УДК 550.36-504.3

НАРУШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В МАССИВЕ ГОРНЫХ ПОРОД ВСЛЕДСТВИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ГОРЯЧЕЙ ВОДЫ

А. М. Самедов, докт. техн. наук, Д. В. Зима, студ. (НТУУ «КПИ»)

Розглянуто хімічні процеси, що протікають в гірських породах при дії гарячої води і високої температури під час експлуатації теплових споруд. Запропоновані рівняння, які описують зміни термодинамічних характеристик гірських порід – ентропії, ентальпії та вільної енергії, що залежать від температури та вологості.
Ключові слова: гірські породи, гаряча вода, температура, термічні характеристики, екологічна рівновага.

Представлены химические процессы, протекающие в горных породах при воздействии горячей воды и высокой температуры во время эксплуатации тепловых сооружений. Предложены уравнения, описывающие изменения термодинамических характеристик горных пород – энтропии, энтальпии и свободной энергии, зависящие от температуры и влажности.
Ключевые слова: горные породы, горячая вода, температура, термические характеристики, экологическое равновесие.

Chemical processes that flow in rocks under the influence of hot water and high temperature during exploitation industrial furnaces and application of basic conformities to the law of chemical thermodynamics are considered. Equalizations that describe changes in thermodynamics descriptions of rocks are given.
Key words: rocks, hot water, temperature, thermal behavior, ecological balance.

Среди огромного разнообразия природных минералов только часть их участвует в образовании горных пород. К числу минералов, называемых породообразующими, относятся кварц, полевые шпаты, слюды, карбонаты, сульфаты, глиноземы и железисто-магнезиальные минералы. Эти минералы отличаются друг от друга различными свойствами. Некоторые из них имеют высокую прочность, твердость или химическую стойкость. Например, кварц имеет прочность при сжатии 2000 МПа, твердость 7 по 10-балльной шкале; твердость глинозема (свободного корунда) достигает 9 по 10-балльной шкале; прочность при сжатии полевых шпатов составляет 120...170 МПа, твердость – 6...6,5). Другие минералы имеют незначительную прочность (например, прочность гипса при сжатии – 3,5...5,5 МПа), невысокую химическую стойкость, способность поглощать воду. Отдельные минералы обладают способностью легко расщепляться по плоскостям (например, слюда), уменьшая этим прочность горной породы, в состав которой они входят. Эти свойства, а также химический состав минералов определяют растворимость горных пород при увлажнении, особенно горячей водой или водяными парами.

Породообразующие минералы входят в состав горных пород. Например, состав гранита приблизительно такой: калиевого полевого шпата – 40...70 %; кварца – 20...40 %; слюды – 5...20 %; полевые шпаты и кварц входят в состав сиенита, габбро, лабрадорита, диорита, трахита, андезита, базальта, порфира, диабаза и т.д.

Горные породы содержат также различные химические окислы: $CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, K_2O, Na_2O, MgO, MnO, FeS_2, SO_3$ и т.д.

При химическом выветривании под действием высокой температуры (более 200 °С) и горячей воды (более 60 °С) или водяного пара (более 250 °С) многие горные породы разрушаются и образуются: псевдоволластонит – $CaO \cdot SiO_2$, ранкинит – $3CaO \cdot 2SiO_2$, анортит – $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, мелилит – $2CaO\,(Fe, Mn)O \cdot 2SiO_2$, муллит – $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, геленит – $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и т.д. Эти минералы представляют собой γ-модификации, при обычных температурах в химические соединения не вступают и цементирующих свойств не имеют. В результате действия высоких температур они активизируются и переходят в более активные β или α-модификации. Например, калиевые шпаты при температуре 1170...1550 °С плавятся и при охлаждении дают высокопрочный фаянс. Кварц при температуре 575 °С переходит в α-модификацию, а при нагревании до 870 °С полностью изменяет свойства и переходит в тридимит, при 1710 °С плавится и при остывании образует кварцевое стекло (аморфный кремнезем).

В результате увлажнения горячей водой железисто-магнезиальная слюда (биотит) окисляется, гидратируется. При температуре 800...1000 °С влажный биотит изменяет свою структуру, увеличивает объем в 20...25 раз и дает вспученный вермикулит. Вермикулит – это сложный алюмосиликат магния, продукт изменения слюд, преимущественно биотита.

