

## ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА В ГІРСЬКИХ ПОРОДАХ ПРИ ГІДРОТЕРМАЛЬНИХ ВПЛИВАХ

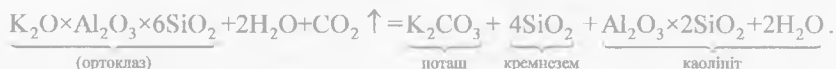
*А. М. Самедов, докт. техн. наук, В. Г. Кравець, докт. техн. наук,  
Н. В. Зуєвська, канд. техн. наук, О. О. Жданова, інж., М. М. Кривулько,  
студент (НТУУ «КПІ»)*

*Рассмотрены химические процессы, протекающие в горных породах при воздействии горячей воды и высокой температуры от тепловых сооружений с применением основных закономерностей химической термодинамики. Предложены уравнения, описывающие изменение термодинамических характеристик горных пород, энтропии, энтальпии и свободной энергии в зависимости от температуры и влажности.*

Вплив гарячої води та високої температури на розчинність гірських порід розглянуто в [1–6], однак в цих роботах не оцінюється поведінка гірських порід з точки зору термодинамічних закономірностей, за якими визначають зміну ентропії, ентальпії та вільної енергії при впливі високої температури та вологи на породоутворюючі мінерали.

Породоутворюючі мінерали – кварц, польові шпати, слюди, карбонати, сульфати та залізо-магнезійні мінерали відрізняються високою міцністю, твердістю і хімічною стійкістю. Наприклад, кварц має міцність при стисканні 200 МПа, польові шпати – 120...170 МПа, гіпс – 3,5...5,5 МПа. Окремі мінерали здатні легко розщеплюватися на пластинки (наприклад, слюда), знижуючи цим міцність гірської породи, до складу якої вони входять. Ці властивості, а також хімічний склад мінералів характеризують розчинність гірських порід при зволоженні, особливо гарячою водою або водяною парою. Гірські породи містять різні хімічні окиси: CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MgO, MnO, FeS<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> і т.ін.

Внаслідок дії гарячої води або водяної пари на гірські породи деякі породоутворюючі мінерали розкладаються. При розкладанні, наприклад, польових шпатів (ортоклаз, альбіт, анортит) утворюється мінерал каолініт за хімічною реакцією



Розчинення породоутворюючих мінералів, що входять до складу гірської породи, є причиною виникнення карстових провалів, осідання, зрушення і деформації земної поверхні з утворенням мульди осідання.

При хімічному вивітрюванні під дією високої температури (понад 200 °С), гарячої води (понад 60 °С) або водяної пари (понад 250 °С) гірські

породи руйнуються. При цьому утворюються псевдоволastonіт, ранкініт, анортит, меліліт, мулліт, геленіт і т.ін. Ці мінерали перебувають в  $\gamma$ -модифікації, при звичайних температурах не вступають у хімічні реакції і не мають цементуючих властивостей. При температурі понад 800 °С вони можуть змінити свою активність і перейти в  $\beta$ -модифікацію, при температурі понад 1000 °С ці сполуки в основному активізуються і переходять в  $\alpha$ -модифікацію. При охолодженні ці мінерали твердіють. Наприклад, польові шпати при температурі 1170...1550 °С плавляться і при охолодженні дають високоміцний фаянс.

У результаті зволоження гарячою водою залізисто-магнезіальна слюда (біотит) окислюється, гідратується. При температурі 800...1000 °С вологий біотит змінює свою структуру, його об'єм збільшується у 20...25 разів і утворюється спучений вермикуліт – складний алмосилікат магнію, продукт зміни слюд.

Внаслідок складності хімічних процесів, що відбуваються у гірських породах при зволоженні гарячою водою та нагріванні, не завжди вдається встановити закономірності перетворень експериментальним шляхом. Тому застосування основних положень і закономірностей хімічної термодинаміки для опису процесів, що відбуваються у гірських породах при дії на них гарячої води чи пари дозволяє простежити зміну фізико-механічних, теплофізичних і хіміко-мінералогічних властивостей гірських порід.

