

Зоя Анатольевна ИШКОВА¹
Владимир Сергеевич КОЛУНИН²

УДК 666.3.017 + 53.083.91

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАПИЛЛЯРНЫХ СВОЙСТВ МЕЛКОПОРистой СРЕДЫ МЕТОДОМ НАЧАЛА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДЫ

¹ сотрудник Института криосферы Земли
Сибирского отделения Российской академии наук
z.ishkova@yandex.ru

² доктор геолого-минералогических наук,
Тюменский государственный нефтегазовый университет;
Институт криосферы Земли
Сибирского отделения Российской академии наук
askold@ikz.ru

Аннотация

В настоящей работе представлены результаты изучения капиллярных свойств водонасыщенной пористой керамики по проникновению через нее льда и воздуха. Описан метод определения максимального размера сквозного канала, основанный на измерении температуры начала кристаллизации воды. Выполнены эксперименты по определению температуры, при которой лед проникает в керамику, температуры начала кристаллизации, а также максимального размера сквозного канала по методу точки пузырька. По экспериментальным данным построена корреляционная зависимость между температурой проникновения льда и давлением газа в точке пузырька. Найденная величина коэффициента поверхностного натяжения «вода-лед» — 0,039 Дж/м² — находится в хорошем согласии с результатами, опубликованными ранее.

Ключевые слова

Вода-лед, сквозные поры, фазовый переход, керамика, морозное пучение.

Цитирование: Ишкова З. А. Определение капиллярных свойств мелкопористой среды методом начала кристаллизации воды / З. А. Ишкова, В. С. Колунин // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2016. Т. 2. № 1. С. 19-25.
DOI: 10.21684/2411-7978-2016-2-1-19-25

DOI: 10.21684/2411-7978-2016-2-1-19-25

Проектирование и строительство объектов инфраструктуры в зоне распространения многолетнемерзлых пород (ММП) основывается на знаниях физико-механических свойств грунтов и их изменении при переходах из мерзлого состояния в талое и наоборот [8]. При освоении арктических регионов естественный тепловой режим ММП существенно изменяется. В результате основания сооружений могут быть подвержены различным деформациям. Наиболее значительные изменения происходят в сильнольдистых и водонасыщенных мелкодисперсных грунтах при замерзании и оттаивании.

Известно, что при строительстве скважин в криолитозоне возникают осложнения, связанные с протаиванием ММП и их повторным промерзанием. Процессы фазовых переходов происходят при температуре около нуля градусов и при высоких давлениях.

Фазовое равновесие в дисперсных системах зависит от размера ледовой фазы. В области отрицательных температур есть ледовая составляющая и вода, их взаимодействие может привести к образованию морозного пучения. В зоне сезонного промерзания пород образуется сезонномерзлый слой. В зоне распространения ММП их оттаивание в теплый период приводит к образованию сезонноталого слоя. При повторном промерзании сезонноталого слоя в грунтах возникают большие давления с образованием бугров пучения и пятен-медальонов [4]. Фазовые переходы «вода-лед» в пористых средах происходят и на подошве ММП на границе с тальми породами, которые залегают на глубинах до нескольких сот метров. На таких глубинах давление достигает нескольких десятков атмосфер, и происходит уплотнение пород.

Установление закономерностей тепломассообменных процессов в промерзающих и протаивающих грунтах является важной составляющей прогноза устойчивости объектов строительства в условиях холодного климата. Для решения этих проблем используется моделирование процессов на экспериментальной установке. Развитию теоретических представлений о миграционных процессах в промерзающих дисперсных породах посвящено большое количество работ российских и зарубежных авторов. Известно, что промерзание вызывает миграцию влаги в направлении границы промерзания и величина морозного пучения грунта определяется, в основном, количеством мигрировавшей влаги. В работе [10] представлены результаты экспериментов по определению содержания воды в мерзлых водонасыщенных и талых неводонасыщенных грунтах различной дисперсности в диапазоне температуры от 0 до $-0,2$ °С. После обработки экспериментальных данных получено отношение коэффициентов поверхностного натяжения «вода-воздух» и «вода-лед», которое оказалось равным 2,20.

