

УДК 544.032.14

ГЕТЕРОГЕННАЯ НУКЛЕАЦИЯ ЛЬДА В ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЕ ЭМУЛЬСИИ ВОДЫ В ДЕКАНЕ

© 2019 г. В. А. Шестаков^{1, *}, В. И. Косяков¹, А. Ю. Манаков^{1, 2}, А. С. Стопорев^{1, 2}, Е. В. Грачев¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Россия 630090 Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

²Новосибирский государственный университет
Россия 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

*e-mail: vsh@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 26.06.2018 г.

После доработки 02.11.2018 г.

Принята к публикации 06.11.2018 г.

Модель описания экспериментальных данных о гетерогенной нуклеации в дисперсных системах с метастабильной дисперсной фазой применена для случая нуклеации льда в эмульсии воды в декане. Получены спектры активности льдообразующих частиц в системе вода–декан. Рассчитана частота нуклеации льда на этих частицах. Проведено сравнение активности льдообразующих и клатратообразующих частиц в данной системе. Показано, что активные частицы, в незначительном количестве попадающие в систему из окружающей среды, могут оказать существенное влияние на процесс нуклеации льда.

DOI: 10.1134/S0023291219010117

ВВЕДЕНИЕ

Исследования нуклеации льда вызывают большой интерес, поскольку этот процесс широко распространен в природе. Особое внимание вызывают вопросы образования зародышей льда в атмосфере, включая нуклеацию на различных типах атмосферных аэрозолей, которые являются предметом серьезного теоретического и экспериментального изучения [1–7]. Известно, что возможность существования облаков, состоящих из мелких капель переохлажденной воды, обусловлена низкой концентрацией в атмосфере частиц, промотирующих нуклеацию льда. Введение в облако таких частиц, например, аэрозоля иодида серебра нарушает метастабильное состояние и приводит к выпадению осадков [8, 9], поэтому льдообразующая активность подобных реагентов активно исследуется [10]. В настоящее время ведутся интенсивные исследования новых типов агентов нуклеации льда, в том числе, на основе углеродных материалов [11–13], макромолекул [14] и даже бактерий [15, 16]. Представляют интерес процессы нуклеации льда в некоторых технологических системах. Например, образование ледяных зародышей сопровождает процесс кристаллизации газовых гидратов в газопроводах при транспортировке природного газа при повышенных давлениях и отрицательных температурах. Эксперименты по замерзанию образцов эмуль-

сий воды в декане и в нефти в атмосфере метана при охлаждении с постоянной скоростью описаны в работах [17–20].

В настоящей работе сделана попытка использовать разработанный в [21] подход для обнаружения и определения характеристик центров нуклеации льда, присутствующих в эмульсии воды в декане.

МОДЕЛЬ НУКЛЕАЦИИ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Современные представления характеризуют льдообразующие свойства различных веществ величинами пороговой температуры, т.е. максимальной температуры, при которой эти вещества проявляют льдообразующую активность. Стохастический характер процесса нуклеации предполагает, что вероятность проявления активности веществом в зависимости от переохлаждения ΔT должна описываться некоторой функцией распределения F . Предложенная в [21] и использованная в данной работе модель гетерогенной нуклеации предполагает, что активность льдообразующей частицы может быть охарактеризована распределением Вейбулла $F_1(\Delta T) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\Delta T}{\lambda}\right)^k\right]$, в котором $\lambda > 0$ – коэффициент

масштаба, $k > 0$ – коэффициент формы. Величины параметров λ и k определяются конкретным типом частицы. В том случае, когда система представляет собой эмульсию с переохлажденной дисперсной фазой, содержащей частицы разной степени активности, указанные параметры для частиц различного типа можно определить по результатам термического анализа (ТА) серии образцов, полученных при охлаждении эмульсии. Для этого необходимо построение по этим данным интегральной функции распределения $F(\Delta T)$, представляющей собой зависимость доли образцов, в которых наблюдали термический эффект, от величины переохлаждения. Для дальнейшего использования данные $F(\Delta T)$ аппроксимируются сглаживающими сплайнами. При описании удобно использовать также дифференциальную функцию распределения $f = dF/d(\Delta T)$. Каждой точке перегиба на кривой $F(\Delta T)$ соответствует экстремум на кривой $f(\Delta T)$. При этом кривую $f(\Delta T)$ можно интерпретировать как дифференциальный спектр нуклеационной активности. При этом число пиков на такой кривой будет соответствовать числу типов частиц с различной активностью.