Зважаючи на те, що основні положення та закономірності хімічної термодинаміки викладені в ряді джерел, призначених як для фізико-хіміків [1–3], так і для геологів [4–8], зупинимось лише на описі функцій стану, які необхідні для термодинамічного обґрунтування впливу гарячої води або водяної пари на властивості гірської породи.

Гірська порода і теплоносії (нагріта підземна вода) являють собою систему, в якій протікають складні хіміко-фізичні, фізико-механічні та тепло-масообмінні процеси. Найбільш повну термодинамічну характеристику цієї системи можна одержати за допомогою набору таких функцій стану, як ентропія ( $S$ ), ентальпія ( $H$ ), теплоємність при постійному тискові ( $C_p$ ) і ізобарно-ізотермічний потенціал або вільна енергія ( $G$ ).

Залежність теплоємності гірських порід від температури виражається емпіричними ступеневими рядами. Найпоширенішим з них є ряд такого вигляду:

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

де  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – коефіцієнти, що залежать від теплоємності породи;  $T$  – температура.

Для вапна  $a = 11,67$ ,  $b = 1,08 \cdot 10^3$ ,  $c = -1,56 \cdot 10^{-5}$ ; для волastonіту  $a = 22,64$ ,  $b = 3,6 \cdot 10^3$ ,  $c = -6,52 \cdot 10^{-5}$ ; для кварцу  $a = 11,22$ ,  $b = 8,2 \cdot 10^3$ ,  $c = -2,7 \cdot 10^{-5}$ ; для хлору  $a = 8,85$ ,  $b = 0,16 \cdot 10^3$ ,  $c = -0,68 \cdot 10^{-5}$ ; для окису заліза  $a = 23,49$ ,  $b = 18,6 \cdot 10^3$ ,  $c = -3,55 \cdot 10^{-3}$  в температурному інтервалі 25...800 °С.

Зміна ентропії в рівноважному ізобаричному процесі, який можна пов'язати з початком зволоження деяких гірських порід (наприклад, вапняків, природного гіпсу, доломіту) гарячою водою визначається залежністю

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

В ізобаричному процесі тепло, передане системі гаряча вода-гірська порода, витрачається на збільшення функції стану, що називається теплоємністю або ентальпією:

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

де  $U$  і  $V$  – функції теплоємності системи;  $P$  – тиск.

Збільшення ентальпії в процесі нагрівання одного температурного поля мінералів виражається інтегралом:

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

Вільна енергія визначається рівнянням

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

за допомогою якого найбільш повно виражаються всі термодинамічні властивості системи. Після диференціювання і перетворення рівняння (5) для рівноважних процесів зволоженої гірської породи набуває вигляду

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

або в інтегральній формі:

$$G_2 - G_1 = \Delta G = - \int_{T_1}^{T_2} S \cdot dT + \int_{P_1}^{P_2} V \cdot dP. \quad (7)$$

Практичне використання термодинамічних функцій при аналізі стану систем вимагає знання їх у явному вигляді і їх зміни залежно від інтенсивних параметрів – температури й тиску. Термодинамічні властивості, що наводяться в літературі, визначають стан речовин у стандартних умовах, тобто при температурі 298,15 К (25° С) і тиску 1 атм.

Визначення термодинамічних констант гірських порід або складових мінералів здійснюється, як правило, дослідним шляхом, причому вимірюються теплоємність  $C_p$  і ентальпія.

Дані про теплоємність окремих складів або в цілому гірської породи при різних температурах використовуються для обчислення величини стандартної ентропії за допомогою перетвореної залежності (7).

