

К ТЕОРИИ ПРОЦЕССА ЗАМЕРЗАНИЯ ТОЛЩИ РАСТВОРОВ

И. П. Золотарев

(Москва)

Важная для геофизики задача о замерзании жидкости бесконечно большой глубины, на границе которой задана постоянная температура, достаточная для ее замерзания, как известно, была сформулирована и решена Стефаном еще в 1891 г. [1]. В природе и технике, однако, очень часто встречаются не чистые жидкости, а растворы тех или других веществ. В связи с этим представляет интерес рассмотрение аналогичной задачи для растворов.

При рассмотрении ограничимся случаем бинарных растворов, которые при замерзании не образуют смешанных кристаллов («твердых растворов»). К растворам такого типа относятся, в частности, растворы многих неорганических веществ в воде (например водный раствор хлористого натрия).

Будем также считать, что концентрация растворенного вещества меньше эвтектической [2]. Такие относительно слабые растворы наиболее часто встречаются в природе. Действительно, соленость морских вод и вод озер обычно не превышает нескольких процентов по весу, тогда как эвтектическая концентрация хлористого натрия в воде составляет примерно 30%.

Как известно [2], в ходе замерзания растворов доэвтектического состава затвердевает только растворитель. Следовательно, если приложить к поверхности рассматриваемого раствора достаточно низкую постоянную температуру, то от нее в глубь раствора будет распространяться зона затвердевания растворителя. Растворенное вещество должно удаляться из этой зоны. Если считать процесс замерзания достаточно медленным, то естественно предполагать, что удаление этого вещества происходит посредством диффузии. Таким образом, процесс замерзания бинарных растворов относительно малой концентрации будет описываться совместными уравнениями теплопроводности и диффузии.

Ниже приводится математическая формулировка задачи о замерзании указанных растворов, дается ее решение и оценивается влияние диффузионных процессов на ход замерзания водных растворов солей.

1. Постановка задачи. Пусть раствор в начальный момент времени занимает нижнюю часть пространства и ось x направлена в глубь его. Обозначим через $T_1(x, t)$, $T_2(x, t)$ температуры замерзшего растворителя и раствора, а через $c(x, t)$ — концентрацию растворенного вещества в растворе. Тогда указанные величины будут удовлетворять следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_1}{\partial t} &= \kappa_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} & (0 \leq x \leq l(t)) & \quad (l(0) = 0) \\ \frac{\partial T_2}{\partial t} &= \kappa_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} & (l(t) \leq x \leq \infty) \end{aligned} \quad (1.1)$$

Здесь $l(t)$ — координата подвижной границы фазового перехода, κ_1, κ_2 — коэффициенты теплопроводности твердой и жидкой фаз, D — коэффициент диффузии. Кроме того, должны выполняться начальные условия и условия на бесконечности

$$T_2(x, 0) = T_2(\infty, t) = T_0, \quad c(x, 0) = c(\infty, t) = c_0 \quad (1.2)$$

а также граничные условия для T_1 и T_2 на $x = 0$ и $x = l(t)$

$$T_1(0, t) = \theta, \quad \rho L \frac{dl}{dt} = -\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x=l} + \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=l}, \quad T_1(l, t) = T_2(l, t) = T^* \quad (1.3)$$

где ρ — плотность растворителя, λ_1, λ_2 — коэффициенты теплопроводности твердой и жидкой фаз, L — удельная теплота плавления растворителя.

Между концентрацией раствора $c(l, t)$ у границы фазового перехода и температурой замерзания раствора T^* имеется связь; она дается [2] соотношением

$$T^* = T_* [1 - kc(l, t)] \quad \left(k = \frac{RT_*}{L} \frac{M'}{\rho M} \right) \quad (1.4)$$

Здесь T_* — температура замерзания чистого растворителя в °K, M', M — молекулярные веса растворителя и растворенного вещества, R — газовая постоянная.

Помимо соотношений (1.3), (1.4), на границе фазового перехода должно выполняться еще одно условие. Действительно рассмотрим баланс массы растворенного

(на единицу площади) вещества, заключенной между сечениями $x = x_0$ и $x = l(t)$ ($x_0 > l(t)$). С одной стороны, можно написать

$$\frac{dm}{dt} = D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=x_0} \quad (1.5)$$

С другой стороны, используя уравнение диффузии, находим

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{l(t)}^{x_0} c dx = \int_{l(t)}^{x_0} \frac{\partial c}{\partial t} dx - c(l, t) \frac{dl}{dt} = D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=x_0} - D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=l} - c(l, t) \frac{dl}{dt} \quad (1.6)$$

Если приравнять (1.5) и (1.6), получим

$$\frac{dl}{dt} = - \frac{D}{c(l, t)} \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=l(t)} \quad (1.7)$$

Таким образом, задача замерзания раствора малой (дозветктической) концентрации полностью описывается уравнениями (1.1) и условиями (1.2)–(1.4), (1.7).

