

**Н.А. Мишук**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОГО ЛЬДА**

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев  
nat\_mis@ukr.net

*Получены экспериментальные данные о скорости замерзания воды и формировании цилиндрических и сферических газовых включений, возникающих во льду при охлаждении воды, находящейся в равновесии с атмосферой. Предложены теоретические модели, описывающие изменение агрегатного состояния воды, концентрирование газа и формирование пористого льда. Проанализированы форма и размер возникающих газовых включений.*

**Ключевые слова:** давление Лапласа, диффузия, кристаллизация, межфазная граница, теплопроводность, фазовый переход.

**Введение.** Исследование закономерностей процесса отверждения воды и характеристик образовавшегося льда нашло отражение в биологии и медицине [1, 2], космологии [3], а также биогеохимии, экологии и палеоэкологии [4 – 14]. Например, структура пористого морского льда и его газопроницаемость [8 – 10] влияют на баланс кислорода и парниковых газов в Арктике и Антарктике, а также на климатические изменения в целом.

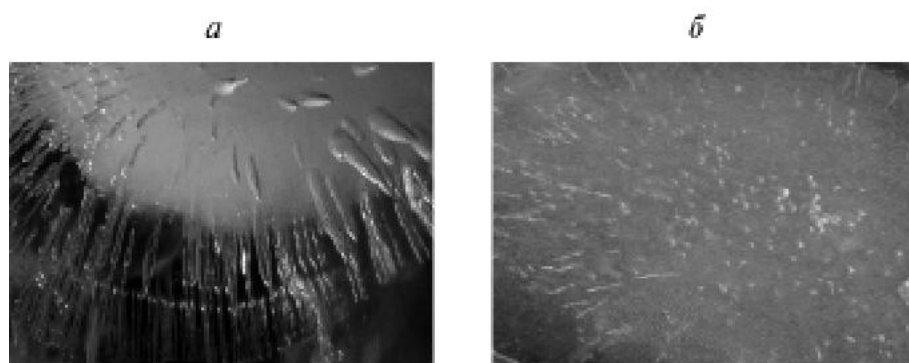
Учитывая важность закономерностей возникновения и структуры льда для состояния водного бассейна и атмосферы Земли, в данной работе проведено экспериментальное исследование формирования твердой фазы воды, находящейся в равновесии с атмосферой. Также предложены теоретические модели, описывающие снижение температуры и изменение агрегатного состояния воды, диффузию и концентрирование газа. Проанализированы механизм возникновения, форма и размер газовых включений, формирующих пористый лед.

**Экспериментальное исследование структуры льда.** Тонкостенный стеклянный цилиндр диаметром 8 и высотой 11 см заполняли дистиллированной водой при начальной температуре 20°C, закрывали и поме-

© Н.А. Мишук, 2015

щали в вертикальном положении в термостат при  $-10$ ,  $-25$  и  $-30^{\circ}\text{C}$  до полного замерзания воды. До начала эксперимента вода находилась в равновесии с атмосферой, т.е. была насыщена растворенным воздухом. Хотя исследования проводили в закрытом цилиндре, предотвращающем дальнейший обмен воздухом с окружающей средой, фактически такая же ситуация имела место и в открытых сосудах или в природных условиях, когда возникающая на поверхности воды твердая фаза препятствует газообмену между объемом жидкости и атмосферой.

Если замораживание проводить медленно ( $-10^{\circ}\text{C}$ ), то внешний слой льда будет прозрачным, а следующий за ним слой – включать в себя почти параллельные цилиндрические полости, содержащие газ (рис. 1, *а*). Они в основном расположены вблизи боковой поверхности используемого сосуда на расстоянии от его стенки  $3 - 5$  мм (длина полостей  $- 0,6 - 0,8$  см, диаметр  $- 0,5 - 1$  мм, расстояние между ними  $- 3 - 8$  мм). Во внутренней части цилиндра формируется непрозрачный (молокообразный) лед, в основном с очень мелкими сферическими образованиями и немногочисленными короткими трубками.



*Рис.1. Пористый лед, полученный при  $-10$  (а) и  $-30^{\circ}\text{C}$  (б).*

Полученный результат связан с разной растворимостью газа в твердой и жидкой фазах. При замерзании воды газ вытесняется перед фронтом кристаллизации. Концентрация газа вблизи межфазной границы растет, достигая порога растворимости, что приводит к зарождению и росту газовых пузырьков, окончательная форма которых зависит от скорости охлаждения, концентрации газа и физико-химических характеристик воды.