Существует большое число (свыше 60) аналитических методов исследования пористой структуры твердых тел, используемых в порометрии. В основе этих методов лежат физические принципы измерения параметров пористой струк-

туры [7; 9]. Наиболее распространенный способ определения размера максимальной сквозной поры мембраны — газодинамический метод определения «точки пузырька» [9]. Предложенный нами метод «начала кристаллизации» по классификации П. Г. Плаченова [7] относится к капиллярным методам и является аналогом метода «точки пузырька».

Теоретической основой «пузырькового» метода является закон Лапласа, устанавливающий зависимость разности давлений в фазах для искривленной поверхности от радиуса капилляра. Сущность метода состоит в измерении минимального давления, необходимого для продавливания пузырька газа через насыщенную смачивающей жидкостью пористую структуру. Проскок пузырька газа на обратной стороне образца фиксируется визуально [7]. Этот метод применяется для контроля качества фильтрующих материалов в химической, медицинской, радиоэлектронной и других областях промышленности.

Способ измерения максимальной сквозной поры по методу пузырька при малых давлениях газовой фазы рассмотрен в патенте «RU 2248552» [5]. В основе метода лежит свойство уменьшения коэффициента поверхностного натяжения в системе «жидкость-газ» при приближении к критической точке — точке проскакивания пузырька. Поскольку вблизи критической точки коэффициент поверхностного натяжения существенно зависит от температуры, это может приводить к неконтролируемым погрешностям в определении размера сквозных пор.

Методика эксперимента и описание установки

Объектами исследований служили керамические пластины диаметром ≈ 30 мм и толщиной $\approx 4-6$ мм, которые были обработаны герметиком по боковой поверхности и опрессовывались в пластиковой обойме [3]. Методику проведения экспериментов можно разделить на следующие этапы:

1. Подготовка образцов.

При изготовлении образцов использовались глины каолинит и бентонит в различных пропорциях. Когда была получена необходимая форма и степень уплотнения, образец выпекался в муфельной печи при температуре до $1\ 100$ °С.

2. Проведение эксперимента по методу «начала кристаллизации» воды.

Для определения температуры, при которой лед проникает в керамику, водонасыщенный образец размещен в цилиндрической ячейке, заполненной водой, и делит ее на две половины. Ячейка помещается в термостат при отрицательной температуре вблизи 0 °С. После внесения затравки льда в одну из половин ячейки, вода в ней замерзает. Лед полагается жестким телом, непроницаемым для флюида, и может двигаться относительно каркаса мелкопористой среды вследствие режеляции, т. е. плавиться при сближении с препятствием и восстанавливать свою форму при удалении от поверхности полости за счет замерзания воды [6]. Во второй половине вода остается в переохлажденном состоянии. Температура термостата медленно понижается до тех пор, пока лед не проникает в емкость с метастабильной водой. Повышение температуры экспери-

ментальной ячейки вследствие кристаллизации воды регистрируется термопарой. Температура, при которой лед проникает через образец керамики и вызывает кристаллизацию воды во втором объеме, называется температурой начала кристаллизации [3].

В завершение эксперимента испытательный блок извлекается из термостата и помещается в емкость с водой до полного плавления льда при температуре 21 °С.

3. Проведение эксперимента по методу определения «точки пузырька».

Ячейка помещается в установку по определению максимального размера сквозного канала по методу точки пузырька [2]. В верхнюю часть ячейки наливается дистиллированная вода температурой 21 ± 3 °С. Затем начинается плавная подача давления и продолжается до тех пор, пока на поверхности образца не появятся пузырьки, первые из которых можно отследить через микроскоп. Показания давления регистрируются с помощью манометров.

Анализ результатов

Для каждого образца определены давления точки пузырька и температура проникновения льда, что соответствует определенной точке на графике (рис. 1). По экспериментальным данным найдена линейная корреляционная зависимость, которая хорошо интерполирует экспериментальные точки.