Для твердого тіла ентропія матиме такий вигляд:

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} \cdot dT. \quad (8)$$

Величину вільної енергії, витраченої в хімічному процесі при зволоженні гірської породи гарячою водою, можна визначити, використовуючи рівняння Гіббса–Гельмгольца:

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

яке характеризує зміну функції вільної енергії  $G$  в ході процесу. Для розрахунку величини стандартної енергії, витраченої на процес хімічного вилуговування розчинних солей зі сполук гірської породи при зволоженні гарячою водою або водяною парою, можна використовувати формулу (6) у вигляді

$$\Delta G_{25^\circ\text{C}}^{\alpha} = \Delta H_{25^\circ\text{C}}^{\alpha} - 25^\circ\text{C} \cdot \Delta S_{25^\circ\text{C}}^{\alpha_{\text{елем}}}, \quad (10)$$

де  $\Delta S_{25^\circ\text{C}}^{\alpha_{\text{елем}}}$  – різниця стандартних значень ентропії сполук або суми ентропій хімічних елементів, що його складають;  $\Delta H_{25^\circ\text{C}}^{\alpha}$  – різниця ентальпій сполук або суми хімічних елементів, що складають сполуку, при  $25^\circ\text{C}$ . Верхні індекси  $\alpha$  і  $\alpha_{\text{елем}}$  у величинах  $\Delta H$  і  $\Delta S$  характеризують фази активізації елементів від впливу температури  $S$  гарячої води до вищої  $\alpha$ -модифікації хімічних елементів, що входять до складу гірської породи.

Таким чином, багато елементів у складі гірської породи активізуються під впливом високої температури та гарячої води, змінюючи модифікацію. Наприклад, кварц, магнетит, муліт, гематит, воластоніт і інші зазнають від одного до декількох перетворень і переходів.

Карбонати, присутні в складі гірської породи порівняно у великій кількості у вигляді кальциту, магнезиту і доломіту, а також вапняного шпату, мало розчинні у воді (0,07 г в 1 л), але швидко реагують із кислотами з виробничих відходів хімічної промисловості під впливом гарячої води та високої температури. Наприклад, при дії 10%-го розчину соляної кислоти на кальцит відбувається “скипання” з бурхливим виділенням  $\text{CO}_2$ :



Вміст двоокису вуглецю  $\text{CO}_2$  у воді (особливо в гарячій) різко підвищує розчинність кальциту, що перебуває в складі гірської породи, тому що при цьому утвориться кислий вуглекислий кальцій  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , розчинність якого приблизно в 100 разів більша, ніж  $\text{CaCO}_3$ .

Гіпс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) – мінерал, легко розчинний у воді. При температурі  $20^\circ\text{C}$  він розчиняється з швидкістю 2,25 г/л, при  $32\text{...}41^\circ\text{C}$  відбувається найінтенсивніша розчинність гіпсу.

У гірських породах при зволоженні гарячою водою протікають поліморфні перетворення і фазові переходи речовин зі зміною ентропії, ентальпії і теплоємності, що залежать від температури переходу з однієї фази в іншу.

Зміну ентропії хімічних елементів гірської породи при різних температурах можна обчислити за формулою

$$S_T^a = S_{25^\circ C}^a + \int_{25^\circ C}^{T_1} \frac{C'_p}{T} dT + \Delta S_{T_1}^{\text{пер}} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C''_p}{T} dT + \Delta S_{T_2}^{\text{пер}} + \dots + \int_{T_{n-1}}^{T_n} \frac{C^n_p}{T} dT + \Delta S_{T_{n-1}}^{\text{пер}}, \quad (11)$$

де  $T_1, T_2, T_{n-1}$  – температури;  $\Delta S_{T_1}^{\text{пер}}, \Delta S_{T_2}^{\text{пер}}, \dots, \Delta S_{T_{n-1}}^{\text{пер}}$  – ентропії 1-го, 2-го, ...,  $(n-1)$ -го переходів модифікації;  $C'_p, C''_p, \dots, C^n_p$  – теплоємності 1-ї, 2-ї, ...,  $n$ -ї модифікації або фази перетворення.