При близких скоростях накопления газа и продвижения фронта замерзания формируются однородные, почти ровные трубки. Однако из-за цилиндрической формы сосуда скорости этих процессов в его разных частях неодинаковы, что приводит к деформации газовых трубок, в том числе к формированию каплеобразных полостей (см. рис.1, а).

Лед, полученный при  $-30^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 1, б), практически по всему объему сосуда качественно напоминает лед, полученный в его центре при  $-10^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 1, а). Это обусловлено более быстрым охлаждением и, соответственно, более быстрым замерзанием воды, чем при  $-10^{\circ}\text{C}$ . Скорость движения фронта замерзания не только во внутренней, но и во внешней частях сосуда заметно опережает скорость формирования газовых пузырьков, что приводит к возникновению мелких, близких к сферическим, газовых вкраплений по всему сечению цилиндра. Отметим, что, как и в центре цилиндра, охлаждаемого при  $-10^{\circ}\text{C}$ , здесь также встречаются отдельные небольшие трубчатые образования.

При анализе закономерностей формирования пористого льда была измерена скорость замерзания воды в разных частях сосуда. Как видно из представленных данных (рис. 2), в первые 20 – 30 мин скорости замерзания толщины льда у разных поверхностей цилиндра почти совпадают. Затем быстрее растет слой льда у дна цилиндра. Это обусловлено термоконвекцией, способствующей перемещению более плотной холодной воды вниз, что приводит к локальному ускорению ее замерзания.

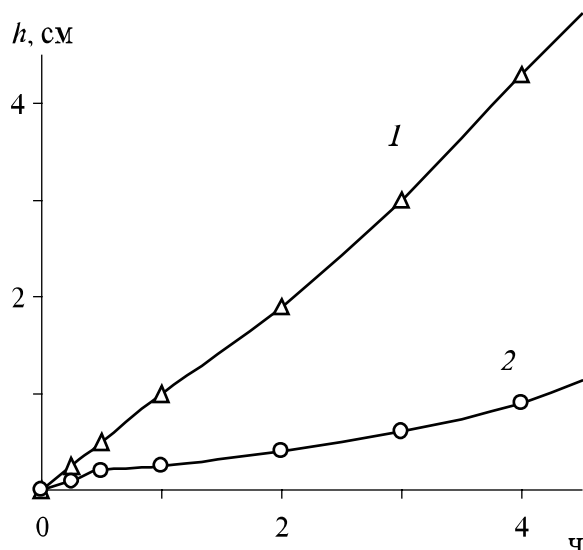


Рис. 2. Зависимость толщины льда  $h$  от времени вблизи дна (1) и боковой стенки цилиндра (2) при начальной температуре воды  $20^{\circ}\text{C}$  и температуре, заданной термостатом,  $-25^{\circ}\text{C}$ .

Поскольку описание процесса формирования заполненных газом полостей во льду представляет собой сложную теоретическую задачу, мы разделим ее решение на несколько отдельных этапов. Прежде всего проанализируем скорость замерзания воды.

**Распределение температуры при охлаждении и замерзании жидкости.**

Для расчета распределения температуры по сечению цилиндра при наличии фазового перехода необходимо решить уравнения теплопроводности в каждой из фаз с соответствующими начальными и граничными условиями, а также дополнительными условиями на границе раздела фаз. Поскольку формирование трубчатых газовых включений происходит на расстоянии от стенки используемого цилиндра порядка 0,3–1,5 см, что значительно меньше его радиуса, можем воспользоваться плоской моделью теплопроводности. Для упрощения задачи будем также считать влияние стенок цилиндра на теплопередачу незначительным. Кроме того, пренебрежем неоднородностью распределения температуры в термостате. В этом случае задача теплопроводности [15] может быть сведена к решению двух уравнений

$$\frac{\partial T_1(x,t)}{\partial t} = \chi_1 \frac{\partial^2 T_1(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{и} \quad \frac{\partial T_2(x,t)}{\partial t} = \chi_2 \frac{\partial^2 T_2(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

соответственно для льда при  $0 < x < x^*$  и воды при  $x^* < x < \infty$ . Здесь  $T_1(x, t)$  и  $T_2(x, t)$  — распределение температуры во льду и в воде;  $x$  — координата, отсчитываемая от поверхности цилиндра;  $x^*$  — изменяющаяся во времени координата границы замерзания;  $t$  — время;  $\chi_1$  и  $\chi_2$  — коэффициенты теплопроводности льда и воды.