В химических процессах, протекающих в горных породах под действием горячей воды или водяных паров, а также высокой температуры, не всегда удается устанавливать какие-либо закономерности экспериментальным путем. Поэтому применение основных положений и закономерностей химической термодинамики в описании процессов, протекающих в горных породах при увлажнении их горячей водой и при нагревании, позволит проследить изменение физико-механических, теплофизических и химико-минералогических свойств горных пород.

Подробные сведения об основных положениях и закономерностях химической термодинамики приведены в ряде литературных источников [1–8]. Горная порода и теплоноситель (нагретая подземная вода) составляют систему, где протекают сложные химико-физические, физико-механические и тепломассообменные процессы. Поэтому наиболее полную термодинамическую характеристику данной системы можно получить с помощью набора таких функций состояния, как энтропия (S), энтальпия (H), теплоемкость при постоянном давлении (C_p) и изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия (G).

Зависимость теплоемкости от температуры в горных породах выражается эмпирическими степенными рядами следующего вида:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (1)$$

где a, b, c – коэффициенты, зависящие от теплоемкости породы; T – температура.

Для известняка $a = 11{,}67, b = 1{,}08 \cdot 10^3, c = -1{,}56 \cdot 10^{-5}$;

для волластонита $a = 22{,}64, b = 3{,}6 \cdot 10^3, c = -6{,}52 \cdot 10^{-5}$;

для кварца $a = 11{,}22, b = 8{,}2 \cdot 10^3, c = -2{,}7 \cdot 10^{-5}$;

для хлора $a = 8{,}85, b = 0{,}16 \cdot 10^3, c = -0{,}68 \cdot 10^{-5}$;

для окиси железа Fe_2O_3 $a = 23{,}49, b = 18{,}6 \cdot 10^3, c = -3{,}55 \cdot 10^{-5}$ при температуре в интервале 25...800 °C.

Изменение энтропии в равновесном изобарическом процессе, которое можно отнести к началу увлажнения горячей водой некоторых горных пород (например, известняков, природных гипсов, доломитов и т.д.), определяется зависимостью

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT. \quad (2)$$

В изобарическом процессе тепло, передаваемое системе горячая вода–горная порода, расходуется на приращение некоторой функции состояния, называемой теплосодержанием или энтальпией:

$$H = U + PV, \quad (3)$$

где U и V – функции теплосодержания системы; P – давление.

Приращение энтальпии в процессе нагревания одного температурного поля минералов выражается интегралом следующего вида:

$$H_2 - H_1 = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (4)$$

Свободная энергия, протекающая в процессе, определяется уравнением

$$G = U - TS + PV = H - TS, \quad (5)$$

посредством которого наиболее полно выражаются все термодинамические свойства системы. После дифференцирования и преобразования уравнение (5) для равновесных процессов массива из увлажненной горячей водой горной породы приобретает вид

$$dG = -SdT - VdP \quad (6)$$

или в интегральной форме:

$$G_2 - G_1 = \Delta G = -\int_{T_1}^{T_2} SdT + \int_{P_1}^{P_2} VdP \,. \tag{7}$$

Практическое использование термодинамических функций при анализе состояния систем требует знания их в численном выражении и их изменения в зависимости от температуры и давления. Приведенные в работах [1–7] термодинамические величины определены для веществ в стандартных условиях, то есть при температуре 298,15 К (25 °С) и давлении 1 атм.

Определение термодинамических параметров горных пород – теплоемкости, энтальпии, молекулярного объема $M_о$, молекулярного веса $M_в$, энтропии – выполняется, как правило, опытным путем. С целью упрощения практических расчетов приводим эти параметры для некоторых широко встречающихся минералов, входящих в состав горных пород.

1. Известь CaO – молекулярный вес $M_в = 56,079$; молекулярный объем $M_о$ = 16,764 см^3/моль; приращение энтальпии ΔH = – 152796 кал/моль (при 25 °С); энтропия $S = 9,5$ · .

2. Волластонит $CaSiO_3$ – $M_в = 116,164$; $M_о = 39,93$ ^{3} ; $\Delta H = -389070$ ° ; $S = 20,9$ · .

3. Гематит Fe_2O_3 – $M_в = 159,692$; $M_о = 30,274$ ^{3} ; $\Delta H = -197100$ ° ; $S = 20,89$ · .

4. Периклаз MgO – $M_в = 40,311$; $M_о = 11,248$ ^{3} ; $\Delta H = -143500$ ° ; $S = 6,34$ · .

