

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ВО ЛЬДУ И МЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ

УДК 551.343

ЗАМЕРЗАНИЕ КАПЕЛЬ ВОДЫ В ДИСПЕРСИИ “СУХАЯ ВОДА”

В.П. Мельников, Л.С. Поденко, А.Н. Нестеров*, Н.С. Комисарова, В.В. Шаламов,
А.М. Решетников, Э.Г. Ларионов**

Институт криосферы Земли СО РАН, 625000, Тюмень, а/я 1230, Россия, lpodenko@yandex.ru

**Тюменский государственный нефтегазовый университет, 625000, Тюмень, ул. Володарского, 38, Россия*

***Институт неорганической химии СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3, Россия*

Исследованы процессы замерзания капель воды в дисперсии “сухая вода” методами ядерной магнитной релаксационной спектроскопии и дифференциального термического анализа. Показана возможность использования “сухой воды” в качестве модельной системы для анализа процессов кристаллизации переохлажденной воды в микрокаплях, содержащих гидрофобные частицы. Проведен анализ механизмов нуклеации льда в “сухой воде”. Установлен факт высокой льдообразующей способности гидрофобных частиц аэросила R 202. Показано, что спектр времен спин-спиновой релаксации и термограмма дифференциального термического анализа “сухой воды” состоят из нескольких компонентов, которые отражают распределение микрокапель дисперсной фазы по размерам. Установлено, что замерзание–оттаивание “сухой воды” приводит к выделению “объемной воды”, при этом значительная ее часть сохраняется в виде отдельных микрокапель.

Замерзание, капли воды, “сухая вода”, нуклеация льда, ядерная магнитная релаксация

FREEZING OF WATER DROPS IN THE DISPERSION OF “DRY WATER”

V.P. Melnikov, L.S. Podenko, A.N. Nesterov*, N.S. Komisarova, V.V. Shalamov,
A.M. Reshetnikov, E.G. Larionov**

Earth Cryosphere Institute, SB RAS, 625000, Tyumen, P/O box 1230, Russia, lpodenko@yandex.ru

**Tyumen State Oil and Gas University, 625000, Tyumen, Volodarskogo str., 38, Russia*

***Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, 630090, Novosibirsk, av. Acad. Lavrentiev, 3, Russia*

Freezing of water drops in the dispersion of “dry water” has been investigated by nuclear magnetic relaxation spectroscopy and differential thermal analysis. The possibility of using “dry water” as a model system for analysis of supercooled water crystallization in the microdrops containing hydrophobic particles has been demonstrated. The analysis of ice nucleation mechanisms in the “dry water” has been carried out. The fact of the high ice-forming ability of hydrophobic particles of Aerosil R 202 has been ascertained. It has been revealed that the spectrum of spin-spin relaxation and the thermogram of the “dry water” differential thermal analysis consist of several components reflecting the distribution of dispersed phase microdrops by size. It has been found that the freezing–thaw of “dry water” leads to the separation of “bulk water”, considerable part of it being kept in the form of individual microdrops.

Freezing, water drops, “dry water”, ice nucleation, nuclear magnetic relaxation

ВВЕДЕНИЕ

По мнению ряда исследователей, эмиссия гидрофобных частиц в атмосферу в результате деятельности человека или действия природных факторов (пожаров) приводит к образованию ядер нуклеации, ответственных за формирование облаков и смога [Поповичева, Старик, 2007; Lohmann et al., 2004]. Высокая концентрация ядер льдообразования является причиной повышения темпера-

туры формирования перистых облаков [Jensen, Toon, 1997], что, в свою очередь, влияет на климат планеты. Отсутствие ясного представления о механизмах кристаллизации переохлажденной воды в микрокаплях, содержащих гидрофобные частицы, затрудняет проведение количественных оценок последствий эмиссии гидрофобных частиц в атмосферу.

Получение достоверной информации о кинетике замерзания капель воды является непростой задачей. Это обусловлено случайным характером появления жизнеспособного зародыша льда, инициирующего кристаллизацию. В результате при неизменных условиях охлаждения температура кристаллизации льда в отдельной капле меняется случайным образом. Получение статистически значимых результатов о кинетике кристаллизации воды на основе наблюдений за одной каплей требует значительных затрат времени.

Для решения данной задачи нами применен подход, основанный на анализе динамики замерзания переохлажденной воды в образцах “сухой воды”. “Сухая вода” – это сыпучий порошок, состоящий из капель воды, стабилизированных гидрофобными частицами [Binks, Murakami, 2006]. Содержание воды в ней может достигать 97 мас.%. При замораживании такой системы происходит огромное количество актов кристаллизации отдельных капель, что приводит к уменьшению содержания переохлажденной воды. Анализ зависимости содержания переохлажденной воды от времени позволяет получать статистически значимую информацию о процессах кристаллизации льда в микрокаплях, стабилизированных гидрофобными частицами. Динамика изменения содержания переохлажденной воды в образцах изучалась нами с помощью метода ядерной магнитной релаксации.