Примеры описанных экспериментальных данных и построенных по ним функций $F(\Delta T)$ и $f(\Delta T)$ показаны на представленных ниже рисунках. Если экспериментальный спектр содержит s пиков, дифференциальная и интегральная функции распределения описываются уравнениями

$$F_D(\Delta T) = \sum_1^s D_i F_i(\Delta T), \quad (1)$$

$$f_D(\Delta T) = \sum_1^s D_i f_i(\Delta T). \quad (2)$$

Здесь D_i – доля образцов, в которых зародыши образуются на частицах i -го типа. В [21] описан алгоритм определения параметров D_i , λ_i , k_i по экспериментальным спектрам распределения. Приведенные ниже на рисунках спектры являются результатом разложения $f(\Delta T)$ на отдельные пики и характеризуют процесс гетерогенной нуклеации в исследуемой серии экспериментов.

Данные о функциях распределения позволяют рассчитать зависимость частоты нуклеации твердой фазы v_i от переохлаждения на частице i -го типа по соотношению [21]

$$v_i = \frac{w f_i}{1 - F_i}, \quad (3)$$

где w – скорость охлаждения.

Более подробное описание использованной модели нуклеации в дисперсной системе дано в [21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по исследованию замерзания ансамбля образцов эмульсии воды в декане под давлением метана методом ТА описаны в [20]. Для приготовления эмульсий вода/декан использовали ПАВ Span-80 (1 мас. % от органической фазы). Перемешивание проводили с использованием ультразвукового диспергатора (частота 22 кГц), непосредственно перед использованием. Образец охлаждали тающим льдом. Такие эмульсии были стабильны в течение суток. Образцы массой 0.9 г со средним размером капель 38 мкм под давлением 12–13 МПа охлаждались со скоростью 0.14 град/мин. На термограммах большинства образцов регистрировались два термических эффекта, первый из которых отвечал кристаллизации гидрата метана, второй – кристаллизации льда [19]. Было установлено, что появление первого стабильного зародыша гидрата или льда в одной капле воды в образце эмульсии приводило к кристаллизации этой фазы практически во всех каплях образца. Это можно объяснить образованием нитевидных кристаллов на поверхности капли, которые растут в среде декана и играют роль затравок, вызывающих кристаллизацию соседних капель. Иначе говоря, весь образец вел себя как отдельная капля. Это обстоятельство, с учетом того что объем дисперсной фазы во всех образцах был одинаков, позволило рассматривать совокупность образцов как монодисперсный ансамбль капель и применить к ней формализм, описанный в [21].

Для исследования кристаллизации льда кроме результатов работы [20] использовали данные аналогичной серии экспериментов с подобной эмульсией, в которой средний размер капли был равен 72 мкм. В каждой серии было исследовано по 48 образцов эмульсии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным ТА-исследований ансамбля из n_0 образцов эмульсии строили зависимость числа образцов n , в которых при охлаждении до температуры T зарегистрирован термический эффект нуклеации льда, от переохлаждения $\Delta T = T_0 - T$, где $T_0 = 272.3$ К – температура плавления льда при давлении 12.5 МПа. Экспериментальные данные показаны точками на рис. 1. Аппроксимируя их сглаживающим кубическим сплайном, получали интегральную функцию распределения вероятности нуклеации льда в образце $F = n/n_0$ (пунктирные линии на рис. 1), из которой находили дифференциальную функцию распределения $f = dF/dT$ (сплошные линии на рис. 1). Далее результаты обрабатывались подобно тому, как это сделано в [21].

