

## НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЛЬДА В СИСТЕМЕ «ВОДА — САХАРОЗА»

И. Г. Чудотворцев, О. Б. Яценко

*Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию 12.10.2008 г.

**Аннотация.** Направленная кристаллизация в системе «вода — сахароза» осуществлялась с помощью оригинальной установки, работающей на полупроводниковых термоэлементах. Получены данные по кинетике и распределению компонентов для разных концентраций исходного раствора. Рассчитаны эффективные коэффициенты распределения. Установлен диапазон концентраций, в котором разделение компонентов происходит наиболее эффективно.

**Ключевые слова:** кристаллизация, коэффициент распределения, эффект Пельтье, вода, сахароза, водные растворы, распределение компонентов.

**Abstract.** The directed crystallization in system “Water — Saccharose” was carried out by means of the original device working on semi-conductor thermoelements. Data on kinetic and to distribution of components for different concentration of an initial solution are obtained. Effective factors of distribution are calculated. The range of concentration in which division of components occurs most effectively is established.

**Keywords:** Crystallization, factor of distribution, Pel't'e effect, water, saccharose, water solutions, distribution of components.

### ВВЕДЕНИЕ

Направленная кристаллизация в настоящее время широко известна как метод очистки веществ и разделения компонентов. В то же время в литературе больше внимание уделяется равновесным процессам направленной кристаллизации. Проводились исследования двойных металлических систем и двойных солевых систем [1, 2]. Об аналогичных исследованиях водно-солевых систем в неравновесных условиях информации почти не встречается. В еще большей степени это относится к водно-органическим системам, таким как «вода — сахароза», для которых в известной нам литературе нет не только данных по распределению компонентов, но и полного вида равновесной фазовой диаграммы.

В нашей работе направленная кристаллизация осуществлялась при помощи оригинальной установки, работающей на основе эффекта Пельтье. Охлаждение раствора осуществляется с помощью хладопровода, который вводится в объем раствора. Такой подход позволяет контролировать скорость охлаждения, изменяя силу рабочего тока термоэлементов. При этом задается перепад температур между их горячими и холодными спаями и, соответственно, поток тепла через хладопровод.

Ранее с помощью такой методики были исследованы процессы кристаллизации льда в чистой воде и растворах хлорида натрия [3]. Представляемая работа является продолжением этих исследований для более сложной и менее изученной системы «сахароза — вода».

Ранее методом фракционного плавления была получена информация о положении эвтектической точки в этой системе [4], отсутствующая в справочной литературе. Отметим, что при этом определении возник ряд трудностей, связанных с необычным поведением растворов вблизи эвтектических составов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Отвод тепла из объема раствора имеет ряд преимуществ по сравнению с охлаждением раствора с его поверхности с точки зрения эффективности разделения компонентов. Растворенное вещество вытесняется при этом фронтом кристаллизации льда из центра объема, а не с поверхности, и захват этого вещества формирующимся льдом происходит существенно меньше.

Для отвода тепла служит хладопровод, который вводится в нужную точку раствора, в зависимости от конкретной задачи. Направления и величины потоков тепла в растворе можно задавать направлением и величиной рабочего тока модулей.

Установка, используемая в нашей работе, приведена на рис. 1.

Между холодными спаями термоэлектрических модулей 1, последовательно включенных в электрическую цепь, установлен металлический хладопровод 3, изготовленный из алюминия. Для отвода тепла от горячих спаев термоэлементов используется теплообменник 2, в который подается охлаждающая жидкость (вода) по шлангу 4. Термоэлектрические модули забирают тепло от хладопровода, который погружен в исследуемый раствор 5. В процессе охлаждения на хладопроводе происходит кристаллизация льда 6.

В данных экспериментах брали 150,0 мл раствора сахарозы различных концентраций, приливали в мерный пластиковый сосуд и с помощью выше описанной установки закристаллизовывали 50,0 мл раствора. Эксперимент проводили при рабочих силах тока 1,5 А и 3,0 А. Температура окружающей среды составляла 20 °С.

Фиксировали время начала эксперимента (включение тока), время начала образования льда и время замерзания 50,0 мл раствора. Затем жидкость отделяли от льда, доводили до комнатной

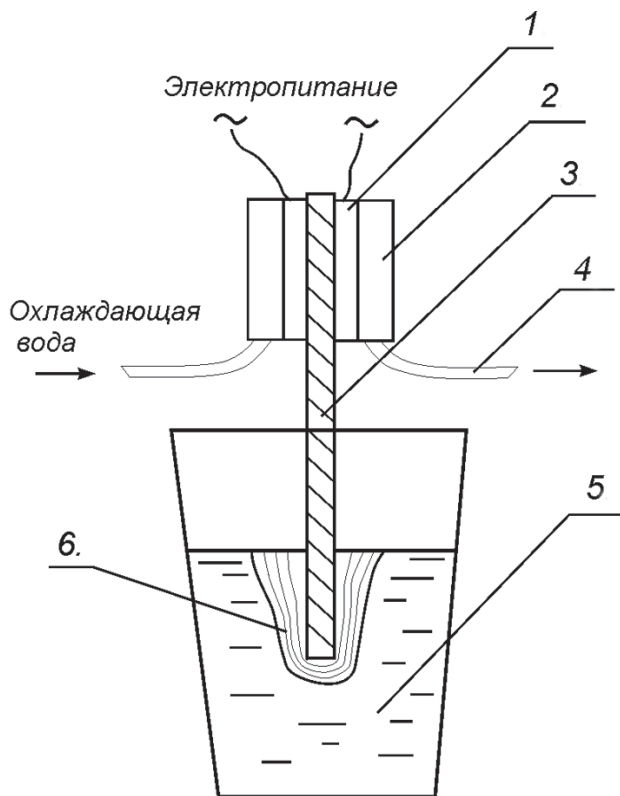


Рис. 1. Лабораторная установка для кристаллизации растворов: 1 — термоэлектрические модули; 2 — теплообменник; 3 — алюминиевый хладопровод; 4 — шланг с охлаждающей жидкостью; 5 — исследуемый раствор; 6 — лед