Кристаллизация воды в каплях сопровождается выделением скрытой теплоты кристаллизации, что приводит к нагреванию образца. По отклонению температуры образца от температуры вмещающей среды можно судить об особенностях кристаллизации льда в дисперсных системах. Этот принцип положен в основу метода дифференциального термического анализа (ДТА) [Уэлланд, 1978], который нами использован наряду с методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

В недавних работах [Wang et al., 2008; Carter et al., 2010] было показано, что “сухая вода” резко увеличивает скорость гидратообразования и степень превращения воды в гидрат в сравнении с “объемной водой” или молотым льдом. Это обстоятельство может быть использовано при разработке технологий утилизации парниковых газов [Carter et al., 2010], технологий транспортировки и хранения природного газа в форме гидратов [Gudmundson et al., 2000; Kanda et al., 2005; Watanabe et al., 2008]. Одним из возможных способов обеспечения долговременной стабильности таких гидратов является их получение и хранение при температуре ниже 0 °С [Истомин и др., 2006]. Однако процессы кристаллизации воды в дисперсии “сухая вода” практически не изучены: фактически отсутствует информация о влиянии циклов замерзания–оттаивания на микроструктуру “сухой воды”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления “сухой воды” использовался гидрофобный аэросил марки R 202 с удельной поверхностью 100 м²/г, насыпной плотностью 50 г/л и содержанием углерода 3,5–5,0 %, а также дистиллированная вода. Аэросил R 202 является пирогенным диоксидом кремния, обработанным полидиметилсилоксаном. Образцы “сухой воды” готовились с помощью блендера Braun VX 2050. Для этого в блендер заливалась вода, засыпался порошок аэросила R 202, и эта смесь перемешивалась при скорости вращения вала блендера 1875 об/мин в течение 60 с. Содержание аэросила в “сухой воде” (C_a) изменялось от 5 до 20 мас.%. Размеры микрокапель воды в образцах определялись с помощью оптического микроскопа Motic DM 111 Digital Microscopy.

Протонные магнитные релаксационные измерения выполнены с использованием импульсного релаксометра Bruker Minispec mq с резонансной частотой 20 МГц. Температура в ячейке ЯМР-релаксометра задавалась с точностью $\pm 0,1$ °С.

В эксперименте реализована импульсная последовательность CPMG для определения времени спин-спиновой релаксации (T_2) с интервалом между импульсами, равным 3,5 мс. Обработка кривых спада ядерной намагниченности проводилась с помощью процедуры обратного преобразования Лапласа, позволяющей получать спектр времен релаксации ядерной намагниченности [Provencher, 1982]. Относительная погрешность определения ЯМР-релаксационных параметров не превышала 7 %.

Содержание переохлажденной воды в дисперсиях находилось с помощью импульсной последовательности 90-FID и на основе измерения интегральных амплитуд спектра T_2 .

Термограммы ДТА получены на специально собранной установке, которая состоит из термостата КРИО-ВТ-05-01, обеспечивающего программированное изменение температуры термостатирующей жидкости, ячейки для образца и блока регистрации. Регистрировались текущая температура термостатирующей жидкости и температура в центре образца. Термопары обеспечивали точность измерения температуры до 0,1 °С. Ячейкой служила стеклянная пробирка диаметром 10 мм, а термостатирующей жидкостью – тосол (60). Для получения термограммы дифференциального термического анализа термостатирующая жидкость охлаждалась с заданной скоростью (v_T), при этом регистрировалась разность между текущей температурой в центре образца и температурой термостатирующей жидкости (ΔT). По результатам измерений строилась зависимость ΔT от температуры термостатирующей жидкости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основное внимание в данной работе уделено кинетике нуклеации льда в “сухой воде”. Параметры нуклеации льда измерялись в режиме охлаждения образца с постоянной скоростью. По сравнению с измерениями, проводимыми в изотермических условиях, такой режим обеспечивает значительную экономию времени. Динамика кристаллизации льда в “сухой воде” исследована нами методами ЯМР-релаксационной спектроскопии и ДТА.

ЯМР-релаксационный анализ позволяет осуществлять прямые, бесконтактные измерения фазового состава воды в дисперсиях [Дербиш, 1985; Манк, Лебовка, 1988]. Однако методика определения фазового состава воды в дисперсиях “сухая вода” отсутствует. Это обстоятельство потребовало проведения специальных исследований, направленных на разработку такой методики.

Наиболее простой вариант анализа фазового состава воды в дисперсиях основан на использовании импульсной последовательности 90-FID. В таких экспериментах измеряется амплитуда (A) сигнала свободной индукции (ССИ). В силу аппаратных ограничений A измеряется спустя время Δt_c после 90-градусного импульса (рис. 1, где t – текущее время; t_0 – момент окончания импульса). В нашем случае $\Delta t_c = 60$ мкс.

Амплитуда сигнала свободной индукции A_c пропорциональна количеству протонов в образце N [Чижик, 1991]:

$$A_c = K_a K_t N / (273,15 + T), \quad (1)$$

где K_a – аппаратная константа; K_t – поправочный коэффициент, учитывающий уменьшение интенсивности сигнала ЯМР за время Δt_c ; T – температура образца, °C.

Протонсодержащими компонентами “сухой воды” при отрицательной температуре являются микрокапли переохлажденной воды, частицы льда и метилсилоксановые группы на поверхности частиц диоксида кремния.

