



УДК 542.463

543.39:665.081

628.161:66.065.512

АНОМАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ В ЗАМОРОЖЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Козлов Станислав Алексеевич

канд.ф.-м.наук, г. Ставрополь

Аннотация. Экспериментально исследован ход изменения концентрации примеси (бытовые соль, сахар и сода) в тонких слоях замороженных водных растворов. Обнаружено убывание концентрация примесей в направлении движения фазовой границы. В объяснении этого эффекта использована аномалия плотности воды в интервале 0-4° С.

Ключевые слова: Кристаллизация растворов, концентрация примеси, зонная чистка, конвекция, аномалия плотности воды.

Известно, что растущий кристалл оттесняет инородные частицы. На этом основан метод зонной чистки, применяемый для получения особочистых веществ.

Одним из рекомендуемых современных методов очистки воды является вымораживание [1-3]. Пользователи при этом полагают, что при замерзании воды грани растущих кристаллов льда оттесняют примеси, и происходит разделение исходного продукта на лёд и остаток воды, обогащённый примесями. Результаты, представленные в указанных работах и патентах [4,5], показывают, что примеси, независимо от их состава, режима замораживания и оттаивания, могут сохраняться в кристаллах льда. То есть, метод зонной чистки в случае водных растворов/расплавов если и проявляется, то не в полной, ожидаемой мере.

Анализ источников по проблеме «вымораживания» воды показал, что в разработке методики и в объяснении результатов не были приняты во внимание а) теория зародышеобразования в росте кристаллов и б) аномалия плотности воды в интервале температур 0 – 4°С.

Цель работы – экспериментальное исследование распределения примеси в замороженных водных растворах с учётом направления роста кристаллов льда.

Объекты исследования – водные растворы соли и соды двухпроцентной концентрации. Метод измерения – рефрактометрия тонких слоёв льда, отобранных с образца с учётом направления роста кристаллов.



Методика исследования.

Подготовка образцов и отбор проб. Растворы в стеклянном стакане объёмом до 50 мл помещались в морозильную камеру и выдерживались там при температуре -10°C в течение 8-10 часов. Для извлечения образца из сосуда в него вмораживалась деревянная спица.

Извлечённый из морозилки лёд начинал таять с поверхности в естественных комнатных условиях. Для отбора жидких проб образец вынимался из стакана, а натаявшая жидкость сливалась в пробирку, после чего лёд вновь помещался в сосуд. Там ему придавалось вращательное движение с целью выравнивания плавления на боковой поверхности, и затем вновь отбиралась проба.

Таким способом в каждую пробу отбиралась жидкость из тонких слоёв с боковой поверхности ледяного образца. По объёму пробы и по геометрическим размерам образца рассчитывалась толщина этого слоя. Первые 4-5 проб обычно представляли собой слои льда толщиной 0,1 - 0,2 мм. Толщина последующих слоев постепенно увеличивалась до 2-3 мм.

Всего из каждого образца отбиралось до 10 проб, что позволило исследовать распределение примеси в радиальном направлении, т.е. к вертикальной оси образца.

Отдельно проведены измерения для вертикального направления кристаллизации. Для этого образец вынимался из сосуда, и его донная часть оттаивалась при кратковременном контакте с тёплой горизонтальной поверхностью чашки Петри. Отбиралось пять образцов на пяти чашках, а потом по объёму талой воды и площади поверхности дна рассчитывалась толщина слоя каждой пробы.

Таким же способом были получены пробы с верхней поверхности образцов.

Измерение содержания примеси. Концентрации примеси в пробах определялась на рефрактометре РПЛ-2. Суммарная погрешность измерений с учётом приготовления проб не превышает 5%.

Результаты исследований

1. Визуально установлено, что кристаллизация начинается на поверхности жидкого образца и на стенках сосуда в форме пластин разного размера. Далее кристаллы растут к оси образца.

2. По внешнему виду образцы при исходной концентрации около 2% вблизи стенок сосуда прозрачны, в середине, около 1 см имеют снегообразную структуру. В процессе плавления они превращаются в прозрачные зерна размером 2-3 мм. При концентрации соли более 4% образцы мутные, поликристаллические, состоят из мелких прозрачных зёрен.

3. В первых, наружных слоях концентрация примеси превышает исходную многократно, в 6-12 раз. (см. Приложение 1). Этот экспериментальный факт можно считать аномалией в



сравнении с общеизвестной зонной чисткой. Далее, к середине образца концентрация довольно быстро уменьшается и вблизи центра становится примерно вдвое меньше исходной.

4. Вблизи дна и верхней поверхности концентрация меняется так же, как на боковой поверхности: в первых слоях многократно превышает исходную, а затем, по направлению к середине образца, убывает.

