

УДК 537.8
DOI: 10.21209/2227-9245-2019-25-7-45-51

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЗАМЕРЗАНИЯ ВОДЫ В ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ (ПО ДАННЫМ МИКРОВОЛНОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ)

FEATURES OF THE FREEZING PROCESS OF WATER IN POROUS MATERIALS ACCORDING (TO MICROWAVE RESEARCH)

С. Д. Крылов, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита
lgc25@mail.ru

S. Krylov, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita



Выполнены исследования прохождения микроволнового излучения через увлажнённые пористые вещества – силикагели КСКГ и Acros. Частота микроволнового излучения – 17 ГГц. Измерялась мощность микроволнового излучения, проходящего через волновод, заполненный увлажнёнными силикагелями в процессе их охлаждения от комнатной до отрицательной температуры –60 °C. Обнаружено, что в силикагеле КСКГ замерзание воды начинается при более высокой температуре, чем в силикагеле Acros, у которого размер пор меньше, чем у КСКГ. Из-за различной влажности силикагеля менялся и характер зависимости мощности, проходящей через волновод с силикагелем, от температуры. Обнаружено, что мощность проходящего микроволнового излучения возрастает в процессе замерзания воды в порах силикагеля, то есть затухание электромагнитных волн, проходящих через образец уменьшается, и наклон графической зависимости мощности от температуры увеличивается с увеличением влажности силикагеля. Обнаружено, что при различной влажности из-за разного соотношения между количеством воды на частицах силикагеля и в порах частиц при одной и той же температуре может быть два значения мощности. Нет однозначного соотношения мощность – влажность. Отмечено влияние вибрации образца на прохождение микроволнового излучения – величина проходящей мощности микроволнового излучения увеличивалась при отсутствии вибраций

Ключевые слова: переохлаждённая вода; микроволновое излучение; пористая среда; влажность; волновод; диэлектрическая проницаемость; силикагель; синхронное детектирование; термопара; термометрия

The studies of microwave radiation passage through porous substances, silica gels KSKG and Acros are carried out. The microwave frequency was 17 GHz. Power of the microwave radiation passing through a waveguide filled with moistened silica gels in the process of cooling from room temperature to negative temperature –60 °C was measured. It has been discovered that the freezing of water in silica gel Acros starts at a lower temperature than in silica gel KSKG. The reason for this is that the pore sizes of silica gel Acros are less than pore sizes silica gel KSKG. Type of dependence of the power passing through the waveguide with silica gel from temperature has changed due to different moisture. It has been found that the power of the transmitted microwave radiation increases during the freezing of water in the pores of silica gel and the slope of the graphic dependence of power versus temperature increases with increasing moisture. The author has found out that at different moisture, due to the different ratio between the amount of water on the silica gel particles and in the pores of the particles at the same temperature, there can be two power values. There is no unambiguous relationship power – moisture. The effect of sample vibration on the passage of microwave radiation has been observed – the magnitude of the transmitted microwave radiation power has increased in the absence of vibration

Key words: super cooled water; microwave radiation; porous medium; moisture; waveguide; the dielectric constant; silica gel; synchronous detection; thermocouple; thermometry

Введение. Вода широко распространена в природе и в то же время обладает рядом свойств, которые у других жидкостей не встречаются [4]. Нетипичных свойств у воды достаточно много и вода по праву считается «аномальной жидкостью». Так при низких температурах переохлаждённая вода имеет минимум теплоёмкости, минимум сжимаемости, минимум вязкости и максимум плотности [10]. В настоящее время не существует ни приемлемой теории, объясняющей все различные аномалии воды, ни фазовой диаграммы, известной в полной области температуры и давления. Полагают, что вода представляет собой смесь двух жидкостей (имеет две структурные модификации) – низкой плотности и высокой плотности [3; 8; 9].