5. Энстатют $MgSiO_3$ – $M_в = 396$; $M_о = 31,47$ ^{3} ; $\Delta H = -370143$ ° ; $S = 16,30$ · .

6. Кварц SiO_2 – $M_в = 60,085$; $M_о = 22,688$ ^{3} ; $\Delta H = -216902$ ° ; $S = 10,43$ · .

7. Ферросилит $FeSiO_3$ – $M_в = 131,932$; $M_о = 33,52$ ^{3} ; $\Delta H = -285700$ ° ; $S = 22,18$ · , где 1 кал = 4,1858 Дж.

Данные по теплоемкости C_p отдельных составляющих или в целом горных пород при разных температурах используются для вычисления величины стандартной энтропии S с помощью выражения (2).

Для твердого тела, такого как горная порода, энтропия приобретает следующий вид:

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \,. \tag{8}$$

Величину свободной энергии, затраченной на протекание химического процесса растворения горных пород горячей водой, можно определить, используя уравнение Гиббса–Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S\,, \qquad (9)$$

которое характеризует изменение функции свободной энергии G в ходе процесса. Для расчета величины стандартной энергии, затраченной на процесс химического выщелачивания растворимых солей из состава горной породы при увлажнении горячей водой или водяным паром, которые нарушают экологическое равновесие окружающего массива горных пород или загрязняют источники подземных вод, можно использовать следующие формулы:

$$\Delta G^{\alpha}_{25^\circ C} = \Delta H^{\alpha}_{25^\circ C} - 25^\circ C \cdot \Delta S^{\alpha_{\text{элем.}}}_{25^\circ C}\,, \qquad (10)$$

где $\Delta S^{\alpha_{\text{элем.}}}_{25^\circ C}$ – разность стандартных значений энтропии S соединения или суммы энтропий слагающих его химических элементов; $\Delta H^{\alpha}_{25^\circ C}$ – разность энтальпии H соединения или суммы энтальпии слагающих его химических элементов при 25 °С. Верхние индексы α и $\alpha_{\text{элем}}$ в приращениях энтальпии ΔH и энтропии ΔS характеризуют фазы активации слагающих элементов вследствие влияния температуры, горячей воды или водяного пара до α-модификации химических элементов, входящих в состав горной породы.

Существует несколько способов расчета зависимости ΔG от температуры. При постоянном давлении ($dP = 0$)

$$G_2 - G_1 = \Delta G = -\int_{T_1}^{T_2} S dT\,. \qquad (10')$$

Как известно, многие элементы, входящие в состав горной породы, активизируются вследствие влияния высокой температуры и горячей воды и изменяют модификацию. Например, кварц, магнетит, муллит, гематит, волластонит и другие претерпевают от одного до нескольких превращений и переходов.

Кварц SiO_2 – удельный вес β-модификации 26,5 кН/м^3 – при нагревании до 575 °С и выше переходит в α-модификацию, увеличиваясь в объеме и уменьшаясь в весе. При нагревании до 870 °С кварц переходит в тридимит, удельный вес 22,6 кН/м^3, при 1470 °С превращается в β-кристобалит, а при 1710 °С плавится, и образуется кварцевое стекло (аморфный кремнезем) с удельным весом 23 кН/м^3.

Кварц при 25 °С имеет $\Delta G_{25^\circ C}$ = –204646 кал/моль; от 25 °С до 870 °С в β-модификации $\Delta G^{\beta-Q}_{870\,^\circ C}$ = –222630 кал/моль; при тридимите $\Delta G^{\beta-T_r}_{\text{до }1470\,^\circ C}$ = –222702 кал/моль; при β-кристобалите $\Delta G^{\beta-C_{\text{r}}}_{>1470^\circ C} = -243248$.

Карбонаты, которые в составе горной породы находятся в большом количестве в виде кальцита, магнезита и доломита, мало растворимы в воде (всего 0,07 г в 1 л), но быстро реагируют с кислотами. Например, при действии на кальцит (известняк) 10 %-го раствора соляной кислоты происходит «вскипание» с бурным выделением CO_2 по следующей реакции:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O .$$

Двуокись углерода CO_2, содержащаяся в горячей воде, резко повышает растворимость кальцита, находящегося в составе горной породы, так как при этом образуется кислый углекислый кальций $Ca(HCO_3)_2$, растворимость которого примерно в 100 раз больше, чем у $CaCO_3$.