Обсуждение экспериментальных результатов

В практике зонной чистки растущий кристалл оттесняет инородные частицы. В наших опытах кристаллизация идёт к центру и там должна была накапливаться примесь. Специальные наблюдения за процессом замораживания показали, что вначале лёд образуется на дне, на поверхности и на стенках сосудов в виде иголок и пластин, т.е. кристалл растёт к центру. Там жидкое состояние сохраняется дольше всего, а заканчивается снегообразным столбом.

Возникает вопрос. Каким образом в наших экспериментах в тонких первичных слоях льда концентрация соли оказалась в 6-12 раз выше, чем в исходном жидком растворе?

Для объяснения этого эффекта воспользуемся элементами теории зародышеобразования [6]. На начальной стадии кристаллизации в хаотическом тепловом движении в растворе возникают два типа временных образований – зародышей, которые затем могут стать центрами кристаллизации или инициируют возникновение нового слоя на гладкой поверхности кристалла. Это - флуктуации плотности молекул растворителя, дальнейшая судьба которых зависит от размеров и определяется соотношением внутренней и поверхностной энергий. Первая из них с увеличением размеров прирастает медленнее, чем вторая и, начиная с момента их выравнивания, зародыш или разрушается, или проходит «критический размер» и далее при температуре кристаллизации продолжает расти. Это вариант гомогенной кристаллизации.

Второй тип зародышей возникает на примесных молекулах и точно так же, достигнув критических размеров, может разрушиться, а может преодолеть критический барьер и при температуре кристаллизации и стать «кирпичиком» развёрнутого роста. Это – гетерогенная кристаллизация.

Как показали расчёты [7], размеры обоих типов зародышей примерно одинаковы, а их форма близка к форме элементарной ячейки кристалла. Поэтому они легко встраиваются в кристалл и способствуют образованию новых слоёв, хотя и создают в кристалле дефекты.

В наших образцах концентрация примеси достаточно велика и можно полагать, что здесь кристаллизация на примесных центрах играет существенно большую роль в сравнении с кристаллизацией в других не водных растворах.



Известно [6], что условие появления устойчивых зародышей – переохлаждение раствора, поэтому вблизи фронта кристаллизации концентрация зародышей любого типа увеличивается. Гомогенные способствуют образованию новых слоёв и увеличивают скорость роста кристалла. А гетерогенные? В наших опытах они захватываются поверхностью кристалла. И происходит это так легко, что концентрация примеси, в первых слоях растущего кристалла, значительно превышает её концентрацию в исходном жидком образце.

Если первые слои кристалла обогащаются примесью за счёт гетерогенных зародышей, то их концентрация в граничном жидком слое должна значительно превышать концентрацию молекул примеси в исходном растворе. Приток примеси за счёт тепловой диффузии при такой температуре маловероятен. В статическом варианте обычной кристаллизации, когда жидкость, неподвижна относительно границы фаз в растущем кристалле, трудно объяснить причины и механизм дополнительного поступления примесных частиц и, следовательно, примесных зародышей в раствор вблизи границы фаз.

Представляется возможным рассмотреть здесь проявление известной аномалии воды – её плотность максимальна при 4°C. Поэтому в интервале температур от + 4 до 0 градусов в воде происходит инверсия тепловой конвекции, когда тёплые потоки движутся вниз, а холодные поднимаются вверх. В наших опытах, в малых по объёму сосудах вблизи вертикальных стен, откуда исходит холод, слой воды остывает и всплывает вверх. Таким образом, в растворе, находящемся в среде с температурой вблизи нуля, конвекция приводит к такой циркуляции воды, когда вдоль вертикальных стен она движется вверх, а затем по центру сосуда – вниз. То есть, дно, верх и стены охлаждаются до нуля, на них нарастает лёд, а обеднённый примесью раствор поднимается, проходит под ледяной поверхностью к центру, опускается вниз и вновь вдоль стены поднимается вверх. Нетрудно представить, что концентрация примеси в таком, «ледяном» сосуде за счёт конвекции раствора непрерывно меняется. В общей жидкой массе она выравнивается, а вблизи границы, из-за переохлаждения концентрация гетерогенных зародышей увеличивается и часть из них включается в растущий кристалл. Непрерывный конвекционный поток приводит к обогащению кристалла примесью. Общая концентрация примеси в растворе уменьшается и в последующих слоях кристалла концентрация примеси уменьшается.