Проведенные нами ЯМР-измерения аэросила R 202 и “сухой воды” с содержанием $C_a = 5$ и 20 мас.% показали, что интенсивность сигнала ЯМР аэросила пренебрежимо мала по сравнению

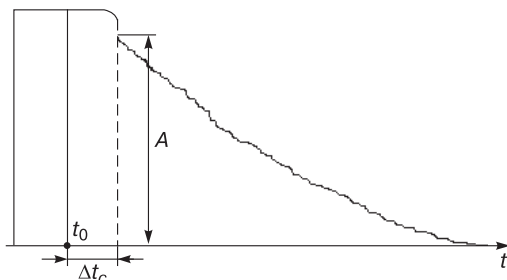


Рис. 1. Типичный вид сигнала ЯМР после одиночного 90-градусного импульса.

с сигналом от “сухой воды”, и его можно не учитывать при анализе фазового состава воды.

Время спада ССИ массивных образцов льда составляет несколько микросекунд [Манк, Лебовка, 1988]. Можно ожидать, что для микрочастиц льда, полученных при замораживании “сухой воды”, оно будет такого же порядка. Интенсивность сигнала ЯМР “сухой воды” измерялась спустя 60 мкс после окончания зондирующего импульса. За это время сигнал свободной индукции ото льда спадает практически до нуля. Можно предположить, что вклад льда в регистрируемый сигнал ЯМР “сухой воды” будет пренебрежимо мал.

Для оценки этого вклада нами в диапазоне температур от -20 до -1 °C были проведены измерения амплитуды ССИ замороженных при -30 °C образцов “сухой воды”. Оказалось, что интенсивность сигнала ЯМР этих образцов пренебрежимо мала по сравнению с интенсивностью сигнала образцов “сухой воды”, содержащих такое же количество жидкой воды. Это подтверждает сделанное ранее предположение о том, что в момент измерения амплитуды ССИ “сухой воды” сигнал ото льда спадает практически до нуля. Таким образом, вкладом льда в спад свободной индукции “сухой воды” можно пренебречь.

В выражение (1) входит поправочный коэффициент K_t , который учитывает уменьшение интенсивности сигнала ЯМР за время Δt_c . Если время спада ССИ (T_2^*) намного меньше времени T_2 , спад ССИ задается неоднородностью магнитного поля магнита [Чижик, 1991]. В этом случае произведение $K_a K_t = K$ фактически становится аппаратной константой.

Аппроксимация ССИ “сухой воды” экспонентой дает значение времени релаксации $T_2^* \approx 3$ мс. Полученные нами спектры T_2 “сухой воды” имеют несколько пиков 1–3 (рис. 2). При этом, как пока-

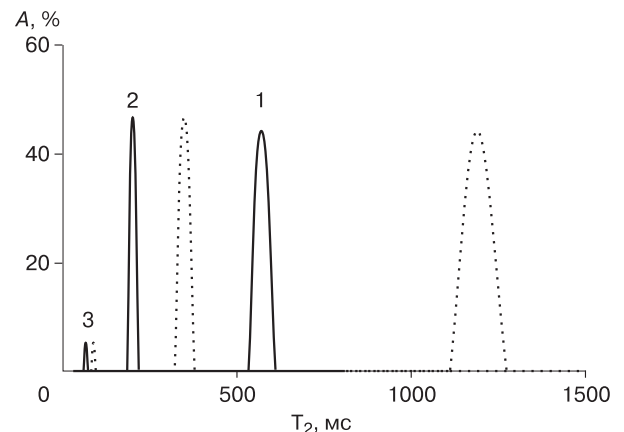


Рис. 2. Спектры времени релаксации T_2 для образцов “сухой воды” при температуре 32 °C и $C_a = 5$ мас.% до (сплошная линия) и после (пунктирная) проведения цикла заморозания–оттаивания.

1–3 – пики спектра T_2 .