В горных породах при увлажнении их горячей водой протекают полиморфные превращения и фазовые переходы веществ, которые осуществляются с изменением энтропии *S*, энтальпии *H* и теплоемкости C_p, зависящих от температуры перехода одной фазы в другую.

Например, железо в виде окиси, которое входит в состав любого вида горных пород в γ-модификации при температуре до 750 °С, имеет: C_p по формуле (1) с величинами: $a = 3,04, b = 7,58 \cdot 10^3, c = 0,6 \cdot 10^{-5}$, а при температуре выше 750 °С переходит в α-модификацию и имеет параметры C_p с величинами $a = 6,74, b = 7,60 \cdot 10^3, c = 0,63 \cdot 10^{-5}$.

Изменение энтропии составляющих химических элементов горной породы при различных температурах можно вычислить по формуле

$$S_T^\alpha = S_{25^o C}^\alpha + \int_{25^o C}^{T_1} \frac{C_p^{'}}{T} dT + \Delta S_{T_1}^{пер.} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^{''}}{T} dT + \Delta S_{T_2}^{пер} + ... + \Delta H \int_{T_{n-1}}^{T_n} \frac{C_p^n}{T} dT + \Delta S_{T_{n-1}}^{пер}, \quad (11)$$

где T_1, T_2, T_{n-1} – температура; $\Delta S_{T_1}^{пер}, \Delta S_{T_2}^{пер}, ..., \Delta S_{T_{n-1}}^{пер}$ – энтропии 1-го, 2-го,…, (*n*-1)-го переходов модификации; $C_p^{'}, C_p^{''}, ..., C_p^n$ – теплоемкости 1-й, 2-й, … , *n*-й модификации или фазового приращения. После введения значения C_p по (1) и раскрытия интегралов в уравнении (11) приобретает простую форму:

$$S_T^\alpha = S_{25^o c}^\alpha + \alpha' A_s^{'} + b' B_s^{'} + c' C_s^{'} + \Delta S_T + \alpha'' A_s + b'' B_s + c'' C_s + \Delta S_{T_2} + ...$$
$$+ a^n A_s^n + b^n B_s^n + c^n C_s^n + \Delta S_{T_{n-1}}^{пер} \quad (12)$$

где
$$A_s^{'} = \ln \frac{T_1}{25^\circ C}; B_s^{'} = (T_1 - 25^\circ C); C_s^{'} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{25^\circ C^2} - \frac{1}{T_1^2} \right);$$

$$A_s^{''} = \ln \frac{T_2}{T_1}; B_s^{''} = (T_2 - T_1); C_s^{''} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right);$$

……………………………………………………

$$A_s^n = \ln \frac{T_n}{T_{n-1}}; B_s^n = (T_n - T_{n-1}); C_s^n = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_n^2 - T_{n-1}^2} \right);$$

$a', b', c', a'', b'', c'', ..., a^n, b^n, c^n$ – коэффициенты теплоемкости C_p при фазовом превращении.

Следует отметить, что по температуре перехода $\Delta G_T^{пер} = 0$ приращение энтропии $\Delta S_T^{пер}$ горных пород можно найти из соотношения

$$\Delta S_T^{\text{пер}} = \frac{\Delta H_T^{\text{пер}}}{T^{\text{пер}}}. \quad (13)$$

Подобным же образом по формуле (12) преобразуются формулы энтальпии от температуры перехода для отдельных фаз:

$$\Delta H_T^{\alpha} = \Delta H_{25^\circ C}^{\alpha} + \int_{25^\circ C}^{T_1} C'_p dT + \Delta H_{T_1}^{\text{пер}} + \int_{25^\circ C}^{T_2} C_p dT + \Delta H_{T_2}^{\text{пер}} + \ldots + \int_{T_{n-1}}^{T_n} C_p^n dT + \Delta H_{T_{n-1}}^{\text{пер}}, \quad (14)$$

где $\Delta H_{T_1}^{\text{пер}}, \Delta H_{T_2}^{\text{пер}}, \ldots, \Delta H_{T_{n-1}}^{\text{пер}}$ – энтальпии 1-го, 2-го, …, (n–1)-го переходов в удобном для расчета виде.

$$\Delta H_T^{\alpha} = \Delta H_{25^o C}^{\alpha} + a' A'_H + b' B'_H + c' C'_H + \Delta H_{T_1}^{\text{пер}} + a'' A''_H + b'' B''_H + c'' C''_H + \Delta H_{T_2}^{\text{пер}} + \ldots +$$
$$a^n A_H^n + b^n B_H^n + c^n C_H^n + \Delta H_{T_{n-1}}^{\text{пер}}, \quad (15)$$

