

<https://doi.org/10.47612/2079-3928-2024-2-131-136>
УДК 624.131.37

Поступила в редакцию 25.10.2024
Received 25.10.2024

УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА ЗАМЕРЗАНИЯ ВОДЫ В ГРУНТАХ, ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ПОРОВЫХ РАСТВОРАХ

А. Г. Бровка, И. В. Дедюля

Институт природопользования НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Аннотация. В статье представлены модернизированная установка и методика для определения температуры начала замерзания воды в грунтах, горных породах и поровых растворах. Для обеспечения независимого от температуры в морозильной камере регулирования интенсивности охлаждения образцов рабочая камера установки модернизирована путем дополнения ее охранным нагревателем, помещенным на корпус устройства, и контрольной дифференциальной термопарой, встроенной в слой теплоизоляции устройства. Это дает возможность путем регулирования напряжения питания нагревателя снизить перепад температуры в слое изоляции и тем самым обеспечить замедление охлаждения в период вероятного начала замерзания исследуемых образцов, что позволит более точно определить температуру начала замерзания. Установка может использоваться для экспрессного определения температуры начала замерзания воды в грунтах, горных породах и поровых растворах.

Ключевые слова: температура переохлаждения воды; температура замерзания воды; фазовые переходы воды в лед; грунт; горная порода; поровый раствор.

Для цитирования. Бровка А. Г., Дедюля И. В. Установка и методика для определения температуры начала замерзания воды в грунтах, горных породах и поровых растворах // Природопользование. – 2024. – № 2. – С. 131–136.

INSTALLATION AND METHODOLOGY FOR DETERMINING THE TEMPERATURE OF THE BEGINNING OF WATER FREEZING IN SOILS, ROCKS AND PORE SOLUTIONS

A. G. Brovka, I. V. Dedyulya

Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Abstract. The article presents a modernized installation and a methodology for the determining of the temperature of the onset of the freezing of water in soils, rocks and pore solutions. In order to provide independent from the temperature in the freezing chamber regulation of the samples cooling intensity, the working chamber of the unit is modernized by supplementing it with a security heater placed on the body of the device and a control differential thermocouple embedded in the thermal insulation layer of the device. This makes it possible by regulating the heater supply voltage to reduce the temperature difference in the insulation layer and thereby provide the slowdown of cooling during the period of the probable onset of the samples freezing under study, which will provide more accurate determination of the onset temperature of freezing. The installation can be used to express determination of the freezing onset temperature of water in soils, rocks and pore solutions.

Keywords: water supercooling temperature; water freezing temperature; phase transitions of water into ice; soil; rock; pore solution.

For citation. Brovka A. G., Dedyulya I. V. Installation and methodology for determining the temperature of the beginning of water freezing in soils, rocks and pore solutions. *Nature Management*, 2024, no. 2, pp. 131–136.

Введение. Температура начала замерзания воды в дисперсных породах зависит, прежде всего, от энергии связи воды с органоминеральной фазой этих пород и степени их засоленности. Данный показатель является важным для характеристики состояния влаги в почвах, грунтах и горных породах. На практике [1–4] для экспериментального определения температуры начала замерзания воды в дисперсных породах, а также температуры замерзания растворов используют криоскопический метод, который основан на регистрации температуры в процессе охлаждения и замерзания. При постоянной

скорости отвода тепла от промерзающей системы после начала замерзания воды на кривой, отражающей зависимость температуры от времени $T = T(\tau)$ появляется характерный изгиб, который объясняется наличием теплоты фазового перехода вода – лед (рис. 1).

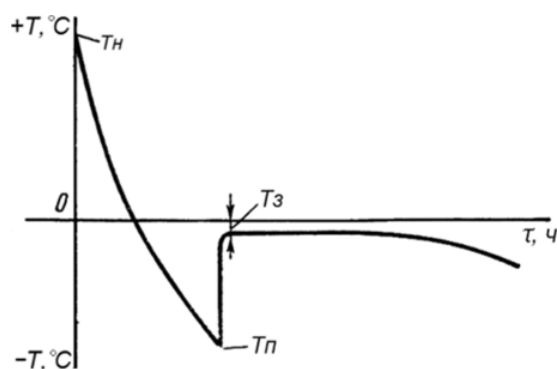


Рис. 1. Типичная кривая переохлаждения и замерзания воды в ограниченном объеме грунта: T_n – начальная температура; T_n – температура переохлаждения; T_z – температура начала замерзания

