

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ЛЬДА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Ю. А. Яхно, С. П. Пронин, Р. М. Пономарев, А. А. Рябов
ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова»,
г. Барнаул

В данной статье описываются явления, наблюдаемые в процессе исследования кристаллизации водных растворов, с использованием оптико-электронной системы, а также позволяющие объяснить особенности происходящих процессов. Их интерпретация расширяет возможности для представления временных и температурных зависимостей скорости роста кристаллов, а так же автоматизации процесса распознавания и измерения кристаллических зародышей.

Ключевые слова: кристаллизация, элемент Пельтье, кристаллический зародыш, кипящие среды.

В ранее изданных научных статьях [1] и [2] приводились экспериментальные данные исследований кристаллизации воды, целью которых являлось определение основных особенностей кристаллизации для различных жидкостей. Однако, теоретического представления о наблюдаемых явлениях сформировано не было.

Понимание физических основ процесса кристаллизации позволяет с большой долей уверенности выявить влияющие факторы и основные параметры для контроля процесса кристаллизации, с использованием автоматизированной системы обработки графической информации.

При проведении исследований на экспериментальной установке, описанной в научной статье [1], при большем увеличении и использовании окуляра вместо цифровой камеры, были выделены три хорошо различимых стадии кристаллизации водных растворов, сопровождавшихся характерными эффектами.

Очевидно, что кристаллизация является разновидностью фазового перехода первого рода. Изменение агрегатного состояния вещества возможно, если новое состояние является более устойчивым с меньшим запасом свободной энергии (F), изменяющейся различно для твердой и жидкой фаз (рисунок 1).



Рисунок 1 – Зависимость свободной энергии молекул от переохлаждения раствора
Условные обозначения:

F – свободная энергия молекулы вещества;

1 – жидкая фаза;

2 – твердая фаза (кристалл);

T_s – равновесная (теоретическая) температура кристаллизации.

При охлаждении системы до температуры T ниже T_s , начинается процесс кристаллизации, сопровождающийся проявлением элементов кристаллической решетки в жидкой фазе. Согласно теории Стюарта, структура жидкой воды изначально неоднородна, но вся пронизана сетью правильно построенных молекулярных агрегатов псевдокристаллического строения – сиботаксических групп. Частица инородного вещества становится кристаллическим зародышем и способствует проявлению элементов кри-

сталлической решетки, адсорбируя молекулы воды вокруг себя [3].

В процессе заморозки капли раствора наблюдались процессы, идентичные процессам, происходящим при закалке металлов [4]. Водные растворы относятся к числу кипящих сред, с точки зрения теплообмена, и при их переохлаждении наблюдается выделение водяного пара. Различают три стадии охлаждения для кипящих сред.

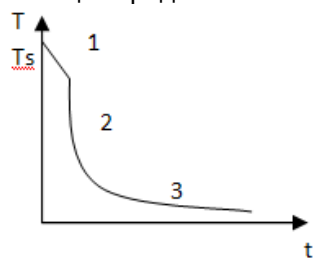


Рисунок 3 – Стадии охлаждения кипящих сред

Условные обозначения:

- 1 – пленочная изоляция;
- 2 – пузырьковое кипение;
- 3 – конвективный теплообмен.

На первой стадии, по достижении равновесной температуры кристаллизации, на поверхности капли раствора образуется ледовая пленка, изолирующая каплю от внешней среды.

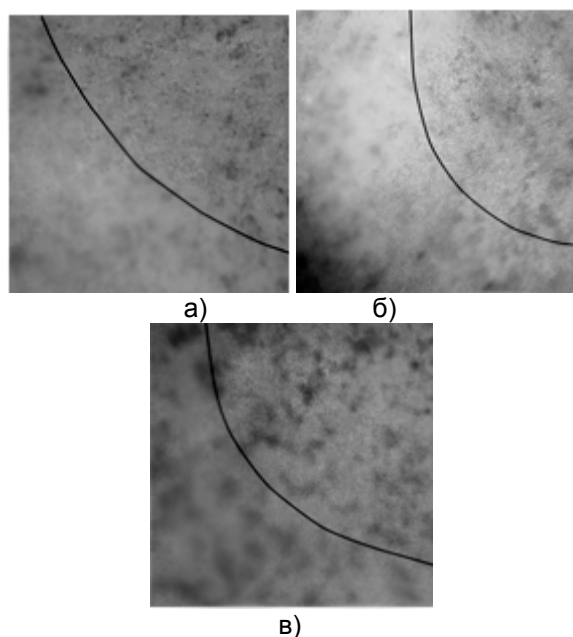


Рисунок 4 – Граница ледовой пленки в: а) дистиллированной воде; б) насыщенном

растворе ионного серебра; в) насыщенном растворе хлорида натрия

После появления пленки температура раствора резко снижается, и, начиная с наиболее узких частей (края капли) начинается кипение раствора с выделением кислорода.