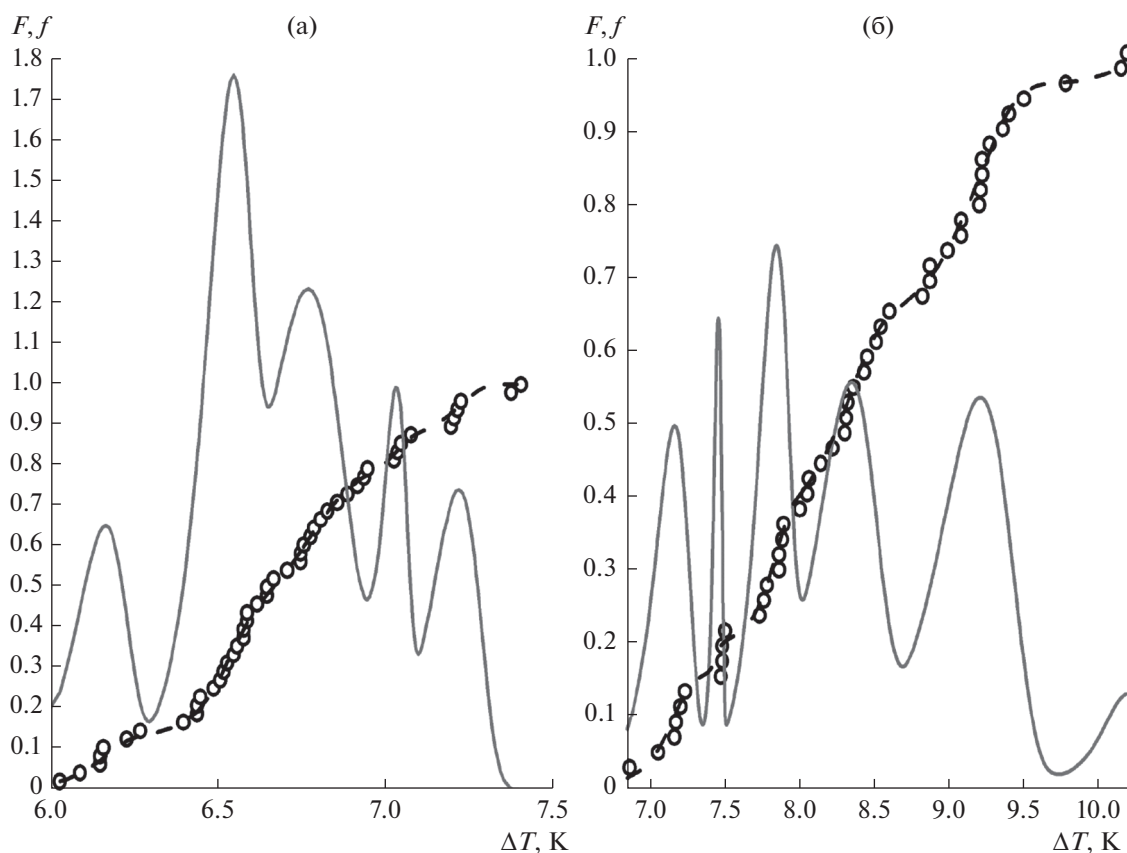


Рис. 1. Экспериментальные данные по нуклеации льда в первой (а) и второй (б) сериях опытов, а также полученные в результате их обработки интегральная F и дифференциальная f функции.

В табл. 1, 2 приведены данные, отвечающие свойствам активных льдообразующих частиц различного типа и содержащих их образцов в первой и второй сериях опытов соответственно. В первом столбце даны условные обозначения частиц с различной способностью к образованию зародышей льда в данной серии экспериментов. k_i и λ_i – параметры функций распределения Вейбулла, отвечающих этим частицам. ΔT_i – пороговое переохлаждение, равное моде соответствующего дифференциального распределения. D_i – доля образцов, нуклеация в которых обусловлена частицами данного типа, G_i – доля образцов, содержащих частицы данного типа. В последнем столбце показано число образцов, нуклеация в которых была обусловлена частицами данного типа.