Несмотря на многочисленные предположения относительно теории воды, прогресс в изучении воды медленный, в основном из-за того, что основные отличительные черты различных моделей проявляются в так называемой ничейной зоне фазового пространства воды между температурами 150 и 236 К при атмосферном давлении [5]. Изучить воду в этой области температур непросто, так как она превращается в лёд. Предел переохлаждению воды ставит внезапное гомогенное зародышобразование, превращающее весь объём образца в ледяной монолит, при атмосферном давлении оно наступает при температуре 231 К (-42°C) [6]. В лабораторных условиях минимальные температуры, при которых вода ещё остаётся в жидком состоянии, до-

стигаются тщательным удалением растворённых и взвешенных примесей и медленным охлаждением [2]. Один из возможных путей изучения воды в этой области температур – изучение свойств воды в пористых средах.

В пористых средах удается достичь более низких температур, при которых вода остаётся в жидком состоянии. Предельная температура замерзания воды определяется размерами пор: чем меньше размеры пор, тем ниже температура замерзания [7]. Прохождение микроволнового излучения через увлажнённые нанопористые среды (силикагель, цеолит) при их охлаждении до -160°C исследовалось в работе Г. С. Бордонского и С. Д. Крылова [1]. Обнаружено, что вода не замерзала до температуры -100°C . Этот факт позволяет применять пористые материалы для изучения свойств переохлаждённой воды.

Задача данного исследования – использовать микроволновое излучение для выявления характера замерзания воды в пористой среде в зависимости от влажности.

Экспериментальная установка. Методика измерений прохождения электромагнитного излучения через силикагель состояла в пропускании микроволнового излучения от маломощного генератора через образец – волноводную секцию, заполненную увлажнённым силикагелем, – и измерению прошёдшей мощности при изменении температуры образца. Схема установки приведена на рис. 1.

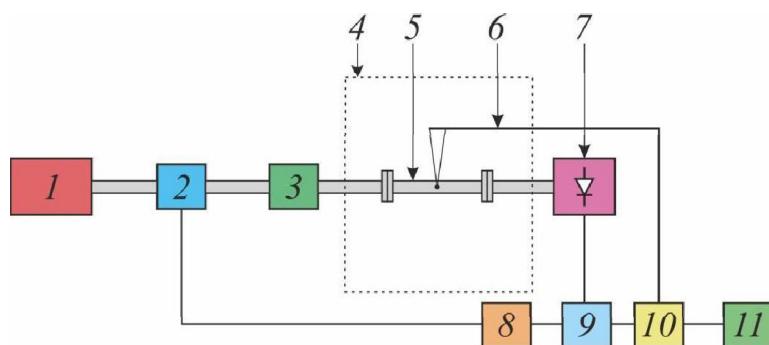


Рис. 1. Схема измерений интенсивности СВЧ излучения, прошедшего через волновод с силикагелем: 1 – генератор СВЧ излучения; 2 – PIN-диод; 3 – аттенюатор; 4 – холодильная камера; 5 – волноводная секция с силикагелем; 6 – термопара; 7 – диодный детектор; 8 – управляющий генератор синусоидальных колебаний; 9 – синхронный демодулятор; 10 – система сбора информации фирмы “Agilent”; 11 – компьютер /Fig. 1. Scheme of measuring of the microwave intensity radiation transmitted through a waveguide with silica gel: 1 – microwave generator; 2 – PIN-diode; 3 – attenuator; 4 – refrigerating chamber; 5 – waveguide section with silica gel; 6 – thermocouple; 7 – diode detector; 8 – controlling sinusoidal oscillator; 9 – synchronous demodulator; 10 – Agilent information collection system; 11 – computer

Измерения выполнялись на частоте 17 ГГц. Волноводная секция представляла собой прямоугольный волновод поперечным сечением $11 \times 5,5 \text{ мм}^2$ и длиной 50 мм. Увлажнение силикагеля водой осуществлялось в эксикаторе при комнатной температуре. Влажность силикагеля (весовая) менялась в пределах 3...76 %. Волновод с силикагелем охлаждали в холодильной камере, позволявшей достигать отрицательной температуры – 60 °C. Для повышения точности измерения использовалось синхронное детектирование. Излучение СВЧ генератора модулировали низкочастотным сигналом. После синхронного демодулятора результаты измерений записывали на компьютер с использованием системы сбора данных Agilent. Температура образца измерялась термопарой, вставленной в волновод с силикагелем. Точность измерения температуры составляла $\pm 1^\circ\text{C}$. Охлаждение образца от комнатной температуры до – 60 °C длилось около 1 ч. Измерения проведены при неизменной мощности генератора.