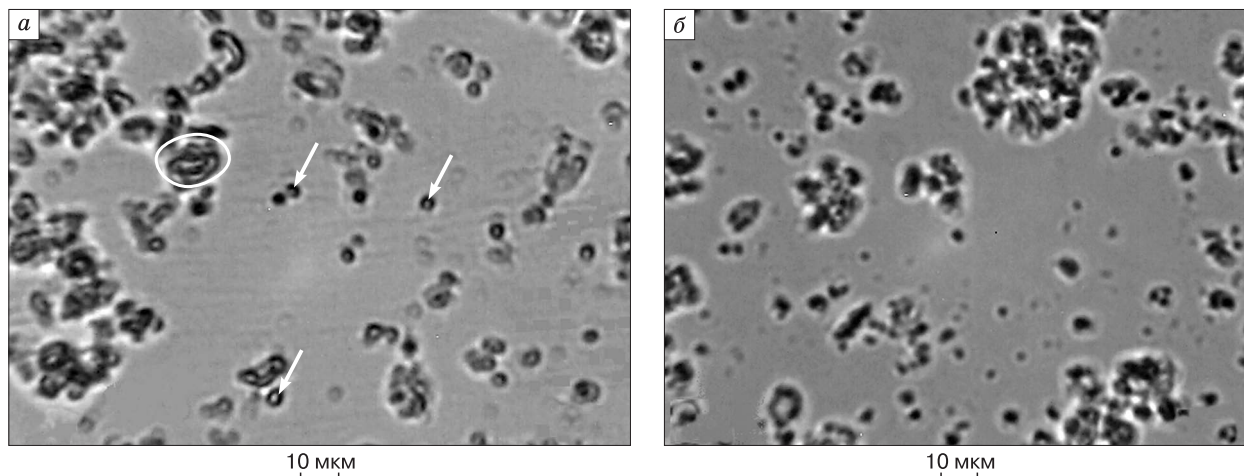


Рис. 3. Изображения “сухой воды” с содержанием аэросила 10 мас.% (а), 5 мас.% (б), полученные с помощью оптического микроскопа.

Стрелками отмечены отдельные капли воды, контуром выделен конгломерат капель.

зали специально проведенные измерения в диапазоне температур от -15 до 40 °С, время релаксации T_2 “сухой воды” не менее 40 мс. Таким образом, для “сухой воды” выполняется условие $T_2^* \ll T_2$, и, следовательно, коэффициент K_i можно рассматривать как константу.

С учетом (1) масса жидкой воды m в дисперсии “сухая вода” и амплитуда ССИ связаны следующим соотношением:

$$m = A(273,15 + T)/K. \quad (2)$$

Величину K легко найти на основе данных измерений A для образцов “сухой воды” при известном содержании в них жидкой воды (m), воспользовавшись выражением (2).

Импульсная последовательность 90-FID позволяет определить лишь суммарное содержание переохлажденной воды в дисперсии. Вместе с тем наличие нескольких компонентов в спектре T_2 “сухой воды” (см. рис. 2) говорит о полидисперсном характере распределения капель воды по размеру. Действительно, хорошо известно, что спектр T_2 воды, насыщающей поровое пространство дисперсных систем, отражает характер распределения пор по размерам [Dunn et al., 2002]. Время T_2 уменьшается с уменьшением размера пор. При этом вода в дисперсии “сухая вода” фактически находится в порах, образованных частицами аэросила. Поэтому можно утверждать, что спектр времени T_2 “сухой воды” отражает распределение ее микрокапель по размерам. Размеры микрокапель и их агрегатов в “сухой воде” изменяются в широких пределах (от долей микрометра до десятков микрометров) согласно наблюдениям, проведенным нами с помощью оптического микроскопа (рис. 3).

Представляет интерес информация о кристаллизации переохлажденной воды в каплях, которые относятся к отдельным модам функции распределения капель по размеру. Такую информацию можно получить на основе спектров T_2 “сухой воды” в области отрицательных температур. Связь массы переохлажденной воды в микрокаплях i -й моды “сухой воды” m_i с интегральной интенсивностью (A_i) i -й линии спектра T_2 с учетом (2) дается выражением

$$m_i = A_i(273,15 + T)/K_0, \quad (3)$$

где K_0 – аппаратная константа.

С использованием выражения (3) выполнен расчет содержания переохлажденной воды в дисперсии, основанный на данных измерений интегральной интенсивности компонентов спектра T_2 .

По данным ЯМР-измерений (рис. 4, линия 1), доля жидкой воды по отношению к исходному ее содержанию в дисперсии “сухая вода” не изменяется при охлаждении до $-8,5$ °С, затем наблюдается постепенное снижение содержания жидкой воды. Регистрируемое уменьшение количества жидкой воды в дисперсии связано с ее кристаллизацией. При температуре -20 °С содержание жидкой воды достигает нулевой отметки, практически вся вода переходит в лед. Нагревание до 5 °С замороженной таким образом дисперсии приводит к плавлению льда и увеличению количества жидкой воды в ЯМР-ячейке (см. рис. 4, линия 2). Как видно на рис. 4, температура плавления льда в дисперсии близка к 0 °С. То есть жидкая вода в дисперсии при отрицательных температурах находится в неравновесном переохлажденном состоянии.

Следует отметить качественно иной характер замерзания воды в дисперсии по сравнению с

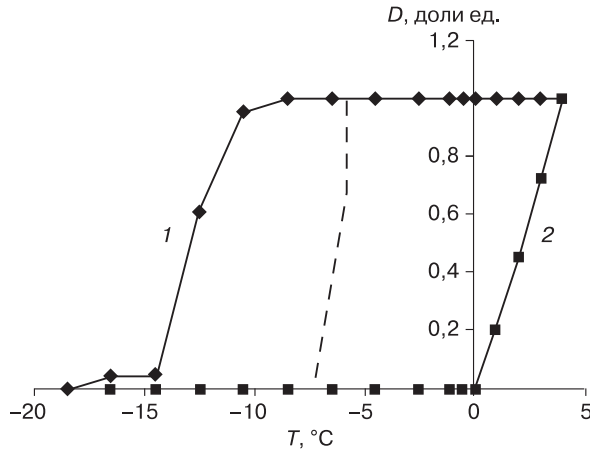


Рис. 4. Изменение доли жидкой воды (D) по отношению к суммарному ее содержанию при охлаждении (линия 1) и нагревании (линия 2) образца “сухой воды” и образца “объемной воды” (штриховая линия) ($C_a = 5 \text{ мас.}\%$, $v_T = 0,2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$).