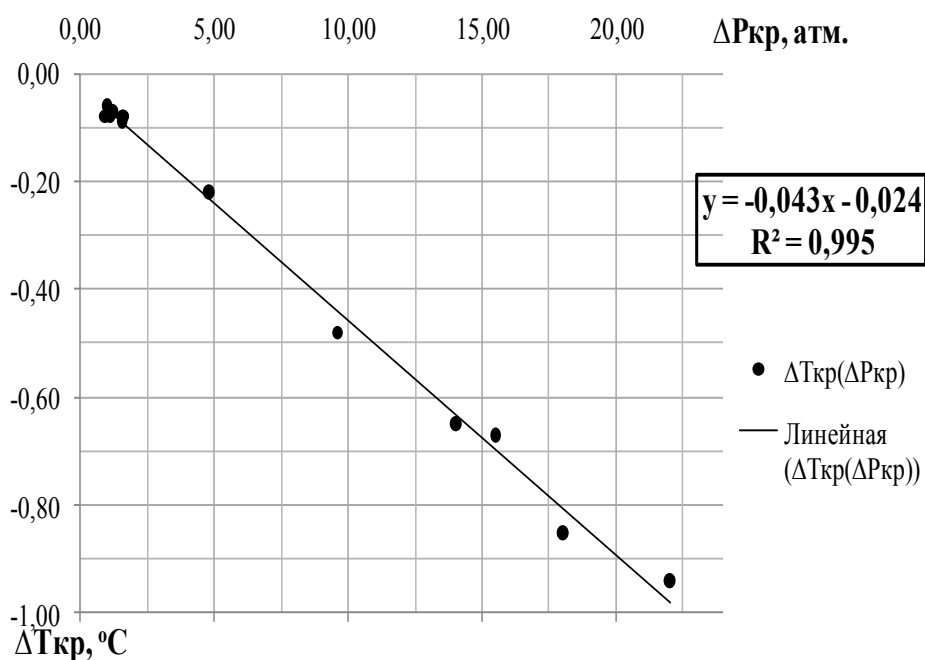


Рис. 1. Корреляционная зависимость давления точки пузырька ($\Delta P_{кр}$) от температуры проникновения льда через образец ($T_{кр}$) различных образцов керамики

Если принять, что угол смачивания для исследованных керамических фильтров равен нулю, то из корреляционной зависимости и известного значения коэффициента поверхностного натяжения «вода-воздух» находится коэффициент поверхностного натяжения «лед-вода», который оказывается равным 0,039 Дж/м². По результатам, полученным ранее [1], коэффициент поверхностного натяжения в системе «лед-вода» зависит от способа измерения и находится в диапазоне от 0,033 до 0,044 Дж/м².

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горелик Я. Б. Физика и моделирование криогенных процессов в литосфере / Я. Б. Горелик, В. С. Колунин. Новосибирск, 2002. 317 с.
2. ГОСТ Р 50516-93. Мембраны полимерные. Метод определения точки пузырька плоских мембран. М., Госстандарт России, 1993, 8 с.
3. Колунин В. С. Метод определения максимального размера сквозных пор керамики по температуре начала кристаллизации воды / В. С. Колунин, З. А. Ишкова // Приборы и техника эксперимента. 2015. № 5.
4. Основы геокриологии. Ч. 4. Динамическая геокриология / под. ред. Э. Д. Ершова. М.: Изд-во МГУ, 2001. 688 с.
5. Пат. 2248552 Российская Федерация, МПК 7 G 01 N 15/08. Способ определения максимального размера пор мембраны методом пузырька / А. В. Десятов, И. М. Извольский. № 2003115928/28; заявл. 29.05.2003; опубл. 20.03.2005. Бюл. № 8. 5 с.
6. Пат. 2558378 Российская Федерация, МПК G 01 N 15/08. Способ определения максимального размера пор мембраны / В. С. Колунин, З. А. Губарькова, А. В. Колунин. № 2014108632/28; опубл. 05.03.2014. Бюл. № 22.
7. Плаченев Т. Г. Порометрия / Т. Г. Плаченев, С. Д. Колосенцев. Л.: Химия, 1988. 175 с.
8. Цытович Н. А. Механика мерзлых грунтов / Н. А. Цытович. М.: Высш. шк., 1973. 448 с.
9. Черемской П. Г. Методы исследования пористости твердых тел / П. Г. Черемской. М.: Энергоатомиздат, 1985. 112 с.
10. Koopmans R. W. R. Soil freezing and soil water characteristic curves / R. W. R. Koopmans, R. D. Miller // Soil Science Society of America, Proceedings. 1966. No 30. Pp. 680-685.