Fig. 1. Typical curve of subcooling and freezing of water in a limited volume of soil: T_n – initial temperature; T_n – subcooling temperature; T_z – freezing onset temperature

Кроме того, поскольку при промерзании любых влажных дисперсных систем вода в них значительно переохлаждается, на этой кривой фиксируется скачок температуры. Скачок этот тем больше, чем больше было переохлаждение. В идеале температура, соответствующая верхнему значению скачка, должна быть температурой начала замерзания влаги. Однако после глубокого переохлаждения, которое может быть ниже температуры начала замерзания на 4–10 °С, происходит резкое замерзание, в результате которого количество незамерзшей влаги в образце и концентрация порового раствора повышаются за счет частичного вымораживания влаги. Поэтому зарегистрированная находящимся в исследуемом грунте или растворе датчиком температура будет ниже истинной температуры начала замерзания воды или раствора. Исключить нежелательное переохлаждение и тем самым максимально приблизить измеряемое значение температуры к истинному можно путем активизации начала кристаллизации. Для этой цели можно использовать различные приемы, такие как встряхивание, постукивание по корпусу емкости с образцом, внесение затравок близких к структуре льда и т. п. Известно, что при образовании первых кристаллов льда начало фазового перехода воды в лед распространяется на весь объем образца. Это явление было использовано для инициализации кристаллизации воды с помощью так называемых инициаторов кристаллизации, представляющих собой тонкую трубочку, заполненную исследуемым материалом и выходящую из кюветы с образцом за пределы теплоизоляции образца в объем морозильной камеры [5]. В последующем с использованием инициаторов кристаллизации в лаборатории физико-химической механики природных дисперсных систем Института природопользования НАН Беларуси было разработано устройство для исследования температуры начала замерзания воды в грунтах и растворах [6]. В настоящее время с целью повышения точности метода это устройство и методику соответствующих исследований предлагается усовершенствовать.

Конструкция устройства и установка. На рис. 2 представлены конструкция модернизированного устройства и установка для определения температуры начала замерзания воды в грунтах и растворах. Варианты конструкции устройства могут быть предусмотрены от двух до четырех одновременно исследуемых образцов грунтов, горных пород и поровых растворов в закрытых латунных гильзах 1, которые размещаются в отверстиях массивного металлического корпуса 2. Благодаря дистанционным кольцам 3, гильзы и корпус не соприкасаются между собой. Через верхние пробки латунных гильз в материал введены медь-константановые термодпары, помещенные в медицинские иглы 4. Снизу гильзы закрыты пробками, через которые пропущены пластмассовые трубки диаметром 5 мм, исполняющие роль инициаторов кристаллизации 6. Трубки заполнены тем же материалом, что и латунные гильзы. Закрытый конец инициаторов кристаллизации на 20–40 мм выходит за пределы теплоизоляции 5, а открытые концы контактируют с материалом в латунных гильзах. Устройство, установленное на подставку из эбонита 7 и закрытое крышкой 8, помещают в морозильную камеру при температуре термостатирования на 8–10 °С ниже предполагаемой температуры начала замерзания исследуемых образцов. Указанная температура морозильной камеры необходима для гарантированного

замерзания воды в инициаторах кристаллизации. Провода термодатчиков температуры, контролирующей температуру образцов, выпускают через отверстие в крышке, и нулевые спаи этих датчиков термостатируют в термосе со льдом 9.