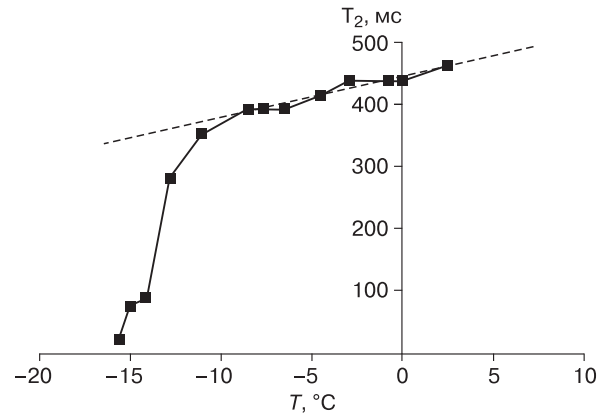


Рис. 5. Изменение положения 1-й линии в спектре T_2 при охлаждении “сухой воды” ($C_a = 5 \text{ мас.}\%$, $v_T = 0,2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Штриховая прямая – линейная аппроксимация данных в диапазоне температур от -8 до $5 \text{ }^\circ\text{C}$.

“объемной водой”. Появление жизнеспособного зародыша льда в “объемной воде” приводит к дендритной кристаллизации льда по всему объему воды [Голубев, 1976, 2000]. Как следствие наблюдается резкое снижение содержания жидкой воды на начальной стадии ее кристаллизации (см. рис. 4, штриховая линия). Для “сухой воды” характерна низкая начальная скорость замерзания воды. Это свидетельствует о том, что процесс образования льда после появления жизнеспособного зародыша затрагивает лишь отдельные капли. Вода в остальных каплях остается в неравновесном переохлажденном состоянии. Только при температуре ниже $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ практически вся вода переходит в лед.

Интерес представляет зависимость T_2 переохлажденной воды от температуры. В отсутствие кристаллизации льда (до $-8,5 \text{ }^\circ\text{C}$) время T_2 переохлажденной воды линейно уменьшается с понижением температуры (рис. 5). Такая зависимость обусловлена увеличением вязкости воды при понижении температуры [Манк, Лебовка, 1988]. При температуре ниже $-8,5 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается резкое уменьшение времени релаксации T_2 . Ранее нами отмечалось, что уменьшение размера капель воды при прочих равных условиях может стать причиной снижения T_2 . Известно, что вероятность нуклеации льда для крупных капель выше, чем для мелких [Скрипов, Коверда, 1984; Сморгин, 1988]. В результате при охлаждении “сухой воды” в первую очередь будут замерзать крупные капли. Это должно привести к возрастанию вклада мелких капель в сигнал ЯМР и как следствие к снижению T_2 . Действительно, на рис. 5 видно, что при температуре начала нуклеации льда ($-8,5 \text{ }^\circ\text{C}$) наблюдается резкое снижение T_2 “сухой воды”.

Дополнительная информация об особенностях образования льда в изучаемой дисперсии получена нами с помощью метода ДТА в режиме охлаждения “сухой воды” с постоянной скоростью. В отсутствие фазовых переходов в образце разность между температурами окружающей среды и образца слабо изменяется при понижении температуры. Зависимость ΔT от температуры в отсутствие фазовых переходов задает базисную линию (ΔT_0). Нуклеация льда сопровождается выделением скрытой теплоты кристаллизации, что приводит к нагреву образца. В результате на термограмме ДТА фиксируется отклонение $\Delta T_q = \Delta T - \Delta T_0$ от базисной линии. После завершения процессов кристаллизации величина ΔT соответствует базисной линии.

Отклонение ΔT_q пропорционально величине теплового потока от образца к окружающей среде. В температурной области, где протекает кристаллизация льда, выполняется соотношение [Уэланд, 1978]

$$\Delta T_q \sim v_k, \quad (4)$$

где v_k – скорость кристаллизации льда.

Таким образом, термограмма ДТА позволяет судить об изменении скорости кристаллизации льда при замораживании образцов дисперсий.

Проведем сравнение полученных нами термограмм ДТА “объемной” и “сухой воды”.

На термограммах кристаллизации “объемной воды” четко выделяются три стадии замерзания воды (рис. 6, штриховая линия). Начальный участок термограммы ab характеризуется резким ростом ΔT_q . Этот рост обусловлен дендритной кристаллизацией льда за счет переохлаждения воды.