Граничные и начальные условия для уравнений (1) могут быть представлены как

$$T_1(t)_{x=0} = T_{e0} \quad \text{и} \quad T_{1,2}(x, t = 0) = T_{i0}, \quad (2)$$

где  $T_{i0}$  — начальная температура воды;  $T_{e0}$  — температура на внешней границе цилиндра, заданная термостатом.

Поскольку фазовый переход происходит при температуре, равной нулю, на границе лед/вода должны удовлетворяться условия равенства температур

$$T_1(x^*, t) = T_2(x^*, t) = 0. \quad (3)$$

На этой же границе разность тепловых потоков во льду и в воде должна равняться теплоте, выделяемой за счет фазового перехода:

$$k_1 \frac{\partial T_1(x^*, t)}{\partial x} - k_2 \frac{\partial T_2(x^*, t)}{\partial x} = \lambda \rho \frac{dx^*}{dt} \quad (4)$$

где  $k_1, k_2$  – коэффициенты теплопроводности льда и воды,  $\lambda$  – скрытая теплота фазового перехода,  $\rho$  – плотность льда.

Решение системы уравнений (1) с использованием условий (3), (4) имеет следующий вид:

$$T_1(x, t) = T_{e0} \left( 1 - \frac{\operatorname{erf} \left( x / 2\sqrt{\chi_1 t} \right)}{\operatorname{erf} \left( \alpha / 2\sqrt{\chi_1} \right)} \right); \quad (5)$$

$$T_2(x, t) = \frac{T_{i0} (-\operatorname{erf} (\alpha / 2\sqrt{\chi_2}) + \operatorname{erf} (x / 2\sqrt{\chi_2 t}))}{1 - \operatorname{erf} (\alpha / 2\sqrt{\chi_2})}, \quad (6)$$

где

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-\xi^2} d\xi \quad (7)$$

интеграл вероятности, в котором  $\xi = \alpha\sqrt{t}$  – функция времени,  $\alpha$  – постоянная, удовлетворяющая уравнению (4), принимающему, с учетом выражений (5) и (6), вид трансцендентного уравнения

$$\frac{k_1 T_{e0} \exp(-\alpha^2 / 4\chi_1)}{\sqrt{\chi_1} \operatorname{erf} (\alpha / 2\sqrt{\chi_1})} + \frac{k_2 T_{i0} \exp(-\alpha^2 / 4\chi_2)}{\sqrt{\chi_2} (1 - \operatorname{erf} (\alpha / 2\sqrt{\chi_2}))} + \lambda \rho \alpha \sqrt{\pi} / 2 = 0. \quad (8)$$

Пример расчета распределения температуры как функции расстояния от стенки сосуда на основе выражений (5) – (8), с учетом известных теплофизических характеристик воды и льда [16], представлен на рис. 3. Точки пересечения кривых с осью абсцисс соответствуют толщине сформированного льда.

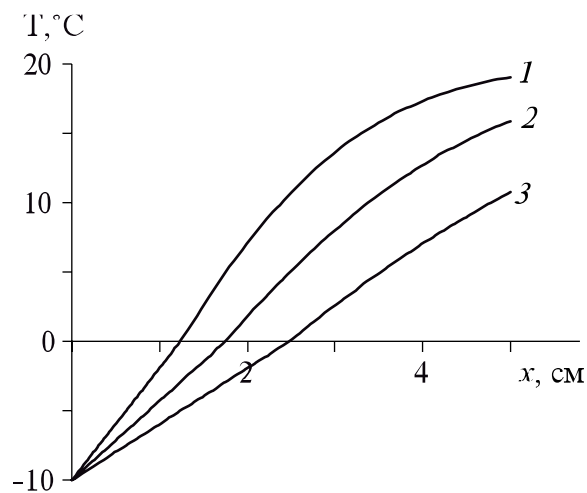


Рис. 3. Распределение температуры как функция расстояния от стенки сосуда при  $T_{ic} = 20$ ,  $T_{e0} = -10^\circ\text{C}$ ;  $t = 0,5$  (1), 1 (2), 2 ч (3).