2. Общее решение. Проводя анализ размерностей определяющих параметров задачи по методике, указанной в [3], приходим к выводу, что она является автомодельной. Решение ее имеет вид

$$c(x, t) = c_0 \left(A + B \operatorname{erfc} \frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right), \quad T_i(x, t) = E_i + F_i \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 \sqrt{\kappa_i t}} \right) \quad (i = 1, 2) \quad (2.1)$$

$$l(t) = 2 \sqrt{\alpha t}, \quad \left(\operatorname{erfc} \xi = 1 - \operatorname{erf} \xi, \quad \operatorname{erf} \xi := \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-\sigma^2} d\sigma \right)$$

Используя условия (1.2), (1.4), (1.7), а также первое и третье условия (1.3), получаем

$$\begin{aligned} A &= 1, \quad B = \frac{\sqrt{\pi \alpha / D}}{e^{-\alpha/D} - \sqrt{\pi \alpha / D} \operatorname{erfc} \sqrt{\alpha/D}} \\ E_1 &= \frac{T_* [1 - kc_0 - (\theta/T_*) \operatorname{erfc} \sqrt{\alpha/\kappa_1} - kc_0 B \operatorname{erfc} \sqrt{\alpha/D}]}{\operatorname{erf} \sqrt{\alpha/\kappa_1}}, \quad E_2 = T_0 \quad (2.2) \\ F_1 &= - \frac{T_* (1 - kc_0 - \theta/T_* - kc_0 B \operatorname{erfc} \sqrt{\alpha/D})}{\operatorname{erf} \sqrt{\alpha/\kappa_1}} \\ F_2 &= \frac{T_* [1 - kc_0 - T_0/T_* - kc_0 B \operatorname{erfc} (\sqrt{\alpha/D})]}{\operatorname{erfc} \sqrt{\alpha/\kappa_2}} \end{aligned}$$

Из первой формулы (2.1) видно, что на границе фазового перехода концентрация растворенного вещества $c(l, t)$ является постоянной, причем $c(l, t) > c_0$. Поэтому из (1.4) следует, что температура T^* также является постоянной и $T^* < T_*(1 - kc_0)$. Уравнение для определения α получаем из второго условия (1.3)

$$\begin{aligned} \frac{\rho L \kappa_2}{\lambda_2 T_*} \left(\frac{\pi \alpha}{\kappa_2} \right)^{1/2} &= \frac{\Delta \theta \exp(-\alpha/\kappa_2)}{T_* \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha/\kappa_2})} \left[1 - \frac{(T_0 - \theta)}{\Delta \theta} - \frac{[kc_0 T_*]}{\Delta \theta} B \operatorname{erfc} \left(\frac{\alpha}{D} \right)^{1/2} \right] + \\ &+ \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \left(\frac{\kappa_2}{\kappa_1} \right)^{1/2} \frac{\Delta \theta \exp(-\alpha/\kappa_1)}{T_* \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha/\kappa_1})} \left[1 - \frac{[kc_0 T_*]}{\Delta \theta} B \operatorname{erfc} \left(\frac{\alpha}{D} \right)^{1/2} \right] \quad (2.3) \end{aligned}$$

$$\Delta \theta = T_*(1 - kc_0) - \theta$$

Из уравнения (2.3) видно, что $\alpha = 0$ при $\theta = T_*(1 - kc_0)$. Для того чтобы процесс затвердевания раствора имел место, нужно выполнение условия $\Delta \theta > 0$.