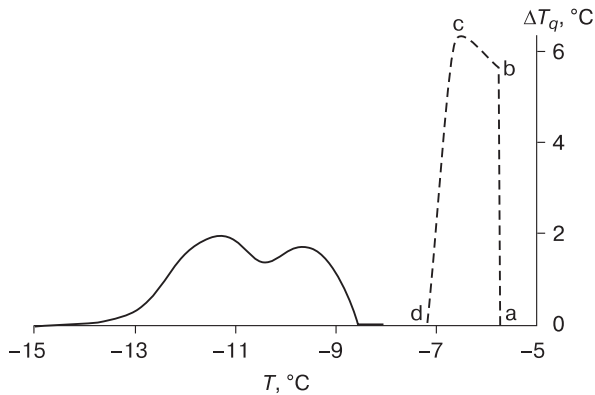


Рис. 6. Термограммы ДТА “объемной воды” (штриховая линия), “сухой воды” (сплошная) при $C_a = 10 \text{ мас.}\%$ и $v_T = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Участок кривой ab – дендритная кристаллизация, bc – кристаллизация, лимитированная теплообменом, cd – процесс выравнивания температур образца и окружающей среды.

На второй стадии bc наблюдается линейный рост ΔT_q , связанный с льдообразованием, лимитированным теплообменом образца с окружающей средой. На заключительной стадии cd величина ΔT_q снижается вследствие выравнивания температур образца и окружающей среды.

Вид термограммы ДТА свежеприготовленной “сухой воды” качественно иной (см. рис. 6, сплошная линия). Термограмма “сухой воды” представляет собой колоколообразную кривую с одним или несколькими экстремумами. Такие термограммы характерны для систем, дисперсной фазой которых является ансамбль микрокапель воды. Примером такой системы является эмульсия вода–масло. Появление жизнеспособных зародышей льда в отдельных каплях такой системы инициирует быструю кристаллизацию этих капель. В результате массовая скорость образования льда определяется скоростью формирования жизнеспособных зародышей. Максимумы на кривой ДТА (T_m) соответствуют температуре среды, при которой частота образования зародышей в образце максимальная. В отличие от температуры нуклеации льда в отдельных каплях, которая носит стохастический характер, T_m не зависит от случайных факторов, а определяется размером капель, наличием в каплях гетерогенных центров зародышеобразования, скоростью охлаждения образца [Скрипов, Коверда, 1984; Сморгин, 1988].

На основе полученных нами данных предложена следующая модель нуклеации льда в дисперсии “сухая вода”. Будем считать, что спектр распределения капель по размерам состоит из N мод, i – номер моды, r_i – средний радиус для капель i -й моды. Появление жизнеспособного зародыша льда в отдельной капле приводит к быстрому ее замер-

занию. Поскольку время замерзания отдельной микрокапли значительно меньше времени замерзания всего образца, для ΔT_q i -й моды (ΔT_{qi}) с учетом (4) справедливо следующее соотношение:

$$\Delta T_{qi}(T) \sim q4\pi r_i^3 \rho n_{vi}(T)/3, \quad (5)$$

где $n_{vi}(T)$ – частота образования зародышей в каплях i -й моды, осредненная по объему образца; ρ – плотность воды; q – скрытая теплота плавления льда.

Из выражения (5) следует, что для “сухой воды” положения максимумов $n_{vi}(T)$ и $\Delta T_{qi}(T)$ должны совпадать.

Рассмотрим возможные механизмы нуклеации льда в “сухой воде”. Кристаллизация переохлажденной воды обычно инициируется нерастворимыми в воде центрами зародышеобразования (гетерогенный механизм зародышеобразования) либо при их отсутствии жизнеспособными зародышами флуктуационной природы (гомогенный механизм) [Скрипов, Коверда, 1984; Сморгин, 1988]. Важным фактором снижения порогового переохлаждения воды является наличие активных центров кристаллизации на поверхности твердых тел [Голубев, 1992, 1999]. “Сухую воду” можно рассматривать как ансамбль микрокапель жидкой воды. С этой точки зрения представляет интерес поведение переохлажденной воды в эмульсии вода–углеводородная среда. Дисперсная фаза такой системы также является ансамблем микрокапель воды. Процессы нуклеации льда в таких дисперсиях подробно исследованы [Скрипов, Коверда, 1984]. В частности, установлено, что в указанных системах часто реализуется гомогенный механизм зародышеобразования. Это происходит вследствие того, что граница раздела вода–углеводород не инициирует кристаллизацию льда, а немногочисленные центры гетерогенного зародышеобразования изолированы в отдельных каплях. В результате величина T_m в таких системах обычно ниже $-30 \text{ }^\circ\text{C}$. Для эмульсии вода–ПЭС-5 со средним размером капель воды 20 мкм нами получено значение $T_m = -37 \text{ }^\circ\text{C}$ (скорость охлаждения $v_T = 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$). При такой же скорости охлаждения величина T_m “сухой воды” находится в интервале от $-8,5$ до $-11,3 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. таблицу).

Столь высокое значение T_m указывает на то, что в “сухой воде” реализуется гетерогенный механизм нуклеации льда. То есть инициаторами нуклеации льда выступают гидрофобные частицы аэросила, расположенные на поверхности микрокапель воды. Это согласуется с результатами работы [Киреева и др., 2009], в которой показано, что умеренно гидрофобные коллоидные частицы являются эффективными центрами льдообразования.

Известно, что частота зародышеобразования и наиболее вероятная температура нуклеации льда

T_m увеличиваются с ростом содержания гетерогенных центров зародышеобразования в капле [Скрипов, Коверда, 1984; Сморгин, 1988]. Количество гетерогенных центров зародышеобразования в отдельной капле “сухой воды” c_k и ее радиус r связаны соотношением

$$c_k = 4\pi r^2 / s_a \quad (6)$$

где s_a – площадь, занимаемая частицей аэросила на поверхности капли.