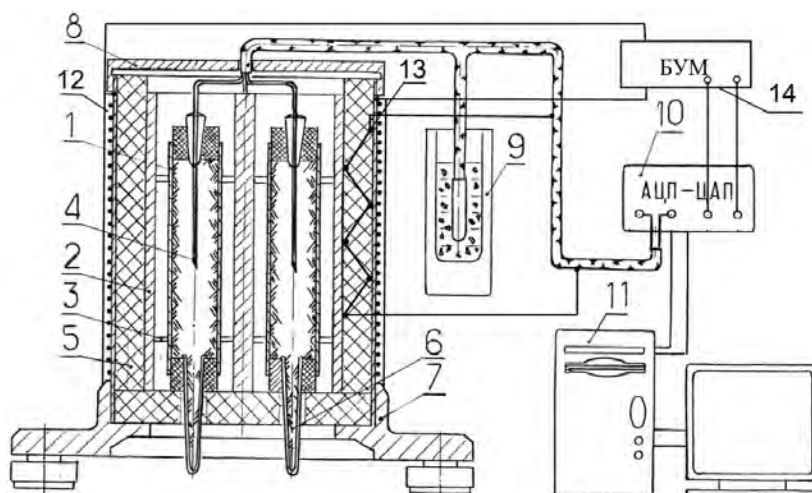


Рис. 2. Схема устройства для определения температур начала замерзания растворов и воды в дисперсных материалах: 1 – гильза с образцом; 2 – корпус; 3 – кольцо дистанционное; 4 – датчик температуры; 5 – теплоизоляция; 6 – инициатор кристаллизации; 7 – основание; 8 – крышка; 9 – ноль-термостат; 10 – АЦП–ЦАП; 11 – компьютер; 12 – охранный нагреватель; 13 – батарея контрольных дифференциальных термопар; 14 – блок усиления мощности (БУМ)

Fig. 2. Schematic diagram of the device for determining the freezing onset temperatures of solutions and water in dispersed materials: 1 – sample sleeve; 2 – housing; 3 – remote ring; 4 – temperature sensor; 5 – thermal insulation; 6 – crystallisation initiator; 7 – base; 8 – cover; 9 – zero-thermostat; 10 – ADC–DAC; 11 – computer; 12 – guard heater; 13 – battery of control differential thermocouples; 14 – power amplification unit

Анализ выполненных исследований по определению температуры начала замерзания воды в грунтах и растворах показал, что погрешности данных определений, оцененные с помощью калориметрического метода и тестовых определений на растворах с известными концентрациями солей, зависят от интенсивности (скорости) охлаждения, а скорость охлаждения – от температуры термостатирования, т. е. от температуры в морозильной камере. Для обеспечения независимого от температуры в морозильной камере регулирования интенсивности охлаждения образцов предлагается модернизировать рассматриваемое устройство путем дополнения его охранным нагревателем 12, помещенным на корпус устройства, и батареей контрольных дифференциальных термопар 13, встроенной в слой теплоизоляции устройства. Это дает возможность путем регулирования напряжения питания нагревателя снизить перепад температуры в слое изоляции и замедлить скорость охлаждения в период вероятного начала замерзания исследуемых образцов, что повысит точность определения температуры начала замерзания.

Принцип работы установки основан на регистрации кинетики изменения температуры исследуемых образцов в ходе их охлаждения. Переохлаждение воды при этом сводится к минимуму (не более 0,4–0,8 °С) за счет применения в данной установке инициаторов кристаллизации и оптимизации интенсивности охлаждения. Промерзание образца начинается снизу от инициатора кристаллизации по мере достижения поровой влажной температуры начала замерзания. Для регистрации кинетики изменения температуры установка укомплектована компьютерной системой, включающей компьютер типа PC AT 11 с четырехканальным портом 10 и блоком усиления мощности БУМ 14, разработанными УП «УНИТЕХПРОМ БГУ». Созданное в лаборатории программное обеспечение позволяет визуализировать и регистрировать динамику изменения температуры в ходе опыта с ошибкой, не превышающей 0,03 °С. Температура начала замерзания воды в горных породах и растворах определяется по характерным точкам на термограмме охлаждения образца.

Следует отметить, что погрешность определения температуры замерзания воды в дисперсных средах и растворах в основном зависит от учета вымерзания воды в процессе переохлаждения. В представленном методе эта погрешность минимизирована до величины не более 0,15 °С. Более точное определение температуры начала замерзания можно получить с помощью калориметра [7] путем

дополнительного учета тепловых эффектов, но с учетом трудоемкости и длительности процесса определения калориметрическим методом представленный метод может использоваться на стадии предварительных исследований для экспрессного определения температуры начала замерзания воды больших партий образцов грунтов, горных пород и поровых растворов с оценкой эффективной концентрации солей.