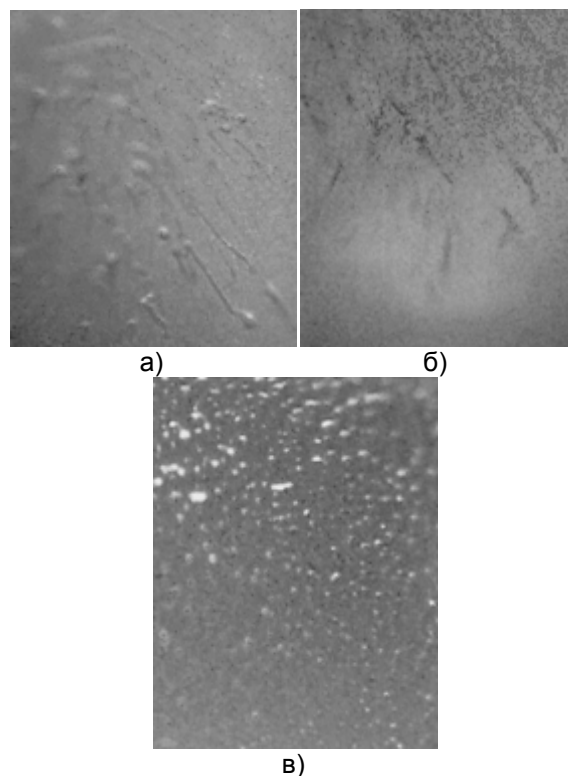


Рисунок 5 – Пузырьковое кипение в: а) дистиллированной воде; б) насыщенном растворе ионного серебра; в) насыщенном растворе хлорида натрия

На последней стадии, за счет внутреннего теплообмена и конвекции, происходит замерзание капли от краев к центру. Тепло из центра передается к более охлажденным частям и поглощается элементом Пельтье. Для всех трех жидкостей, картина поверхности полностью замороженной капли визуально не отличается от представленной на этапе пузырькового кипения.

Из приведенных экспериментальных данных видно, что существенные различия при кристаллизации водных растворов проявляются только на стадии пузырькового кипения. Явно прослеживаются различия, как в размере пузырьков водяного пара, так и в длине и частоте расположения воздушных каналов (рисунок 5).

Для дистиллированной воды характерны крупные пузырьки, оставляющие широкие и протяженные воздушные каналы, стремясь к поверхности капли по замерзшему своду. Так как плотность воды не велика, пузырьки движутся с небольшой скоростью и успевают сливаться по пути к поверхности, оставляя крупные следы во льду.

Раствор ионного серебра отличается гораздо меньшим размером пузырьков и длиной воздушных каналов. Поднимаясь на поверхность, пузырьки развивают большую скорость, так как плотность раствора существенна, не сливаются, образуя густую сеть нитеподобных каналов во льду.

И, наконец, для раствора хлорида натрия отличительным признаком будет отсутствие воздушных каналов, как таковых. Вся поверхность капли испещрена крошечными пузырьками, замерзающими под тонким поверхностным слоем льда и формирующими текстуру поверхности капли. Из-за большой плотности примеси в растворе, выделяющийся при кипении водяной пар сразу выталкивается на поверхность, не оставляя и следа во льду.

Для качественной оценки основных параметров кристаллизации раствора на стадии кипения, было решено произвести их измерение.

Прежде всего, система была откалибрована с использованием тест-объекта с ценой деления 10 мкм, в 1 мм – 50 мкм (рисунок 6). Три жидкости сравнивались по основным параметрам: диаметр пузырьков (D_n), диаметр воздушного канала (D_k), длина воздушного канала (L_k), количество воздушных каналов на 1 мм^2 . Результаты сравнительного анализа приведены в таблице 1.

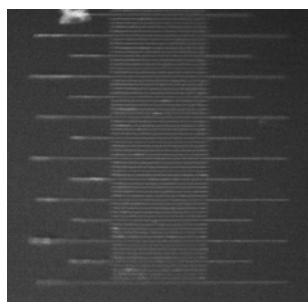


Рисунок 6 – Тест-объект с ценой деления 10 мкм

Таблица 1 – Основные параметры стадии кристаллизации «пузырьковое кипение»

| Жидкость | D_n , мкм | D_k , мкм | L_k , мкм | N, шт |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------|
| Дистиллированная вода | 20-45 | 15-20 | 150-350 | 40 |
| Насыщенный раствор ионного серебра | 15-25 | 7-15 | 75-150 | 50 |
| Насыщенный раствор хлорида натрия | 7-15 | - | - | 200 |

На основании проведенных исследований, можно сделать следующий вывод. Именно образующиеся на стадии пузырькового кипения рисунки воздушных каналов и обуславливают характерные особенности поверхностей замороженных капель дистиллированной воды и насыщенных растворов ионного серебра и хлорида натрия, описанных в научной статье [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пронин С.П. Оптико-электронная система для исследования процесса кристаллизации воды/С.П. Пронин, А.Г. Зрюмова, А.А. Зырянов, М.В. Шереметьев//ИКИ. – 2012. – С.77-78
2. Зырянов А.А. Визуальное исследование кристаллизации водных растворов/А.А. Зырянов, М.В. Шереметьев, С.П. Пронин, А.Г. Зрюмова//Ползуновский альманах – 2012, №1, - С. 140-141
3. Альберг В.Я. К проблеме зарождения кристаллов//Успехи физических наук – 1939. – Т.ХХI. – Вып. 1 – С. 69 – 74.
4. Лаборатория проблем закалки [Электронный ресурс]: Классификация закалочных сред – Режим доступа: <http://zakalka.bmstu.ru/zak1.htm>. – Загл. с экрана

Пронин С.П. – д.т.н., профессор; Яхно Ю.А. – аспирант, e-mail: julideskafit@mail.ru; Пономарев Р.М. – студент; Рябов А.А. – студент.