На рис. 4 проведено сопоставление экспериментальных (кривые 1, 1') и рассчитанных (кривые 2, 2') значений толщины образовавшегося льда у дна цилиндра, полученных при двух значениях температуры воздуха в термостате:  $T_{e0} = -10$  и  $-25^\circ\text{C}$ .

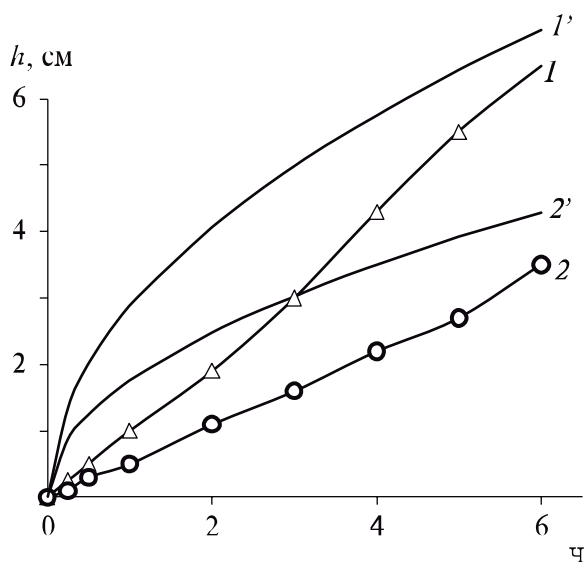


Рис. 4. Экспериментальная (1, 2) и теоретическая (2, 2') зависимости толщины льда у дна цилиндра от времени.  $T_{ic} = 20$ ,  $T_{e0} = -25$  (1, 1') и  $-10^\circ\text{C}$  (2, 2').

Экспериментальные кривые находятся ниже теоретических, что, вероятно, обусловлено сравнительно низкой теплопроводностью стенок цилиндра и окружающего его воздуха, не учтенных в предложенной упрощенной модели.

**Диффузия воздуха от границы замерзания воды.** При замерзании воды растворенный в ней воздух перемещается в незамерзшую часть, одновременно диффундируя от границы раздела фаз в объем. Поскольку диффузионные процессы достаточно медленны, концентрация воздуха вблизи межфазной границы нарастает. При достижении насыщения часть воздуха выделяется в виде пузырьков. Все эти процессы учтены нами в приведенной ниже модели.

Отвод воздуха от поверхности раздела лед/вода при движении межфазной границы  $x = x^*(t)$  описывается уравнением

$$C(x,t) \frac{dx}{dt} = -D \frac{dC(x,t)}{dx}, \quad (9)$$

согласно которому поступление воздуха из замерзающей воды компенсируется его диффузией от межфазной поверхности к центру цилиндра. Здесь  $C(x, t)$  — зависящая от координаты  $x$  и времени  $t$  концентрация воздуха,  $D$  — усредненный коэффициент его диффузии в воде, предполагаемый независимым от температуры.

Уравнение (9) является граничным условием для уравнения диффузии

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - F(C - C_{cr}), \quad (10)$$

включающего, в отличие от стандартных уравнений диффузии, слагаемое  $F(C - C_{cr})$ , описывающее отвод воздуха из раствора в пузырьки при концентрации, превышающей ее критическое значение  $C_{cr}$  для максимально возможного насыщения воды газом.

Начальные условия для уравнения (10) отражают равенство начальной концентрации растворенного воздуха его равновесному значению  $C_0$ :

$$C(t = 0) = C_0 \quad (11)$$

и равномерность распределения воздуха в воде, т.е. отсутствие градиента его концентрации:

$$\frac{dC(x, t = 0)}{dx} = 0 \quad (12)$$

Поскольку растворимость воздуха возрастает со снижением температуры, а диффузионные процессы приводят к его частичному отводу от межфазной границы, пересыщение воды воздухом наступает не сразу, поэтому в качестве первого приближения можем полагать, что  $F(C) \rightarrow 0$ . В этом случае решение уравнения (10) может быть сведено к функции

$$C(x, t) = A + B \cdot \operatorname{erf}(x), \quad (13)$$

где

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz \quad (14)$$

интеграл вероятности, в котором расстояние нормировано на характерное расстояние диффузии

$$\xi_D(t) = 2\sqrt{Dt} \quad (15)$$

Константы А и В можно определить из равенства концентрации газа на бесконечности ее исходному равновесному значению  $C_0$  :

$$A + B \cdot \operatorname{erf}(\infty) = C_0 \quad (16)$$

и из закона сохранения общего количества растворенного газа:

$$\int_{-\infty}^{\xi_D(t)} (C(x, t) - C_0) dx = \int_0^t \frac{\partial \xi_D(t)}{\partial t} C(\xi_D(t)) dt \quad (17)$$