Zoya A. ISHKOVA¹
Vladimir S. KOLUNIN²

THE DETERMINATION OF CAPILLARY PROPERTIES OF FINELY POROUS MEDIUM BY THE WATER CRYSTALLIZATION ONSET

¹ Staff Member at the Institute of the Earth's Cryosphere
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
z.ishkova@yandex.ru

² Dr. Sci. (Geol.-Mineral.),
Tyumen State Oil and Gas University;
Institute of the Earth's Cryosphere
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
askold@ikz.ru

Abstract

This paper presents the results of a study of capillary properties of water-saturated porous ceramics from ice and air penetration through it. A method for determining the maximal size of the through pore based on the measurement of temperature of water crystallization onset is described. The temperature at which ice penetrates into the ceramics, the temperature of crystallization onset, and the maximum size of the through channel by the bubble point method were experimentally determined. The correlation dependence between the temperature of ice penetration and gas pressure at the bubble point was constructed on the experimental data. The obtained value of the surface tension coefficient of "water-ice" (0,039 J/m²) is in good agreement with the results published earlier.

Keywords

Water-ice, through pores, phase change, ceramics, frost heaving.

DOI: 10.21684/2411-7978-2016-2-1-19-25

Citation: Ishkova Z. A., Kolunin V. S. 2016. "The Determination of Capillary Properties of Finely Porous Medium By the Water Crystallization Onset." Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 2, no 1, pp. 19-25.
DOI: 10.21684/2411-7978-2016-2-1-19-25

REFERENCES

1. Cheremskoi P. G. 1985. *Metody issledovaniya poristosti tverdykh tel* [Research Methods of Solid Body Porosity]. Moscow: Energoatomizdat.
2. Desyatov A. V., Izvolskii I. M. 2005. Russian Federation Patent no 2248552 “Sposob opredeleniya maksimalnogo razmera por membrany metodom puzyrka” [A Method for Determining the Maximum Pore Size of the Membrane by Bubble Sort Method], March 20.
3. Ershova E. D. (ed.). 2001. *Osnovy geokriologii. Ch. 4. Dinamicheskaya geokriologiya* [Fundamentals of Geocryology. Part 4. Dynamic Geocryology]. Moscow: Moscow State University Publishing House.
4. Gorelik Ya. B., Kolunin V. S. 2002. *Fizika i modelirovanie kriogennykh protsessov v litosfere* [Physics and Modeling of Cryogenic Processes in the Lithosphere]. Novosibirsk.
5. GOST R 50516-93. 1993. *Membrany polimernye. Metod opredeleniya tochki puzyrka ploskikh membrane* [Polymer membranes. Membrane Bubble Point Determination Technique]. Moscow: Gosstandart Rossii.
6. Kolunin V. S., Gubarkova Z. A., Kolunin A. V. 2014. Russian Federation Patent no 2558378 “Sposob opredeleniya maksimalnogo razmera por membrany” [A Method for Determining the Maximum Pore Size of the Membrane], March 5.
7. Kolunin V. S., Ishkova Z. A. 2015. “Metod opredeleniya maksimalnogo razmera skvoznykh por keramiki po temperature nachala kristallizatsii vody” [A Method for Determining the Maximal Size of through Pores of Ceramics from the Temperature of the Water Crystallization Onset]. *Pribory i tekhnika*, no 5.
8. Koopmans R. W. R., Miller R. D. 1966. “Soil freezing and soil water characteristic curves.” *Soil Science Society of America, Proceedings*, no 30, pp. 680-685.
9. Plachenov T. G., Kolosentsev S. D. 1988. *Porometriya* [Porometry]. Leningrad: Khimiya.
10. Tsytoovich N. A. 1973. *Mekhanika merzlykh gruntov* [Mechanics of Frozen Soil]. Moscow: Vysshaya shkola.