Эксперимент проведен с силикагелем КСКГ (производство Гонконг), средний размер пор которого 6...8 нм. Силикагель представлял из себя частицы размером 3...5 мм. Для более плотного заполнения волновода силикагель дробился и просеивался. Размеры частиц после дробления и просеивания составляют 0,1...0,3 мм. Также для сравнения использовался силикагель Acros (производство Бельгия), применяемый в хромато-

графии, с размерами пор 4 нм и размером частиц 0,06...0,2 мм.

Результаты измерений. Результаты измерений мощности микроволнового излучения, проходящего через волновод с силикагелем в зависимости от температуры, приведены на рис. 2. Представлены четыре зависимости для образцов с весовой влажностью 3, 16, 55 и 76 %. Как следует из графиков, при незначительной влажности силикагеля, в данном измерении 3 %, микроволновое излучение от генератора проходит через образец и при положительных температурах. Затухание микроволнового излучения в воде гораздо больше, чем в силикагеле, однако наличие воды в порах силикагеля в малом количестве значительного влияния на микроволновое излучение не оказывает. Все изменения в ходе зависимости проходящей мощности излучения от температуры определяются диэлектрическими свойствами самого силикагеля, а не воды. Дальнейшее увеличение влажности образца приводит к тому, что при положительных температурах из-за диэлектрических свойств воды, микроволновое излучение не проходит через образец и регистрируется только тогда, когда вода в силикагеле начинает превращаться в лёд в области температур –30...–40 °C. Для силикагеля КСКГ эта температура равна –34 °C. Причиной является то, что затухание электромагнитных волн во льду значительно меньше, чем в воде и сравнимо с затуханием в силикагеле.

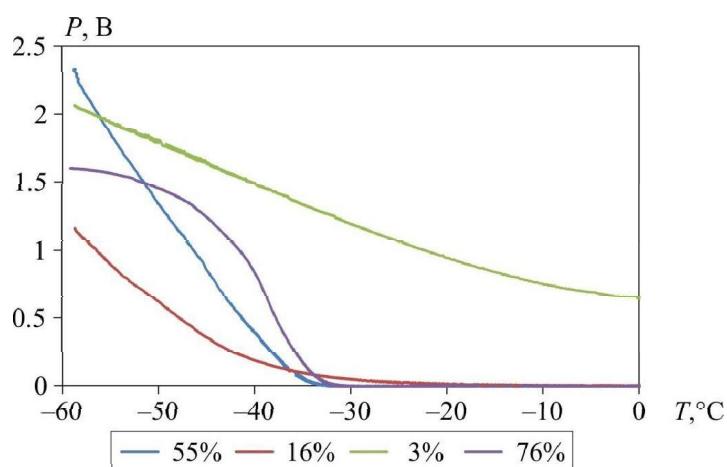


Рис. 2. Результаты измерений мощности микроволнового излучения P (в единицах выходного напряжения диодного детектора) проходящего через волновод с силикагелем КСКГ в зависимости от температуры / Fig. 2. The results of microwave radiation power P measurements (in units of the output voltage of the diode detector) passing through a KSKG waveguide with silica gel, depending on temperature

Из графиков следует также, что с увеличением влажности силикагеля увеличивается наклон графической зависимости мощности от температуры, и значение мощности при влажности силикагеля 55 % начинает превосходить значение мощности микроволнового излучения через практически сухой образец влажностью 3 % при температуре -55°C .

Измерения выполнены до температуры -60°C , и дальнейшее поведение зависимости проследить не удается из-за ограниченных возможностей холодильника. Однако при охлаждении волновода жидким азотом максимальное значение мощности при заполненном силикагелем КСКГ волноводе (в единицах выходного напряжения диодного детектора) составило 3,7 В, тогда как при

незаполненном, пустом волноводе значение мощности равно 6,1 В.