Используя формулу (15), определим характерные расстояния, на которых происходит диффузионный транспорт избыточных молекул газа, и сопоставим их с характерными расстояниями распространения фронта замерзания. Поскольку в наших экспериментах наиболее выраженный трубчатый лед сформировался у боковой стенки сосуда (см. рис 1, а), результаты расчета скорости движения диффузионного фронта  $\xi_D(t)$  по формуле (15) сопоставим с экспериментально полученной скоростью движения фронта замерзания воды именно в этой области (рис. 5).



На основе приведенного рисунка и изложенных ранее соображений можно сделать следующие выводы. Поскольку пересыщение воды воздухом наступает не сразу, первые слои льда вблизи стенки сосуда не содержат видимых газовых включений. Однако через некоторое время повышение локальной концентрации газа оказывается достаточным для достижения пересыщения, в результате чего создаются условия для возникновения пузырьков. Далее, движение фронта замерзания (см. рис. 5, кривая 1) опережает диффузию газа (кривая 2), что ограничивает дальнейший рост газовых включений, т.е. примерно через три часа газовые включения охватываются замерзшей водой. Форму и размеры возникающих газовых включений обсудим ниже.

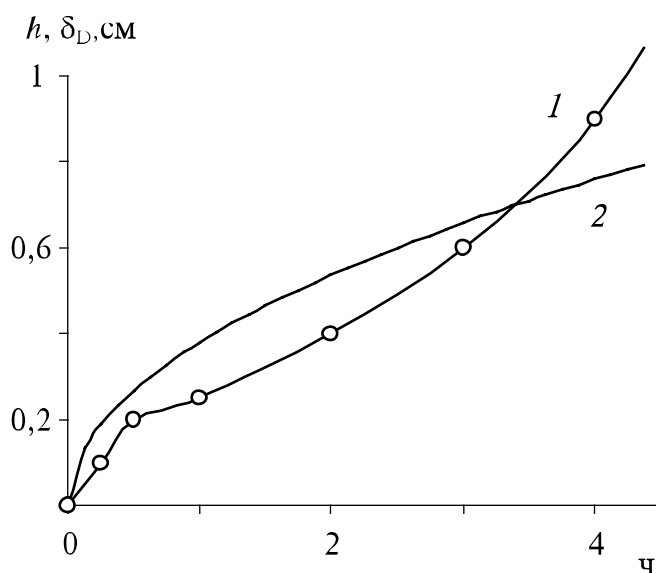


Рис. 5. Экспериментально измеренная скорость движения фронта замерзания воды (1) у боковой стенки цилиндра  $h$  ( $T_{ic} = 20$ ,  $T_{e0} = 25^\circ\text{C}$ ) и теоретическая кривая движения фронта диффузии газа  $\delta_D$ , рассчитанная при  $D = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  (2).

**Зарождение и эволюция газовых пузырьков.** Поскольку пузырьки не зарождаются одновременно, их размер и расположение носит произвольный характер. Однако из-за того, что в начальный момент размер пузырьков составляет несколько нанометров, они не могут существовать долго. Благодаря разности давлений Лапласа для пузырьков разного размера происходит перемещение молекул газа от случайных более мелких пузырьков с высоким давлением к более крупным с наи-

более низким давлением. Если свести процесс перемещения воздуха из одного пузырька в другой только к диффузии молекул газа, то время изменения размера пузырьков определяется временем  $t_D$ , которое, как показано выше, примерно равно времени замерзания. Отсюда и из анализа кривых 1, 2 (см. рис. 5) следует, что расстояние между пузырьками или трубками должно составлять величину порядка 5 – 8 мм, что и наблюдается в эксперименте вблизи центра боковой поверхности сосуда (см. рис. 1, а).