Если в (2.2) и (2.3) положить $c_0 = 0$, то получим формулы задачи о замерзании чистого растворителя [1, 4]. При пренебрежении конечным временем диффузии в растворе (т. е. при $D = \infty$ и $c = c_0$) уравнение (2.3) для определения α принимает вид

$$\frac{\rho L \kappa_2}{\lambda_2 T_*} \left(\frac{\pi \alpha}{\kappa_2} \right)^{1/2} = \frac{\Delta \theta \exp(-\alpha/\kappa_2)}{T_* \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha/\kappa_2})} \left(1 - \frac{T_0 - \theta}{\Delta \theta} \right) + \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \left(\frac{\kappa_2}{\kappa_1} \right)^{1/2} \frac{\Delta \theta \exp(-\alpha/\kappa_1)}{T_* \operatorname{erf} \sqrt{\alpha/\kappa_1}} \quad (2.4)$$

3. Влияние диффузии растворенного вещества на скорость продвижения границы фазового перехода. Как уже отмечалось, в результате диффузии растворенного вещества от границы фазового перехода в глубь раствора концентрация этого вещества на границе фазового перехода поддерживается выше равновесной.

Это приводит к дополнительному понижению температуры замерзания раствора. Таким образом, диффузия растворенного вещества влияет на тепловой режим замерзания раствора. Так как коэффициент диффузии растворенных веществ в жидкостях мал, то следует ожидать, что это влияние будет существенным. Для количественной оценки указанного эффекта необходимо обратиться к уравнению (2.3).

Рассмотрим для простоты случай, когда начальная температура $T_0 = T_*(1 - kc_0)$. Тогда $1 - (T_0 - \theta) / \Delta\theta = 0$, и уравнение (2.3) можно переписать следующим образом:

$$\frac{\Delta\theta}{T_*} = \Phi_1(z) + \Phi_2(z), \quad z = \sqrt{\alpha/\kappa_1}, \quad \Phi_1(z) = \frac{\sqrt{\pi} \rho L \kappa_1}{\lambda_1 T_*} z \exp(z^2) \operatorname{erf} z \quad (3.1)$$

$$\Phi_2(z) = kc_0 B(z) \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{\kappa_1}{D} \right)^{1/2} z \right] \left(1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{\sqrt{\kappa_1/\kappa_2} \operatorname{erf} z \exp[z^2(1 - \kappa_1/\kappa_2)]}{\operatorname{erfc} \sqrt{\kappa_1/\kappa_2} z} \right)$$

Здесь $B(z)$ дается формулой (2.2). Из физических соображений ясно, что величина $T_*^{-1} \Delta\theta$ должна быть монотонно возрастающей функцией z , что обеспечивается однозначную обратную зависимость $z = f(T_*^{-1} \Delta\theta)$

При $z \ll 1$

$$\Phi_1(z) \approx \frac{2\rho L \kappa_1}{\lambda_1 T_*} z^2, \quad \Phi_2(z) \approx kc_0 B(z) \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{\kappa_1}{D} \right)^{1/2} z \right] \left(1 + \frac{2\lambda_2}{\sqrt{\pi} \lambda_1} \left(\frac{\kappa_1}{\kappa_2} \right)^{1/2} z \right) \quad (3.2)$$

Если дополнительно выполняется условие $\sqrt{\kappa_1/D} z \ll 1$, то

$$B(z) \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{\kappa_1}{D} \right)^{1/2} z \right] \approx \sqrt{\pi \kappa_1/D} z, \quad \Phi_2(z) \approx kc_0 \left(\frac{\pi \kappa_1}{D} \right)^{1/2} z \quad (3.3)$$

Формула (3.1) показывает, какова должна быть относительная разность начальной и граничной температур при заданном законе движения границы ($z = \text{const}$). Член $\Phi_2(z)$ в этой формуле характеризует влияние диффузии. Действительно, если бы диффузия происходила мгновенно ($D = \infty$, $c = c_0$), то

$$\frac{\Delta\theta}{T_*} = \Phi_1(z), \quad \Phi_2(z) = 0 \quad (3.4)$$

Для оценки величин $\Phi_1(z)$ и $\Phi_2(z)$ рассмотрим практически важный случай раствора хлористого натрия в воде. Если концентрация хлористого натрия выражена в весовых процентах, то для такого раствора $k = 2.2 \cdot 10^{-3}$ (см. [4]), $D = 10^{-5}$ см²/сек. Далее, считаем, что $c_0 \approx 5\%$ и под λ_1 , κ_1 , L , κ_2 , λ_2 будем подразумевать соответствующие величины, взятые для чистого льда и воды. Тогда

$$\lambda_1 = 5.3 \cdot 10^{-3} \text{ кал / см сек град}, \quad \kappa_1 = 1.15 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{сек}$$

$$L = 79.7 \text{ кал / г}, \quad \lambda_2 = 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ кал / см сек град}$$

$$\kappa_2 = 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 / \text{сек}$$

Подставляя указанные выше численные значения параметров в формулы (3.1), получим для $\Phi_1(z)$ и $\Phi_2(z)$ величины, приведенные в таблице. Диапазон изменения z в этой таблице соответствует достаточно широкому интервалу изменения $\Delta\theta$ (от $\approx 6 \cdot 10^{-2}^\circ \text{C}$ до 14°C , $c(l, t) < 30\%$).