Методика проведения опытов. При определении температуры замерзания поровой влаги латунные гильзы и инициаторы кристаллизации заполняют исследуемым материалом. Затем инициаторы через резиновую пробку вставляют в гильзы. При сборке необходимо обеспечить хороший контакт материала в гильзе с материалом кристаллизатора.

При определении температуры начала замерзания растворов инициаторы кристаллизации заполняют кварцевым песком, или в них вставляют свернутый бумажный фильтр, после чего для пропитки погружают в исследуемый раствор. Затем их вставляют в гильзу, которую заполняют исследуемым раствором.

После погружения в исследуемый грунт или раствор измерительного спая термодпары гильзы вставляют в корпус и закрывают плотной крышкой. Собранную установку помещают в морозильную камеру, температура которой на 8–10 °С ниже предполагаемой температуры начала замерзания. Датчики температуры через соединительные провода подключают к регистрирующим приборам.

В собранной установке часть каждого кристаллизатора расположена в свободном объеме подставки, которая сообщается с пространством морозильной камеры. Поэтому вода в инициаторе кристаллизации достаточно быстро переохлаждается и замерзает. В кассете исследуемый материал охлаждается медленнее из-за значительной теплоемкости металлического стакана и наличия теплоизоляции. Понижение температуры образцов и градиент температуры в слое теплоизоляции контролируются с помощью регистрирующей аппаратуры. Следует отметить, что в случае, если конструкция устройства предусмотрена для одновременного исследования двух образцов, температура образцов и градиент температуры в слое теплоизоляции контролируются и регулируются с помощью компьютерной системы. В конструкциях для трех и четырех одновременных исследований температура образцов контролируется с помощью компьютерной системы, а градиент температуры в слое теплоизоляции контролируется и регулируется с помощью измерителей регуляторов типа Овен.

В начальный период интенсивность изменения температуры должна составлять 10–15 °С/ч. С приближением температуры к области предполагаемого начала замерзания включается охранный нагреватель, который обеспечивает снижение интенсивности изменения температуры до 0,2–0,4 °С/ч, не изменяя температуры в морозильной камере. Такой подход позволяет быстро снизить температуру образцов до зоны фазового перехода воды в лед, а затем в медленном режиме охлаждения войти в зону фазовых переходов и при минимальном переохлаждении зафиксировать начала фазовых переходов воды в лед в исследуемых образцах. При этом на мониторе компьютера ведется визуальное наблюдение за изменением температуры исследуемых образцов. После прохождения характерных точек на кривых охлаждения и выхода всех исследуемых образцов на понижение температуры после переохлаждения, повышения температуры до горизонтального участка кривой, файл записывают в базу данных компьютера и опыт прекращают. После окончания опыта установку извлекают из морозильной камеры, снимают крышку корпуса и извлекают латунные гильзы с образцами. Затем после оттаивания образцов из гильз вынимают датчик температуры, инициатор кристаллизации и пробы образцов извлекают для определения влажности методом термостатной сушки. Латунные гильзы и инициатор кристаллизации моют в проточной воде, протирают и вместе со всей установкой просушивают.

Определение осмотического потенциала влаги в грунтах и горных породах по температуре начала замерзания. В общем случае понижение температуры начала замерзания воды в грунтах и горных породах определяется действием поверхностных сил на границе раздела влаги и органоминеральной составляющей скелета почвогрунтов, действием капиллярных сил, а также наличием водорастворимых соединений в поровой влаге. Составляющая химического потенциала влаги, обусловленная первыми двумя факторами, носит обобщенное название матричной составляющей. Тензиометры, как правило, фиксируют только матричную составляющую химического потенциала, или капиллярный потенциал.

Для определения осмотического потенциала, или осмотической составляющей химического потенциала, используется криоскопический метод, основанный на использовании однозначной зависимости осмотического потенциала и температуры замерзания порового раствора в водонасыщенных почвогрунтах от концентраций водорастворимых соединений. При влагонасыщении почвогрунтов значение матричного или капиллярного потенциала становится близким к нулю и температура замерзания в такой среде будет определяться только наличием в поровом растворе водорастворимых соединений. Поэтому при проведении исследований образец необходимо вначале увлажнить до состояния полного влагонасыщения.