На рис. 3 представлены зависимости проходящей через силикагель мощности микроволнового излучения от влажности для разных температур. Из этих графиков следует, что с понижением температуры образца микроволновое излучение затухает меньше. Зависимости имеют сложный, не прямо пропорциональный вид и при одной и той же температуре может быть одно и то же значение прошедшей мощности микроволнового излучения для двух значений влажности. Это определяется соотношением замёрзшей и незамёрзшей воды, когда в первую очередь замерзает вода вне пор, на поверхности частиц силикагеля, а затем в порах силикагеля.

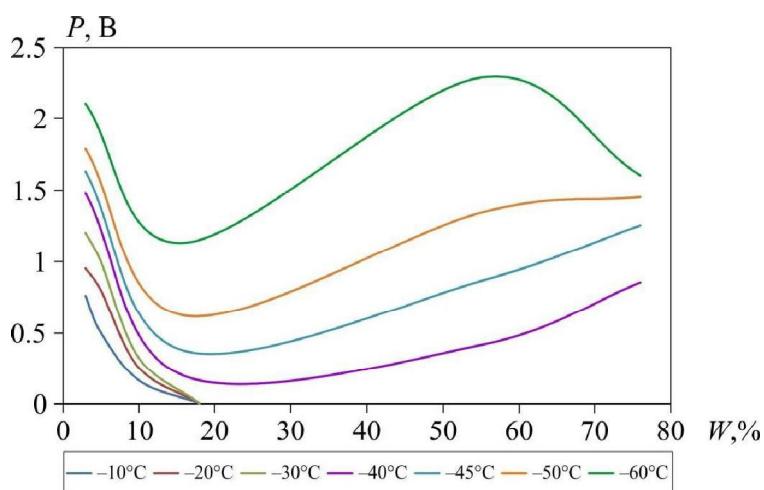


Рис. 3. Результаты измерений мощности микроволнового излучения (в единицах выходного напряжения диодного детектора) проходящего через волновод при охлаждении для силикагеля КСКГ в зависимости от влажности на разных температурах / Fig. 3. The results of the microwave radiation power measurements (in units of the output voltage of the diode detector) passing through the waveguide during cooling of KSKG silica gel as a function of moisture at the different temperatures

На рис. 4 приведены результаты измерений с силикагелем Acros в сравнении с силикагелем КСКГ. Размеры пор у силикагеля Acros в два раза меньше чем у силикагеля КСКГ, поэтому наблюдаются отличия в характере поведения в зависимостях мощности от времени $P = f(T)$. Для силикагеля Acros при влажности 3 % мощность при -0°C больше, чем для КСКГ, но пределы изменений меньше, и при температуре $\sim -25^{\circ}\text{C}$ мощность для КСКГ начинает превышать значение мощности для силикагеля Acros.

Для силикагеля Acros влажностью 31 %, начало прохождения микроволнового излучения сдвинулось по сравнению с КСКГ, в сторону отрицательных температур приблизительно на 10°C и произошло при температуре -41°C . Размеры пор силикагеля Acros меньше, и начало превращения воды в лёд в меньших по размеру порах наступает позже.

На рис. 5 представлена зависимость прошедшей мощности микроволнового излучения и изменения температуры образца от времени. Наблюдалось кратковременное

повышение значения проходящей через образец мощности микроволнового излучения после выключения холодильной камеры при обратном процессе – нагреве образца. Продолжительность этого повышения составляла 7 мин. Влажность силикагеля КСКГ в данном эксперименте 76 %. Если не выключать холодильную камеру, а нагревать образец с

включённой камерой, то этот эффект не наблюдается, не наблюдается он и при меньшей влажности. Напрашивается вывод, что незначительные вибрации, воздействующие на образец – влажный силикагель, вызывают такой эффект. Характер и природу данного явления предстоит выяснить в дальнейших исследованиях.