Результаты расчетов частоты нуклеации на частицах различного типа, полученные с использованием данных из табл. 1 и 2, показаны на рис. 2б.

По данным, представленным в табл. 1 и 2, а также на рис. 2, можно сделать следующие выводы. Однотипными в этих сериях можно считать только частицы E_1 и A_2 . Как видно на рис. 2, проявление активности частиц B_2 , C_2 , D_2 , E_2 , F_2 в

первой серии оказалось невозможным вследствие их “маскировки” более активными частицами (аналогичный эффект при нуклеации гидрата метана описан в [21]). Поэтому сложно сказать, содержались ли эти частицы в системе вода–декан изначально или попали в нее извне в процессе подготовки эксперимента. Частицы A_1 , B_1 , C_1 , D_1 во второй серии образцов отсутствовали. В первую серию образцов эти частицы, по-видимому, попали из окружающей среды. Оценки показывают, что для появления в спектре соответствующих пиков достаточно было попадания в образцы нескольких десятков микрочастиц этих типов. Воз-

Таблица 1. Параметры активности частиц при нуклеации льда в первой серии опытов

i	k_i	λ_i	ΔT_i	D_i	G_i	n_i
A_1	83.127	6.166	6.165	0.125	0.125	6
B_1	101.526	6.543	6.542	0.229	0.271	11
C_1	54.367	6.778	6.775	0.417	0.646	20
D_1	194.659	7.040	7.040	0.083	0.354	4
E_1	99.800	7.230	7.230	0.146	1.000	7

Таблица 2. Параметры активности частиц при нуклеации льда во второй серии опытов

i	k_i	λ_i	ΔT_i	D_i	G_i	n_i
A ₂	80.110	7.181	7.180	0.146	0.146	7
B ₂	299.607	7.473	7.473	0.042	0.042	2
C ₂	81.570	7.853	7.852	0.167	0.208	8
D ₂	43.456	8.351	8.347	0.271	0.417	13
E ₂	39.723	9.220	9.215	0.333	0.896	16
F ₂	80.308	10.190	10.188	0.042	1.000	2

можно, это произошло из-за того, что в этих сериях использовались различные бюксы.

Отметим, что смещение интегральной кривой, отвечающей нуклеации льда во второй серии

опытов, относительно аналогичной кривой для первой серии происходит в основном по температурной шкале и имеет иную природу, чем то, которое наблюдалось при нуклеации гидратов [21]. Оно связано с тем, что в первой серии экспериментов нуклеация обусловлена, главным образом, активными частицами, отсутствующими в образцах второй серии.

Теоретически нуклеация гидрата в образце могла повлиять на последующую нуклеацию в нем льда, например, путем захвата гидратом некоторых льдообразующих частиц, однако полученные данные не позволяют ответить на вопрос о степени такого влияния. Возможно, это связано с тем, что число льдообразующих частиц в исследованных образцах оказалось существенно больше, чем гидратообразующих. Об этом говорит тот факт, что гетерогенная нуклеация льда была зафиксирована во всех образцах, а нуклеация гидрата только в части из них.