где
$$A'_H = (T_1 - 25\,^\circ C); B'_H = \frac{1}{2}\left(T_1^2 - 25^\circ C\right); C'_H = \frac{1}{25^\circ C} - \frac{1}{T_1};$$
$$A''_H = (T_2 - T_1); B''_H = \frac{1}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right); C''_H = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2};$$
……………………………………………………..
$$A_H^n = (T_n - T_{n-1}); B_H^n = \frac{1}{2}\left(T_n^2 - T_{n-1}^2\right); C_H^n = \frac{1}{T_n} - \frac{1}{T_{n-1}}.$$

При наличии заранее вычисленных величин S_T^{α} и ΔH_T^{α} можно довольно легко определить свободную энергию фазы:

$$\Delta G_T^{\alpha} = \Delta H_T^{\alpha} - T S_T^{\alpha}. \quad (16)$$

Изменение энтропии ΔS от давления P при постоянной величине T, то есть $T = \text{const}$, определяется дифференциальным уравнением

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP, \quad (17)$$

в котором частная производная характеризует изменение объема (V) фазы и определяется с помощью коэффициента теплового расширения:

$$\alpha_V = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (18)$$

где V_0 – объем фазы при стандартной температуре $T = 25^\circ C$.

Конкретное выражение зависимости свободной энергии от давления в изотермическом процессе ($dT = 0$) можно получить из уравнения следующего вида, если начальное давление принять равным 1 атм, то есть $P_{нач} = 1$:

$$\left(G_p - G_{P=1}\right)T^{\alpha} = \int_1^P V^{\alpha} dP, \qquad (19)$$

где T^{α} – температура при переходе в α-модификацию; V^{α} – объем при переходе в α-модификацию.

В связи с тем, что коэффициент теплового расширения α_V для горных пород невысокий, изменением объема от температуры нагрева можно пренебречь и считать его постоянным для каждой переходной фазы, если не учитывать пористость.

Однако при воздействии горячей воды и температуры $dT \neq 0$, поэтому свободная энергия имеет приращение, определяемое по формуле (16) и зависящее от приращения энтальпии ΔH_T^{α}, температуры T и энтропии S_T^{α} при переходе слагающих элементов горных пород в α-модификации.

Выводы

1. Породообразующие минералы обладают различными свойствами и переносят эти свойства в горные породы. Многие минералы при воздействии горячей воды, водяного пара или высокой температуры изменяют свою модификацию, активизируются и растворяются или выщелачиваются.

2. Химические процессы, протекающие в горных породах при увлажнении их горячей водой, водяными парами и действии на них высокой температуры можно объяснить с применением основных положений и закономерностей химической термодинамики, которые позволяют использовать термодинамические параметры, такие как энтропия, энтальпия, теплоемкость, свободная энергия и коэффициент теплового расширения.

3. Приведены численные значения молекулярного веса, молекулярного объема, приращения энтальпии, энтропии некоторых часто встречающихся минералов, которые входят в состав многих горных пород.

4. Для химических элементов, входящих в состав горных пород, составлены уравнения изменения энтропии, энтальпии, свободной энергии при переходе от β-модификации в активную α-модификацию.

1. *Акопян А. А.* Химическая термодинамика, М.: Высшая школа, 1963. – 527 с.

2. *Жуховицкий А. А., Шварцман П. А.*. Физическая химия. – М.: Металлургия. – 1968. – 520 с.

3. *Заварницкий А. Н., Соболев В. С.* Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. – М.: Госгеолтехиздат, 1961. – 383 с.

4. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. – М.: Мир, 1971. – 295 с.

5. *Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В.* Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. – М.: Госгеолтехиздат, 1961. – 338 с.

6. *Керн Р., Вайсбред А.* Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. – М.: Мир, 1968. – 475 с.

7. *Шинкарев Н. Ф.* Физико-механическая петрология изверженных пород. – Л.: Недра, 1970. – 248 с.

8. *Туручко І. І., Бородіна Н. А., Губар І. В.* Підвищення екологічної безпеки в районах видобутку корисних копалин. – Вісник НТУУ „КПІ”. Серія „Гірництво”. – К.: НТУУ „КПІ”. – 2002. – Вип. 7. – С. 124–127.