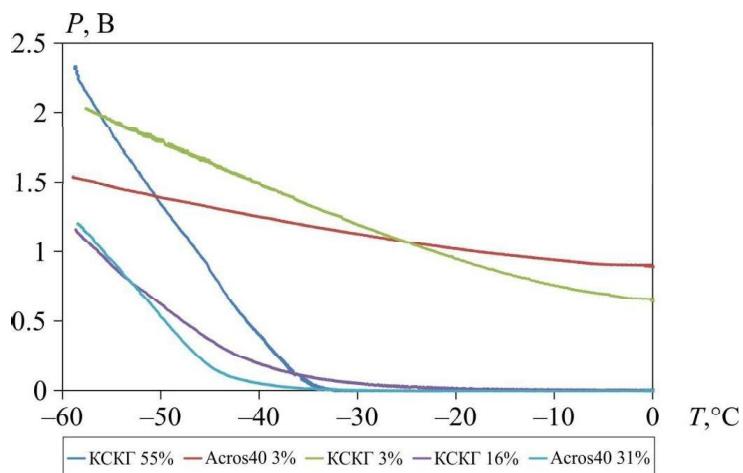


Рис. 4. Результаты измерений мощности микроволнового излучения (в единицах выходного напряжения диодного детектора) проходящего через волновод при охлаждении для силикагеля КСКГ и Acros / Fig. 4. The results of the power of microwave radiation measurements (in units of the output voltage of the diode detector) passing through the waveguide during cooling of silica gel KSKG and Acros

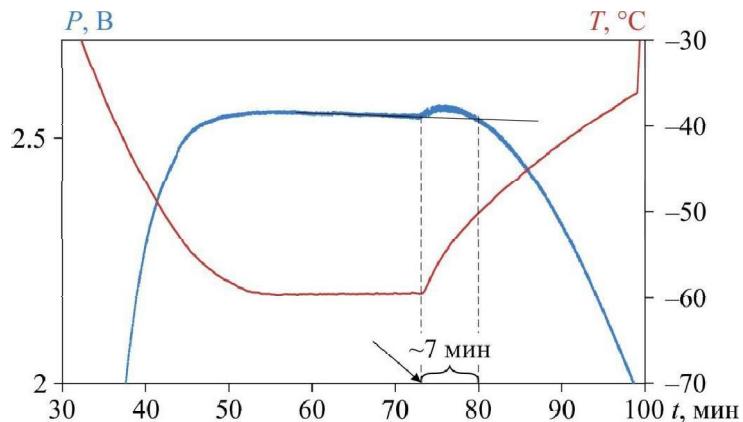


Рис. 5. Зависимость прошёдшей мощности микроволнового излучения (в единицах выходного напряжения диодного детектора) и температуры образца от времени. Силикагель КСКГ, влажность 76 %. Стрелкой указан момент выключения холодильной камеры / Fig. 5. Dependence of the transmitted microwave power (in units of the output voltage of the diode detector) and the sample temperature on time. Silica gel KSKG, humidity 76 %. The arrow indicates the moment when the refrigerator is turned off

Заключение. В пористых материалах температура начала превращения воды в лёд определяется размерами пор. Замерзание воды в силикагеле КСКГ начинается при температуре -34°C , в силикагеле Acros, у которого размер пор меньше, эта температура на 10°C сдвинута в сторону низких температур.

Вода в силикагеле находится как в порах, так и между частицами пористого материала и, в зависимости от влажности, меняется соотношение между водой в порах и водой между частицами силикагеля, что сказывается на процессе замерзания воды в силикагеле. С увеличением влажности силикагеля увеличивается наклон графической зависимости

мощности проходящей мощности микроволнового излучения от температуры.

Из результатов измерений следует, что одной и той же мощности микроволнового излучения могут соответствовать два значения влажности пористого вещества. Это обстоятельство необходимо учитывать при разработке метода определения влажности пористого вещества с помощью микроволнового излучения. Наблюдалось влияние вибраций на прохождение микроволнового излучения через образец – величина проходящей мощности микроволнового излучения увеличивалась при отсутствии вибраций. Причину и природу этого явления предстоит выяснить в дальнейших исследованиях.