Из приведенной таблицы видно, что

z	$\Phi_1(z)$	$\Phi_2(z)$
$3.5 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-7}$	$2.12 \cdot 10^{-4}$
$3.5 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$
$3.5 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-2}$

$$\Phi_2(z) \gg \Phi_1(z)$$

во всем выбранном диапазоне изменения z и

$$\Delta\theta / T_* \approx \Phi_2(z) \quad (3.5)$$

Полученные оценки справедливы и для слабых растворов многих других минеральных солей в воде, ибо для них k не очень сильно отличается от аналогичной константы для хлористого натрия. Так, для хлористого кальция в тех же единицах $k \approx 1.7 \cdot 10^{-3}$, а для хлористого магния $k \approx 1.8 \cdot 10^{-3}$ [4].

Таким образом, диффузионные явления оказывают существенное влияние на процесс замерзания водных растворов солей.

4. Обобщение задачи на случай частичного вмерзания растворенного вещества в лед. Ранее предполагалось, что все растворенное вещество удаляется из затвердевшего растворителя. На самом деле, во многих случаях некоторая часть его все же остается в твердой фазе. Так, например, при замерзании морской воды между кристаллами чистого льда образуются ячейки — капилляры с крепким рассолом, который при заданной температуре уже не может замерзнуть [6]. Захватывание капель рассола твердой фазой происходит потому, что фронт замерзания не является абсолютно плоским, а обладает «шероховатой» структурой. «Шероховатость» фронта, а следовательно, и количество захватываемых пузырьков рассола тем больше, чем ниже температура, при которой происходит процесс замерзания [6].

Для учета указанного явления следует обобщить рассмотренную ранее модель. Это можно сделать таким образом.

Будем считать, что часть растворенного вещества остается в твердой фазе, причем содержание растворенного вещества в единице объема твердой фазы c_* остается так же постоянным ($c_* < c_0$).

Последнее предположение оправдано, если принимать во внимание пространственную однородность и изотропность процесса.

Принимая указанные допущения, вместо условия (1.5) будем, очевидно, иметь

$$[c(l, t) - c_*] \frac{dl}{dt} = -D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=l} \quad (4.1)$$

Остальные начальные и граничные условия останутся прежними. Поэтому выражения для A , E_i , F_i сохраняют прежний вид (2.2). Уравнение для определения α , как и раньше, будет записываться в форме (2.3). Однако выражение для коэффициента B будет несколько иным.

В рассматриваемом случае этот параметр равен

$$B' = \left(1 - \frac{c_*}{c_0}\right) B \quad (4.2)$$

где B дается второй формулой (2.2). Поэтому в выражении (3.1) функция $\Phi_1(z)$ сохраняется прежней, а $\Phi_2(z)$ принимает вид

$$\Phi_2'(z) = \left(1 - \frac{c_*}{c_0}\right) \Phi_2(z) \quad (4.3)$$

Таким образом, вмерзание части c_*/c_0 растворенного вещества в лед уменьшает величину $\Phi_2(z)$ в формуле (3.1) в $(1 - c_*/c_0)$ раз.

По данным работы [7] величина c_*/c_0 для свежееобразованного морского льда в отдельных случаях может достигать 0.5.

Однако и в этом случае, как видно из таблицы и формулы (4.3), для рассматриваемого диапазона изменения z неравенство $\Phi_2'(z) \gg \Phi_1(z)$ выполняется достаточно хорошо.

Ин-т физ. химии АН СССР

Поступила 4 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Stefan Ann. Phys. und Chem, 1891, В. 42, S. 269—286.
- 2 Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия, т. II, Изд. иностр. лит., 1962.
- 3 Седов Л. И. Методы подобия и размерности в механике. Гостехиздат, 1957.
- 4 Лыков А. В. Теория теплопроводности. Гостехиздат, 1952.
- 5 Справочник химика, т. III. 1952.
- 6 Шулейкин В. В. Физика моря, изд. 3-е. Изд-во АН СССР, стр. 781.
- 7 Савельев Б. А. Строение, состав и свойства ледяного покрова, морских и пресных водоемов. Изд. Моск. ун-та, 1963.