilibrium and nonequilibrium freezing processes of wet soil, including those with a high salt content in pore water, is shown. Comparisons of the results obtained by the calorimetric and proposed methods for the same soil showed sufficient convergence of the data, taking into account the difficulty of reproducing the experiments.

Keywords

Geocryology, unfrozen water, frozen soil, experimental setup, heat flow.

DOI: 10.21684/2411-7978-2020-6-1-87-99

REFERENCES

1. Danielyan Yu. S. 1997. "Studies of nonequilibrium heat and mass transfer in soils with phase transitions of moisture as applied to the design of arrangement of oil fields". Dr. Sci. (Phys.-Math.) diss. Tyumen. 368 pp. [In Russian]
2. Grechishcheva S. E., Ershova E. D. (eds.). 1983. New methods for studying the composition, structure and properties of frozen soils. Moscow: Nedra. 139 pp. [In Russian]
3. Guidance on the determination of the physical, thermophysical and mechanical characteristics of frozen soils. 1973. Moscow: Stroyizdat; Proizvodstvennyy i nauchno-issledovatel'skiy institut po inzhenernym izyskaniyam v stroitel'stve (PNIIS) Gosstroya SSSR, Nauchno-issledovatel'skiy institut stroitel'nogo profilya Gosstroya SSSR. 191 pp. [In Russian]
4. Fadeeva V. S. (ed.). 1962. Modern methods of research of building materials. Moscow: Gos. izd-vo lit. po stroit., arhitekture i stroit. Materialam. 239 pp. [In Russian]
5. Grigoriev B. V., Shabarov A. B. 2013. Installation for the determination of unfrozen water in frozen soils: RF patent 139913: MPK G01N33/24. No. 2012149324/15; applied 19 November 2012; published 27 April 2014. Bulletin no. 12. [In Russian]
6. Grigoriev B. V., Shabarov A. B. Installation for the determination of unfrozen water in frozen soils and pore materials: RF patent 141361: MPK G01N33/24. No. 2013157892/15; applied 25 December 2013; published 27 May 2014. Bulletin no. 15. [In Russian]