Список литературы

- Бордонский Г. С., Крылов С. Д. Структурные превращения переохлаждённой воды в нанопорах по данным о поглощении микроволнового излучения // Журнал физической химии. 2012. Т. 86, № 11. С. 1806–1812.
- Angell C. A. Supercooled water // Water: a comprehensive treatise, supercooled water / ed. F. Franks. New York: Plenum, 1982. Vol. 7. P. 1–81.
- Angell C. A. Amorphous water // Annual Review of Physical Chemistry. 2004. Vol. 55. P. 559–583.
- Chaplin M. Water Structure and Science. URL: <http://www1.lsbu.ac.uk/water/index.html> (дата обращения: 11.04.2019). Текст: электронный.
- Debenedetti P. G. Supercooled and glassy water // Journal of Physics: Condensed Matter. 2003. Vol. 15, No. 45. P. 1669–1726.
- Debenedetti P. G., Stanley H. E. Supercooled and glassy water // Physics Today. 2003. Vol. 56, No. 6. P. 40–46.
- Limmer D. T., Chander D. Phase diagram of supercooled water confined to hydrophilic nanopores // Journal of Chemical Physics. 2012. Vol. 137, No. 4.
- Mishima O., Stanley H. E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water // Nature. 1998. Vol. 396, No. 6709. P. 329–335.
- Poole P. H., Sciortino F., Essmann U., Stanley H. E. Phase behavior of metastable water // Nature. 1992. Vol. 360, No. 6402. P. 324–328.
- Stanley H. Liquid water: a very complex fluid // Pramana. 1999. Vol. 53, No. 1. P. 53–83.

References

- Bordonsky G. S., Krylov S. D. *Zhurnal fizicheskoy khimii* (Russian Journal of Physical Chemistry), 2012, vol. 86, no. 11, pp. 1806–1812.
- Angell C. A. *Water: a comprehensive treatise, supercooled water* (Water: a comprehensive treatise, supercooled water) / ed. F. Franks. New York: Plenum, 1982, vol. 7, pp. 1–81
- Angell C. A. *Annual Review of Physical Chemistry*(Annual Review of Physical Chemistry), 2004, vol. 55, pp. 559–583.
- Chaplin M. *Water Structure and Science*(Water Structure and Science). URL: <http://www1.lsbu.ac.uk/water/index.html> (Date of access: 11.04.2019). Text: electronic.
- Debenedetti P. G. *Journal of Physics: Condensed Matter*(Journal of Physics: Condensed Matter), 2003, vol. 15, no. 45, pp. 1669–1726.
- Debenedetti P. G., Stanley H. E. *Phys. Today* (Phys. Today), 2003, vol. 56, no. 6, pp. 40–46.
- Limmer D. T., Chander D. *J. Chem. Phys.*(J. Chem. Phys.), 2012, vol. 137, no. 4.
- Mishima O., Stanley H.E. *Nature* (Nature), 1998, vol. 396, no. 6709, pp. 329–335.
- Poole P. H., Sciortino F., Essmann U., Stanley H. E. *Nature* (Nature), 1992, vol. 360, no. 6402, pp. 324–328.
- Stanley H. *Pramana* (Pramana), 1999, vol. 53, no. 1, pp. 53–83.

Коротко об авторе**Briefly about the author**

Крылов Сергей Дмитриевич, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия. Область научных интересов: радиофизика, дистанционное зондирование, переохлаждённая вода
lgc255@mail.ru

Sergey Krylov, candidate of physical-mathematical sciences, senior researcher, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia. Sphere of scientific interests: radio physics, remote sensing, super cooled water

Образец цитирования

Крылов С. Д. Особенности процесса замерзания воды в пористых материалах (по данным микроволновых исследований) // Вестник Забайкальского государственного университета. 2019. Т. 25. № 7. С. 45–51. DOI: 10.21209/2227-9245-2019-25-7-45-51.

Krylov S. Features of the freezing process of water in porous materials according (to microwave research) // Transbaikal State University Journal, 2019, vol. 25, no.7, pp. 45–51. DOI: 10.21209/2227-9245-2019-25-7-45-51.

Статья поступила в редакцию: 19.06.2019 г.

Статья принята к публикации: 03.09.2019 г.