Понижение температуры замерзания растворов является коллигативным свойством, и его зависимость от концентрации определяется формулой

$$\Delta T = Km, \quad (1)$$

где K – криоскопическая постоянная (для воды $K = 1,86 \text{ К}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$); m – суммарная моляльная концентрация всех растворенных в поровой влаге веществ.

Выражение, связывающее осмотический потенциал с концентрацией и температурой, имеет вид:

$$\Delta\mu_s = \frac{MRT}{\rho_p}, \quad (2)$$

где M – суммарная молярная концентрация всех растворенных в поровой влаге веществ; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$); T – температура при которой проводятся измерения; K ; ρ_p – плотность порового раствора, кг/л.

Моляльная и мольная концентрации связаны соотношением

$$M \approx m\rho_p. \quad (3)$$

Соотношение (3) справедливо для растворов, плотность которых близка к плотности воды, т. е. для достаточно разбавленных.

Из выражений (1)–(3) после необходимых подстановок и преобразований следует выражение для расчета осмотического потенциала

$$\Delta\mu_s = \frac{\Delta TRT}{K}. \quad (4)$$

Для проведения опыта при тщательном перемешивании в образец добавляют дистиллированную воду до установления нулевого потенциала влаги. Последний контролируется тензиометром или визуально по признакам появления в образце свободной влаги. После этого определяют температуру начала замерзания влаги в увлажненном образце по вышеприведенной методике.

Используя значение ΔT и соотношение влагосодержаний в исходном и увлажненном образцах, рассчитывают $\Delta\mu_0$ по формуле

$$\Delta\mu_0 = \frac{\Delta T}{K} RT \frac{W}{W_0}, \quad (5)$$

где W – влагосодержание образца, при котором определяется осмотический потенциал; W_0 – влагосодержание, соответствующее состоянию полного влагонасыщения образца.

Если влагосодержание образца достаточно велико, то возможен другой путь определения осмотической составляющей потенциала влаги. Для этого необходимо на центрифуге отжать необходимый для эксперимента объем поровой влаги, определить температуру начала её замерзания и по формуле (4) рассчитать искомый потенциал.

На основании формул (2) и (3) можно также рассчитать мольную концентрацию водорастворимых соединений в засоленных грунтах и мерзлых:

$$M = \frac{\Delta T}{K} \rho_p \frac{W}{W_0}. \quad (6)$$

Заключение. Модернизированная установка и методика для определения температуры начала замерзания воды в грунтах, горных породах и поровых растворах прошли испытания в лаборатории физико-химической механики природных дисперсных систем и используются при выполнении исследований по бюджетной и договорной тематикам, связанным с промерзающими грунтами, горными породами и глиносолевыми шламами. В частности, модернизированная установка в настоящее время используется для определения температуры начала замерзания воды в рыхлых горных породах, отобранных на территории Белорусской антарктической станции. Такие исследования позволяют на предварительном этапе оперативно оценить степень физико-химической связанности влаги с твердой фазой дисперсных пород и наличие в поровом растворе растворенных веществ.

Список использованных источников

1. Мотенко, Р. Г. Температура начала замерзания и фазовый состав влаги грунтов различного гранулометрического состава при нефтесолевым загрязнении / Р. Г. Мотенко, Э. С. Гречищева // Материалы пятой конф. геокриологов России, Москва, 14–17 июня 2016 г. – М. : Университетская книга, 2016. – Т. 3. – С. 69–76.
2. Закономерности кристаллизации воды при промерзании дисперсных грунтов / В. Н. Голубев [и др.] // Криосфера Земли. – 2018. – Т. XXII, № 1. – С. 20–26.
3. Колунин, В. С. Метод «начала кристаллизации» воды для определения температуры начала замерзания грунтов / В. С. Колунин, З. А. Ишкова // Криосфера Земли. – 2019. – Т. XXIII, № 6. – С. 3–7.
4. Определение температуры начала замерзания грунтов на основе измерения потенциала поровой воды / Е. М. Чувилин [и др.] // Криосфера Земли. – 2020. – Т. XXIV, № 6. – С. 11–20.
5. Бровка, Г. П. Установка для определения температуры начала замерзания в грунтах и растворах / Г. П. Бровка, И. В. Дедюля // Информационный листок о научном достижении. – № 90-67. – БелНИИНТИ Госплана БССР.
6. Комплекс методов экспериментального исследования процессов тепломассопереноса в промерзающих грунтах и горных породах / Г. П. Бровка [и др.] // Материалы пятой конф. геокриологов России, Москва, 14–17 июня 2016 г. – М. : Университетская книга, 2016. – Т. 3. – С. 11–17.
7. Бровка, А. Г. Приборы и методы исследования теплофизических характеристик и фазового состава воды горных пород при отрицательных температурах / А. Г. Бровка, И. И. Романенко // Горная механика. – 2009. – № 1. – С. 71–79.