Обобщение. Экспериментально обнаружено аномальное распределение примеси в замороженных водных растворах. Можно предположить следующий механизм возникновения этого эффекта. При направленной кристаллизации в водных растворах в интервале от 4 до 0 градусов возникает аномальное конвекционное вертикальное движение, в результате которого тонкие слои раствора многократно скользят вдоль твёрдой фазы. Здесь раствор переохлаждается и молекулы примеси дополнительно формируют гетерогенные зародыши. Их



концентрация в слое повышается и вероятность оседания на грани кристалла увеличивается. В результате конвекции концентрация примеси в жидкой фазе постепенно уменьшается, одновременно с этим экспоненциально понижается концентрация примеси в твёрдой фазе.

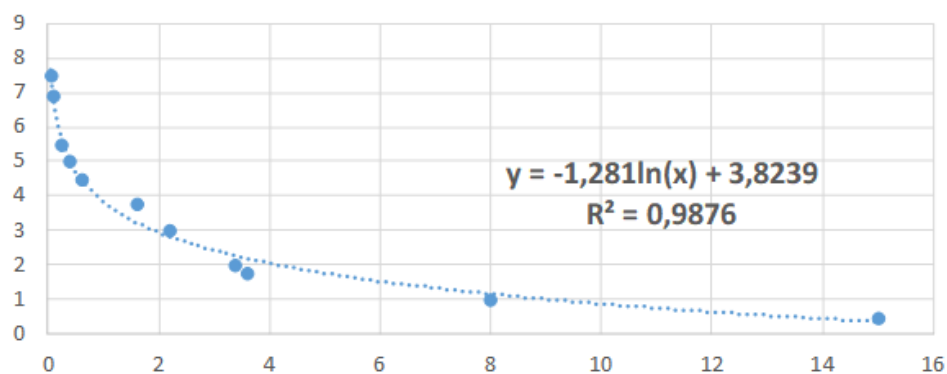
Список литературы:

1. Желиговская Е.Е., Маленков Г.Г. Кристаллические водные льды. Ж. Успехи химии, 75(1), 2006.
2. Сосновский А.В., Осокин Н.И. Капельное вымораживание воды зимним дождеванием. Лёд и Снег, т.60, №3, 2020.
3. Короткий И.А., Короткая Е.В., Учайкин А.В., Исследование процессов очистки воды разделительным вымораживанием. Техника и технологии пищевых производств, т.38, №3, 2015, 88.
4. Полежаев Ю.М., Русинова А.А. RU2186033C1, Россия, 2001-04-11
5. Сосновский А.В., Ивлев С.А., Самойлов В. С. , Герман В.В. RU2077160.Россия, 1997. 10.04.
6. Мочалов И.В., Выращивание оптических кристаллов, Санкт-Петербург, НИУ ИТМО, 2012, ч.1, с. 12-27
7. Фролова С.А.Щебетовская, Н.В.Покинтелица Е.А. Спорные вопросы зародышеобразования при кристаллизации из расплавов и растворов и пути их преодоления. Международный научно-исследовательский журнал, The Scientific Heritage 2022 №88 Область наук Физика.

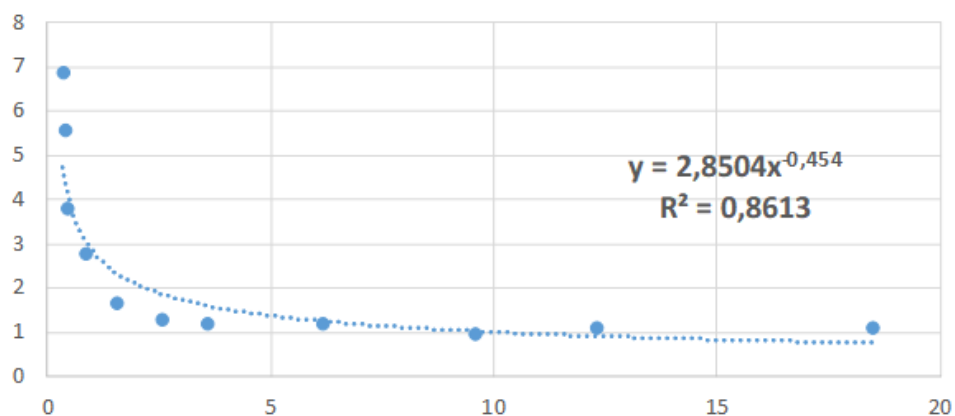
Приложение.

Диаграммы концентрации примесей в тонких слоях замороженных водных растворов соли и соды, полученных при таянии льда от поверхности к центру образцов.

**Радиальное распределение примеси в
замороженном 2% водном растворе соли.
Стеклянный стакан, толщина стен 2,5 мм, диаметр
37 мм.**



**Радиальное распределение примеси в
замороженном водном 2% растворе соды.
Стеклянный стакан 40 мл, толщина стен 2.3мм**



Сосуд для замораживания растворов. Высота 50, диаметры 45 и 35 мм