Из (6) следует, что увеличение радиуса капель должно приводить к росту c_k и соответственно к увеличению T_m .

Результаты наблюдения “сухой воды” с помощью оптического микроскопа указывают на то, что часть капель дисперсной фазы образует агломераты (см. рис. 3). Если исходить из того, что кристаллизация в отдельной капле, входящей в агрегат, инициирует нуклеацию льда в остальных каплях агрегата, вероятность нуклеации льда в агрегате будет определяться суммарным количеством частиц аэросила, включенных в данный агрегат. Поскольку центров зародышеобразования в агрегате больше, чем в отдельной капле, нуклеация льда в агрегатах должна происходить при более высокой температуре, чем нуклеация льда в каплях.

Действительно, на термограммах ДТА свежеприготовленной “сухой воды” с содержанием аэросила $C_a = 10$ мас.% нами зафиксировано два пика с параметрами $T_m = (-8,9 \pm 0,4)$ и $(-10,4 \pm 0,4)$ °C (см. рис. 6, таблицу). Логично предположить, что при более низкой температуре T_m кристаллизуются индивидуальные микрокапли, а при более высокой температуре – агрегаты капель воды. Заметим, что при содержании аэросила $C_a = 5$ мас.% указанные пики не разделяются, при этом величина T_m принимает промежуточное значение $(-9,8 \pm 0,3)$ °C (см. таблицу). Возможно,

это обусловлено тем, что при более низком содержании аэросила капли воды в меньшей степени изолированы друг от друга.

Интересно проследить влияние циклов заморозания–оттаивания на устойчивость “сухой воды”. С этой целью мы замораживали, а потом оттаивали образцы “сухой воды”, помещенные в стеклянную пробирку диаметром 10 мм по следующей схеме: температура образца в начальный момент времени задавалась равной 5 °C, затем температура уменьшалась до -20 °C со скоростью 0,5 °C/мин, при достижении значения -20 °C образец нагревался до температуры 5 °C со скоростью 0,5 °C/мин.

После проведения одного цикла заморозания–оттаивания фиксируется смещение линий спектра T_2 в область более длительных времен релаксации (см. рис. 2). Это свидетельствует об укрупнении капель воды в результате их коалесценции.

Через несколько циклов заморозания–оттаивания образцов “сухой воды” наблюдается выделение части воды в отдельную объемную фазу. При этом в спектрах T_2 оттаявших образцов появляется компонент со временем релаксации “объемной воды”. На термограммах охлаждения “сухой воды”, полученных при втором цикле заморозания–оттаивания “сухой воды”, также отчетливо видны сигналы, обусловленные кристаллизацией “объемной воды” (рис. 7).

Следует отметить, что наряду с линией “объемной воды” в спектре T_2 образцов “сухой воды” после двух циклов заморозания–оттаивания присутствует интенсивная линия с коротким временем релаксации ($T_2 \approx 600$ мс). Это свидетельствует о том, что значительная часть дисперсной фазы “сухой воды” сохраняется в виде отдельных микрокапель.

По-видимому, в первую очередь слияние капель, образующих агрегаты, приводит к выделе-

Положение максимумов на термограммах ДТА дисперсии “сухая вода” (скорость охлаждения 0,5 °C/мин)

№ опыта	Содержание аэросила C_a , мас.%	Максимумы (T_m)*, °C
1	5	-9,8
2	5	-9,5
3	5	-10,1
4	10	-11,3 -9,5
5	10	-10,8 -9,0
6	10	-10,3 -8,5
7	10	-10,8 -9,0
8	10	-10,3 -8,5
9	10	-10,8 -9,0
10	10	-10,8 -9,0

* При содержании аэросила 10 мас.% фиксируется два пика на термограммах ДТА.

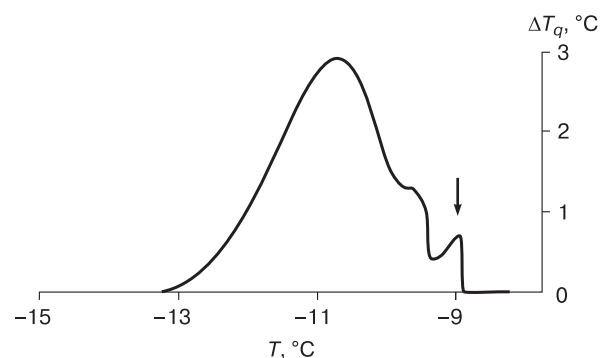


Рис. 7. Термограмма ДТА “сухой воды” с $C_a = 10$ мас.% после одного цикла заморозания–оттаивания ($v_T = 0,5$ °C/мин).

Стрелкой отмечен сигнал, соответствующий кристаллизации “объемной воды”.

нию объемной фазы воды при проведении циклов замерзания–оттаивания “сухой воды”. При этом значительная часть дисперсной фазы “сухой воды” сохраняется в виде отдельных микрокапель.