Заметим, что значения G_i , представленные в табл. 1 и 2, могут быть использованы для оценки общего числа частиц i -го типа, содержащихся в образцах данной серии. Для получения такой оценки рассмотрим следующую задачу. Некоторое количество частиц i -го типа (m_i) случайным образом распределены по N образцам данной серии. При этом установлено, что доля образцов данной серии, содержащих такие частицы, равна G_i . Таким образом, вероятность, что случайно выбранный образец этой серии не содержит таких частиц, будет равна $1 - G_i$. Требуется найти такую величину m_i , которая обеспечит вероятность отсутствия этих частиц в образце, равную $1 - G_i$. Используя соотношение Бернулли [22], нетрудно получить: $m_i = \ln(1 - G_i) / \ln(1 - 1/N)$. Разумеется, это соотношение применимо только для $G_i < 1$. В качестве примера определим вероятное общее число частиц типа C₁ в образцах первой серии $m(C_1)$. Здесь $N = 48$ – число образцов, $G(C_1) = 0.646$. Подставив эти величины в полученное соотношение, найдем: $m(C_1) = \ln(1 - 0.646) / \ln(1 - 1/48) \approx 49$ частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использованный в данной работе метод анализа формы экспериментальных функций распределения при гетерогенной нуклеации в диспергированных жидкостях позволяет определять спектр и относительную активность присутствующих в исследуемой системе центров гетерогенной нуклеации. Можно предполагать, что место расположения, форма и величина пика в спектре активности частиц в общем случае определяются следующими корреляциями. Мода пика, характеризующая пороговую температуру для данного типа частиц, связана с их химическим составом,

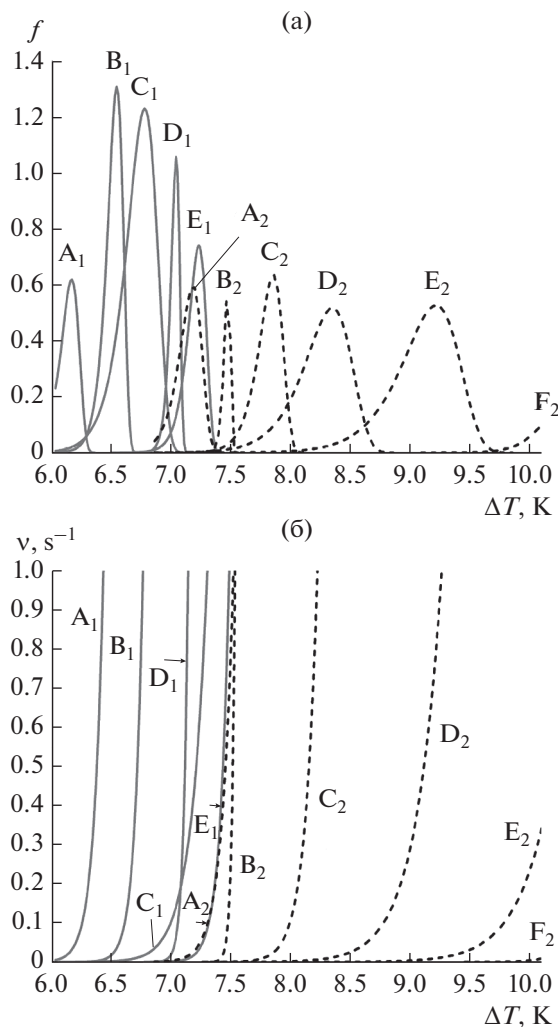


Рис. 2. (а) Спектры активности льдообразующих частиц в двух сериях опытов, отвечающие функциям, показанным на рис. 1; (б) зависимость частоты нуклеации льда, обусловленной частицами разного типа, от переохлаждения для двух серий опытов.

структурой и средним размером. Форма пика зависит от различий в форме и размерах частиц. Площадь пика равна доле капель, нуклеация в которых была обусловлена частицами данного типа.

Описанный метод был применен к описанию нуклеации льда в водной фазе эмульсии в системе вода—декан—метан. Воспроизводимой частью спектра активности льдообразующих частиц здесь был только один пик. В каждой из серий соответствующие этому пику частицы с пороговым переохлаждением около 7.2 К проявили себя в 7 образцах. Большая часть дисперсной фазы образцов первой серии была закристаллизована активными частицами, попавшими в систему из окружающей среды. Это обстоятельство свидетельствует о том, что при экспериментальном изучении активности различных веществ весьма малое количество посторонних примесей, содержащих активные частицы, может оказать существенное влияние на результаты исследования. Поэтому проведение параллельных серий экспериментов представляется необходимым.