Форма газовых включений во льду зависит от конкуренции процессов замерзания воды и диффузии молекул газа. Когда движения фронтов замерзания и диффузии оказываются близкими (см. рис.5), создаются условия для формирования не сферических вкраплений, а цилиндрических трубок. Лед захватывает пузырек с одной стороны, фиксируя тем самым один конец формирующейся далее газовой трубки. Пузырек продолжает расти, однако фронт замерзания ограничивает его рост в ширину, не позволяя ему принять сферическую форму.

Как видно из рис. 5, кривая 1, скорость замерзания со временем заметно опережает скорость распространения диффузионного фронта. Более того, использованное условие  $F(C - C_c) \rightarrow 0$  и предположение о постоянстве коэффициента диффузии при снижении температуры приводят к завышению скорости перемещения диффузионного фронта. В результате через два – три часа от начала процесса замерзания заметно опережает диффузию, что фактически приводит к захлопыванию газовых трубок замерзающей водой. Анализируя поведение кривых на рис. 5 с учетом приведенных соображений, можно сделать вывод, что длина газовых трубок должна составлять величину порядка 0,5 – 0,7 см. Это согласуется с представленными фотографиями и выполненными по ним измерениям (см. рис. 1, а).

Проведем оценку диаметра формирующихся газовых трубок. Предположим, что они сформировались на одинаковом расстоянии друг от друга  $h_b$  и имеют одинаковый диаметр  $2a$ , что обусловлено однородностью диффузионных потоков газа в однородной среде и качественно согласуется с фотографиями (см. рис. 1, а).

Тогда объемная доля газовых включений определяется выражением

$$\varphi = \frac{\pi a^2}{(h_b + 2a)^2}, \quad (18)$$

а их радиус может быть рассчитан по формуле

$$a = -\frac{2h_b\varphi}{4\varphi - \pi} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{\varphi - \pi / 4}{\varphi}} \right). \quad (19)$$

На рис. 6 приведены кривые 1, 2, полученные по этой формуле при разных объемных долях избыточного газа (т.е. объемных долях сверх равновесного значения, не вызывающего образования газовых структур) и двух заданных расстояниях между газовыми трубками.

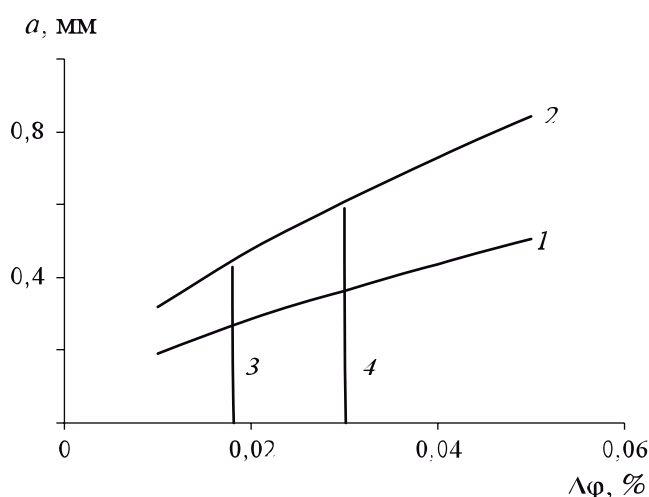


Рис. 6. Зависимость радиуса газовой трубки от объемной доли избыточного газа при расстоянии между трубками  $h_b = 3$  (кривая 1) и 5 мм (кривая 2). Пунктирными линиями 3 и 4 обозначены максимальные значения избыточных объемных долей газа, соответствующие началу возникновения трубок на расстоянии соответственно 3 и 6 мм от стенки цилиндра.

На этом же рисунке, на основе формул (13) – (15) и (17), рассчитаны максимальные значения объемных долей газа (пунктирные линии 3 и 4), достигаемые при смещении фронта замерзания воды на расстояния 3 и 6 мм от стенки цилиндра (что, согласно выполненным измерениям, соответствует началу возникновения газовых трубок). По пересечению пунктирных линий 3, 4 с кривыми 1, 2 можно оценить интервал изменения радиуса трубок. При образовании трубок, расположенных на расстоянии 3 мм между их продольными осями, радиусы трубок должны лежать в интервале 0,25 – 0,4 мм, а на расстоянии 5 мм – в

интервале 0,36 – 1,1 мм, что по порядку величины хорошо согласуется с наблюдаемыми экспериментальными значениями.