Слід зазначити, що за температурою переходу  $\Delta G_T^{\text{пер}} = 0$  збільшення ентропії  $\Delta S_T^{\text{пер}}$  складових речовин гірських порід знаходять зі співвідношення

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

При наявності заздалегідь обчислених величин  $S_T^a$  і  $\Delta H_T^a$  можна досить легко визначити вільну енергію фази, якщо переписати співвідношення (9) у такий спосіб:

$$\Delta G_T^a = \Delta H_T^a - TS_T^a. \quad (16)$$

При аналізі умов мінералоутворення найчастіше можна користуватися безпосередньо величинами  $\Delta G_T^a$ , які простіше за все можна визначити за еквівалентним рівнянням:

$$G_2 - G_1 = \Delta G = - \int_{T_1}^{T_2} S dT, \quad (17)$$

або

$$\Delta G_T^a = \Delta G_{25^\circ C}^a - \int_{25^\circ C}^T S_T^a dT, \quad (18)$$

Зміна ентропії від тиску при  $T = \text{const}$  визначається диференціальним рівнянням

$$\Delta S = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP, \quad (21)$$

у якому частинна похідна характеризує зміну об'єму фази і визначається за допомогою коефіцієнта теплового розширення

$$\alpha_V = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (22)$$

де  $V_0$  – об'єм фази при стандартній температурі.

Конкретний вираз залежності вільної енергії від тиску в ізотермічному процесі ( $dT = 0$ ) випливає з рівняння (7), якщо початковий тиск прийняти рівним 1 атм.

$$(G_P - G_{P-1})T^a = \int_1^P V^a dP. \quad (23)$$

Оскільки коефіцієнти теплового розширення  $\alpha_v$  для гірських порід невеликі, зміною об'єму від температури нагрівання можна знехтувати і вважати об'єм постійним для кожної перехідної фази, якщо не враховувати величини пористості.

Описані зміни фази та властивостей гірських порід при нагріванні виникають не лише від впливу високої температури в теплових спорудах, але й у природі при вулканічних виверженнях, самозайманні вугільних покладів, а також при спільному випалюванні мергельної глини з вапняком для виробництва портландцементу, у кольоровій та чорній металургії, випалюванні сировини для будівельних матеріалів і т.інш.

### Висновки

1. Гаряча вода і висока температура, проникаючи вглиб масиву гірської породи, викликають фазові зміни і зміни властивостей гірських порід, збільшуючи швидкість розчинення солей і цементуючих речовин.

2. Від впливу високої температури у гірських породах збільшується ентальпія, змінюється вільна енергія, що перебуває усередині будь-якої гірської породи, а також змінюється ентропія в рівноважному ізобаричному процесі й відбуваються термодинамічна і хімічна активації інертних мінералів, змінюючи їх модифікацію.

3. Від впливу високих температур і гарячої води не тільки змінюються властивості гірських порід, але й утворюються нові мінерали й сполуки.

1. Акоюян А. А. Химическая термодинамика. – М.: Высшая школа, 1963. – 527 с.
2. Мюнстер А. Химическая термодинамика, М.: Мир, 1971. – 295 с.
3. Перчук Л. Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. – М.: Наука, 1973. – 318 с.
4. Маркушев А. А. Термодинамика петрографической гидратации минералов. – М.: Наука, 1968. – 200 с.
5. Самедов А. М., Ткачук А. А. Развитие тектонических нарушений в горном массиве под влиянием гидротермальных воздействий // Вісник НТУУ „КПІ”. Серія «Гірництво»: Зб. наук. праць. – К.: НТУУ „КПІ”. – 2006. – Вип. 13. – С. 24–33.
6. Самедов А. М., Кравець В. Г., Ткачук А. А. Экологические последствия действия высокотемпературных подземных вод на горные породы. – Zeszyty naukowe Politechnik I Slaskiej / Seria Gornictwo. – Z. 270. – Nr. 1. – 2005. – С. 153–158.
7. Самедов Р. А. Активизация инертных минералов отвалной породы химическими реагентами // Вісник НТУУ „КПІ”. Серія «Гірництво»: Зб. наук. праць. – К.: НТУУ „КПІ”. – 2002. – Вип. 6. – С. 69–75.
8. Защита конструкций из сланцевых горных пород химическими реагентами от выветривания и самораспада / А. М. Самедов, Н. Н. Иванова, Д. Чирагов, А. Новаковска // Вісник НТУУ „КПІ”. Серія «Гірництво»: Зб. наук. праць. – К.: НТУУ „КПІ”. – 2006. – Вип. 14. – С. 132–137.