Полученные экспериментальные данные не позволяют сделать вывод о химическом составе и строении активных частиц. Также, вследствие их малого размера и ничтожных концентраций, практически невозможно установить его физико-химическими методами. Действительно, решение этой проблемы связано с необходимостью разработки специальных методик концентрирования примесных частиц, их выделения и идентификации. Однако современные представления о свойствах льдообразующих соединений позволяют предполагать, что эти микрочастицы имеют гидрофильную поверхность (хотя бы частично), строение которой способствует формированию льдоподобной структуры в поверхностном слое воды. Это обстоятельство должно привести к снижению работы образования критического зародыша льда и, как следствие, к увеличению частоты нуклеации льда на частице.

Отметим, что построенная по экспериментальным данным зависимость $v(\Delta T)$ однозначно определяется функцией распределения, поэтому математическая форма описания этой зависимости не совпадает с теоретическими моделями квазистационарной и нестационарной нуклеации. Однако есть основания полагать, что результаты расчетов могут быть использованы для ориентировочной оценки параметров таких моделей.

На наш взгляд, использованный в данной работе метод может применяться для исследования активности и содержания льдообразующих ча-

стиц в природных водах различного происхождения, а также при изучении гетерогенной нуклеации в других объектах. В частности, было бы интересно получить спектр активности льдообразующих частиц, присутствующих в облаках. При этом целесообразно принять меры к уменьшению вероятности попадания в образцы частиц в процессе эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khvorostyanov V.I., Curry J.A.* // J. Atmos. Sci. 2004. V. 61. P. 2676.
2. *Khvorostyanov V.I., Curry J.A.* // J. Atmos. Sci. 2005. V. 62. P. 261.
3. *Cantrell W., Heymsfield A.* // Bull. Am. Meteorol. Soc. 2005. V. 86. P. 795.
4. *Lüönd F., Stetzer O., Welti A., Lohmann U.* // J. Geophys. Res. 2010. V. 115. P. D14201.
5. *Niedermeier D., Hartmann S., Shaw R.A. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2010. V. 10. P. 3601.
6. *Murray B.J., Broadley S.L., Wilson T.W. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2011. V. 11. P. 4191.
7. *Phillips V., DeMott P., Andronache C.* // J. Atmos. Sci. 2008. V. 65. P. 2757.
8. *Isono K., Ishizaka Y.* // J. Res. Atmos. 1972. V. 6. P. 283.
9. *Heneghan A.F., Wilson P.W., Haymet D.J.* // PNAS. 2002. V. 99. P. 9631.
10. *Ким Н.С., Шилин А.Г., Шкоджин А.В.* // Коллоид. журн. 1990. Т. 52. С. 579.
11. *Lupi L., Hudait A., Molinero V.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 3156.
12. *Lupi L., Hudait A., Molinero V.* // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 7330.
13. *Whale T.F., Rosillo-Lopez M., Murray B.J., Salzmann C.G.* // J. Phys. Chem. Lett. 2015. V. 6. P. 3012.
14. *Pummer B.G., Budke C., Augustin-Bauditz S. et al.* // Atmos. Chem. Phys. Discuss. 2014. V. 14. P. 24273.
15. *Yankofsky S.A., Levin Z., Bertold T., Sandlerman N.* // J. Appl. Meteorol. 1981. V. 20. P. 1013.
16. *Amato P., Joly M., Schaupp C. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2015. V. 15. P. 6455.
17. *Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Manakov A.Y. et al.* // J. Mol. Liq. 2015. V. 204. P. 118.
18. *Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Altunina L.K. et al.* // Can. J. Chem. 2015. V. 93. P. 882.
19. *Semenov M.E., Manakov A.Yu., Shitz E.Yu.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 119. P. 757.
20. *Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Kosyakov V.I. et al.* // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 3735.
21. *Шестаков В.А., Косяков В.И., Манаков А.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. С. 1056.
22. *Маркин Н.С.* Основы теории обработки результатов измерений. М.: Издательство стандартов, 1991.