**Выводы.** Предложенные теоретические модели позволяют не только качественно, но и количественно описать закономерности образования, размеры и форму воздушных вкраплений, наблюдаемых при замерзании воды. Безусловно, для более глубокого понимания происходящих процессов необходима расширенная постановка исследований. Например: выполнение эксперимента в широком интервале начальной температуры воды и температуры, задаваемой термостатом; исследование формирования воздушных полостей при предварительном снижении или повышении количества растворенного в воде воздуха; использование емкостей с другой геометрией, размерами или материалом стенок. Другие условия эксперимента привели бы к изменению закономерностей формирования пористого льда, что позволило бы получить дополнительную информацию для дальнейшего развития теоретических моделей и более точной интерпретации экспериментальных данных.

Автор благодарит Л.Л. Лысенко и Н.О. Баринову за предоставленные фотографии льда.

**Резюме.** Отримано експериментальні дані про швидкість замерзання води та формування циліндричних та сферичних включень, що виникають в льоді при охолодженні води, яка знаходиться у рівновазі з атмосферою. Запропоновано теоретичні моделі, що описують зміну агрегатного стану води, концентрування газу та формування пористого льоду. Проаналізовано форма та розмір сформованих газових включень.

*N.A. Mishchuk*

## INVESTIGATION OF REGULARITIES OF FORMATION OF POROUS ICE

### Summary

The experimental data about the rate of water freezing and appearance of cylindrical and spherical inclusions, which appear in ice at cooling of water,

which is in equilibrium state with atmosphere, are obtained. The theoretical models, which describe the change of aggregate state of water, concentration of gas and formation of porous ice, are developed. The shape and sizes of appeared gas inclusions are analyzed.

#### Список использованной литературы

- [1] *Karlsson J.O.M., Toner M.* // *Biomaterials.* – 1996. – **17**, N3. – P. 243–256.
- [2] *Matsumoto K., Sameshima K., Teraoka Y. et al.* // *Int. J. Refrigeration.* – 2013. – **36**, N3. – P. 842–851.
- [3] *Steiner G., Komle N. I.* // *Planet. Space Sci.* – 1991. – **39**, N3. – P. 507–513.
- [4] *Бортковский П.С.* // *Изв. РАН, Физика атмосферы и океана.* – 2012. – **48**, №3. – С.602–607.
- [5] *Niedrauer T.M., Martin S.* // *J. Geophys. Res.* – 1979. – **84**, N3. – P. 1176–1186.
- [6] *Gosink T.A., Pearson J.G., Kelley J.J.* // *Nature.* – 1976. – **263**, N 5572. – P. 41–42.
- [7] *Eicken H., Bock C., Witting R., Miller H., Portner H.O.* // *Cold Regions Sci. Technol.* – 2000. – **31**, N3. – P. 207–225.
- [8] *Cole D.M., Eicken H., Frey K., Shapiro L.H.* // *J. Geophys. Res.* – 2004. – **109**, N C8. – P. C08012.
- [9] *Semiletov I., Makshtas A., Akasofu S.-I., Andreas E.* // *Geophys. Res. Lett.* – 2004. – **31**, N5. – L05121.
- [10] *Vancoppenolle M., Meiners K. M., Michel C. et al.* // *Quaternary Sci. Rev.* – 2013. – **79**. – P. 207–230.
- [11] *Raynaud D., Lorius C.* // *Comptes Rendus Geosci.* – 2004. – **336**, N7/ **8**. – P. 647–656.
- [12] *Ikeda-Fukazawa T., Fukumizu K., Kawamura K. et al.* // *Earth and Planet. Sci. Lett.* – 2005. – **229**, N3/4. – P. 183–192.
- [13] *Severinghaus J. P., Battle M. O.* // *Ibid.* – 2006. – **244**, N 1/2. – P. 474–500.
- [14] *Langway C. C.* // *Cold Regions Sci. Technol.* – 2008. – **52**, N2. – P. 101–117.
- [15] *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. – М.: Наука, 1966. – 724 с.
- [16] *Чиркин В.С.* Теплофизические свойства материалов. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры. 1959. – 357 с.

Поступила в редакцию 25.03.2014 г.