References

1. Motenko R. G., Grechishcheva E. S. *Temperatura nachala zamerzaniya i fazovyy sostav vlagi gruntov razlichnogo granulomet-richeskogo sostava pri neftesolevom zagryaznenii* [Freezing onset temperature and phase composition of soil moisture of different granulometric composition at oil-salt pollution]. *Materialy pyatoy konf. geokriologov Rossii* [Proc. Fifth Conf. of Geocryologists of Russia]. Moscow, Universitetskaya kniga Publ., 2016, vol. 3, pp. 69–76. (in Russian)
2. Golubev V. N., e.a. *Zakonomernosti kristallizatsii vody pri promerzanii dispersnyh gruntov* [Regularities of water crystallisation at freezing of dispersed soils]. *Kriosfera Zemli = Cryosphere of the Earth*, 2018, vol. XXII, no.1, pp. 20–26. (in Russian)
3. Kolunin V. S., Ishkova Z. A. *Metod "nachala kristallizatsii" vody dlya opredeleniya temperatury nachala zamerzaniya gruntov* [Method of water 'crystallisation onset' for determining the freezing start temperature of soils]. *Kriosfera Zemli = Earth Cryosphere*, 2019, vol. XXIII, no. 6, pp. 3–7. (in Russian)
4. Chuvilin E. M., e.a. *Opredelenie temperatury nachala zamerzaniya gruntov na osnove izmereniya potentsiala porovoy vody* [Determination of the soil freezing onset temperature based on the measurement of the pore water potential]. *Kriosfera Zemli = Earth Cryosphere*, 2020, vol. XXIV, no. 6, pp. 11–20.
5. Brovka G. P., Dedyulya I. V. *Ustanovka dlya opredeleniya temperatury nachala zamerzaniya v gruntah i rastvorah* [Installation for determining the freezing start temperature in soils and solutions]. *Informatsionnyy listok o nauchnom dostizhenii = Information Sheet on Scientific Achievement*, no. 90–67, BelNIINTI of the State Planning Committee of the BSSR. (in Russian)
6. Brovka G. P., e. a. *Kompleks metodov eksperimental'nogo issledovaniya processov teplomassopere-nosa v pro-merzayushchih gruntah i gornyh porodah* [Complex of methods for experimental study of heat and mass transfer processes in freezing soils and rocks]. *Materialy pyatoy konf. geokriologov Rossii* [Proc. Fifth Conf. of Geocryologists of Russia]. Moscow, Universitetskaya kniga Publ., 2016, vol. 3, pp. 11–17. (in Russian)
7. Brovka A. G., Romanenko I. I. *Pribory i metody issledovaniya teplofizicheskikh harakteristik i fazovogo sostava vody gornyh porod pri otritsatel'nyh temperaturah* [Devices and methods for studying the thermophysical characteristics and phase composition of rock water at subzero temperatures]. *Gornaya mekhanika = Mining Mechanics*, 2009, no. 1, pp. 71–79. (in Russian)

Информация об авторах

Бровка Андрей Геннадьевич – научный сотрудник, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, г. Минск, Беларусь). E-mail: andrew_brovka@rambler.ru

Дедюля Иван Владимирович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, г. Минск, Беларусь). E-mail: dedyulyaivan@yandex.by

Information about the authors

Andrey G. Brovka – Researcher, Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny Str., 220076, Minsk, Belarus). E-mail: andrew_brovka@rambler.ru

Ivan V. Dedyulya – Ph. D. (Technical), Senior Researcher, Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny Str., 220076, Minsk, Belarus). E-mail: dedyulaivan@yandex.by