ВЫВОДЫ

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

Установлен факт высокой льдообразующей способности гидрофобного пирогенного кремнезема (аэросил R 202).

Показано, что спектр времен спин-спиновой релаксации и термограмма ДТА “сухой воды” состоят из нескольких компонентов, которые отражают распределение микрокапель дисперсной фазы по размерам. Разработана методика ЯМР-релаксационного анализа содержания переохлажденной воды в указанных компонентах.

Отмечена высокая эффективность использования “сухой воды” в качестве модельной системы для анализа процессов кристаллизации переохлажденной воды в микрокаплях, содержащих гидрофобные частицы.

В “сухой воде” реализуется гетерогенный механизм нуклеации льда. Это обстоятельство может решающим образом повлиять на процессы образования и диссоциации гидратов в “сухой воде” при отрицательных температурах.

Установлено, что замерзание–оттаивание “сухой воды” приводит к выделению объемной фазы воды, но при этом значительная часть ее дисперсной фазы сохраняется в виде отдельных микрокапель. Тем самым удельная поверхность жидкой фазы может оказаться достаточной для обеспечения высокой скорости образования гидратов после проведения процедуры замерзания–оттаивания “сухой воды”.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-05-00270-а), программы фундаментальных исследований Президиума РАН (проект 13.7.4) и междисциплинарного проекта СО РАН № 62.

Литература

Голубев В.Н. Условия образования льда в природе и равновесная форма совершенных кристаллов льда // Вопросы криологии Земли. М., Наука, 1976, с. 203–210.

Голубев В.Н. Ориентация кристаллов в приконтактных слоях ледяных образований на инородных телах // Материалы гляциол. исслед., 1992, т. 74, с. 203–210.

Голубев В.Н. Структурное ледоведение. Теоретические основы конгломерационного льдообразования: Учеб. пособие. М., Изд-во Моск. ун-та, 1999, 104 с.

Голубев В.Н. Структурное ледоведение. М., Изд-во Моск. ун-та, 2000, 88 с.

Дербиш В. Динамика воды в гетерогенных системах: Особенности при температурах ниже 0 °С // Вода и водные

растворы при температурах ниже 0 °С. Киев, Наук. думка, 1985, с. 277–345.

Истомин В.А., Якушев В.С., Махонина Р.А. и др. Эффект самоконсервации газовых гидратов // Газовая пром-сть, 2006, спецвыпуск, с. 36–46.

Киреева Е.Д., Поповичева О.Б., Персианцева Н.М. и др. Влияние частиц сажи на эффективность замерзания капель воды // Коллоид. журн., 2009, т. 71, № 3, с. 355–362.

Манк В.В., Лебовка Н.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев, Наук. думка, 1988, 204 с.

Поповичева О.Б., Старик А.М. Авиационные сажевые аэрозоли: физико-химические свойства и последствия эмиссии в атмосферу (обзор) // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана, 2007, т. 43, № 2, с. 147–164.

Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. Зарождение кристаллов в жидкостях и аморфных твердых телах. М., Наука, 1984, 232 с.

Сморьгин Г.И. Теория и методы получения искусственного льда. Новосибирск, Наука, 1988, 282 с.

Уэланд У. Термические методы анализа. М., Мир, 1978, 104 с.

Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1991, 256 с.

Binks В.Р., Murakami R. Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water // Nature Materials, 2006, vol. 5, No. 11, p. 865–869.

Carter В.О., Wang W.X., Bray C.L. et al. Gas storage in “Dry Water” and “Dry Gel” clathrates // Langmuir, 2010, vol. 26, No. 5, p. 3186–3193.

Dunn K.J., Bergman D.J., LaTorraca G.A. Nuclear Magnetic Resonance. Petrophysical and Logging Applications. N.Y., Pergamon, 2002, 140 p.

Gudmundson J.S., Andersson V., Levik O.I., Mork M. Hydrate technology for capturing stranded gas // Ann. New York Acad. Sci., 2000, vol. 912, p. 403–410.

Jensen E., Toon O. The potential impact of soot particles from aircraft exhaust on cirrus clouds // Geophys. Res. Lett., 1997, vol. 24, p. 249–252.

Kanda H., Uchida K., Nakamura K., Suzuki T. Economics and energy requirements on natural gas ocean transport in form of natural gas hydrate pellets // Proc. of the 5th Intern. Conf. on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, 2005, vol. 4, p. 1276–1283.

Lohmann U., Kärcher B., Hendricks J. Sensitivity studies of cirrus clouds formed by heterogeneous freezing in the ECHAM GCM // J. Geophys. Res. D., 2004, vol. 109, p. 16204.

Provencher S.W. CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations // Comput. Phys. Commun., 1982, vol. 27, p. 229–242.

Wang W.X., Bray C.L., Adams D.J., Cooper A.I. Methane storage in dry water gas hydrates // J. Amer. Chem. Soc., 2008, vol. 130, No. 35, p. 11608–11609.

Watanabe S., Takahashi S., Mizubayashi H. et al. Demonstration project of NGH land transportation system // Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates, Vancouver, Canada, 2008, p. 211–241.

Поступила в редакцию
20 сентября 2010 г.