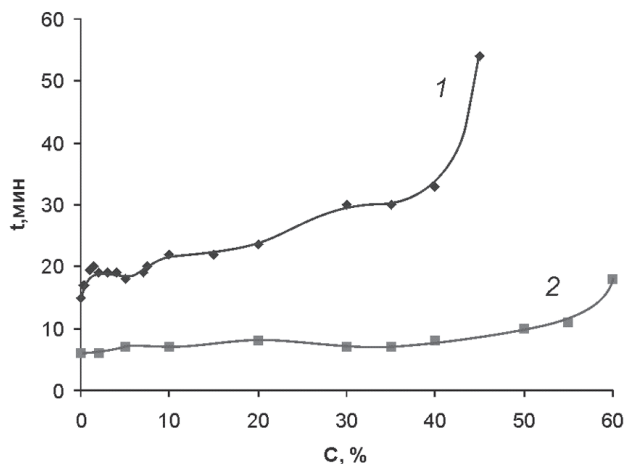


Рис. 2. Зависимость времени начала кристаллизации льда от концентрации раствора в системе «сахароза — вода»: 1 — при силе тока 1,5 А; 2 — при силе тока 3 А

температуры и рефрактометрическим методом определяли концентрацию раствора сахарозы. Оставшийся лед плавил, доводили расплав до комнатной температуры и также определяли в нем концентрацию. Для расчета эффективного коэффициента распределения использовали формулу:

$$k_{эфф} = \frac{C_{тв}}{C_{ж}}, \quad (1)$$

где  $C_{тв}$  — концентрация сахарозы в расплаве;  $C_{ж}$  — концентрация сахарозы в незакристаллизованном растворе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании кинетики кристаллизации мы использовали два параметра:

- 1) интервал времени от включения тока до начала кристаллизации льда на хладопроводе;
- 2) время кристаллизации постоянного объема раствора (50 мл).

Зависимости этих параметров от концентрации исходного раствора приведены соответственно на рис. 2 и 3. Приводятся данные для двух различных режимов охлаждения (при силах рабочего тока 1,5 и 3 А).

Время начала кристаллизации возрастает с увеличением концентрации исходного раствора, так как при этом закономерно снижается температура начала кристаллизации льда. Небольшие скачки на кривой (1) могут быть связаны с различиями в поведении раствора в предкристаллизационном состоянии и неодинаковой склонностью к переохлаждению при разных концентрациях.

Для силы тока 3,0 А (кривая 2) кристаллизация начинается в 2—2,5 раза быстрее, чем для силы

тока 1,5 А (кривая 1), что объясняется большей скоростью отвода тепла. В диапазоне концентраций от 0 до 40 масс.% время начала кристаллизации изменяется незначительно. Вблизи 60 масс.% время резко возрастает, а при дальнейшем повышении концентрации трудно зафиксировать момент начала кристаллизации. Исходный раствор при таких концентрациях постепенно увеличивает свою вязкость, переходя в состояние, близкое к стеклообразному.

Отметим, что в литературе имеются данные о склонности водного раствора сахарозы при высоких концентрациях к стеклованию [5].

На рис. 3 приводится время кристаллизации постоянного объема раствора при различной силе тока.

На графике для силы тока 1,5 А (кривая 1) можно выделить два участка. В диапазоне концентраций от 0 до 5 масс.% время кристаллизации несколько уменьшается.

Это, по нашим представлениям, объясняется изменением структуры образующегося льда. При низких концентрациях образуется плотный лед, обладающий низкой теплопроводностью, что несколько замедляет процесс кристаллизации. С увеличением концентрации исходного раствора до 4—5% лед становится более рыхлым. Это приводит к ускорению процесса кристаллизации, а, следовательно, к уменьшению его времени.

С дальнейшим увеличением концентрации время в целом растет. Это коррелирует с предыдущим графиком и объясняется теми же факторами. При увеличении концентрации для достижения температуры кристаллизации системе требуется

большее время. Так же большее время требуется для кристаллизации постоянного объема льда. При 35 масс. % время достигает 3 и более часов, а при дальнейшем увеличении концентрации 50 мл раствора уже не кристаллизуется совсем, поскольку данной силы тока становится недостаточно для охлаждения раствора до таких температур.

Для зависимости при силе тока 3,0 А (рис.3, кривая 2) время кристаллизации в среднем в 3—4 раза меньше, чем для случая с 1,5 А. Это объясняется большей скоростью отвода тепла. Здесь, как и для случая с 1,5 А, можно видеть уменьшение времени при низких концентрациях. Рост времени при высоких концентрациях выражен в этом случае менее заметно.

Для описания распределения компонентов между твердой и жидкой фазами мы использовали эффективный коэффициент распределения  $k_{эфф}$  (1).

В отличие от равновесного коэффициента, значения которого для большинства водных систем в доэвтектической области равны или близки к 0, эффективный коэффициент на практике обычно существенно больше нуля. (Для системы «сахароза — вода» справочные данные об этом отсутствуют). На значения  $k_{эфф}$  влияет ряд факторов, включая характер теплоотвода, направление кристаллизации, степень неравновесности процесса и ряд других.

На рис. 4 приводится зависимость эффективного коэффициента распределения от концентрации исходного раствора при различной силе тока. Отметим, что меньшие значения  $k_{эфф}$  соответствуют лучшему разделению веществ в системе.

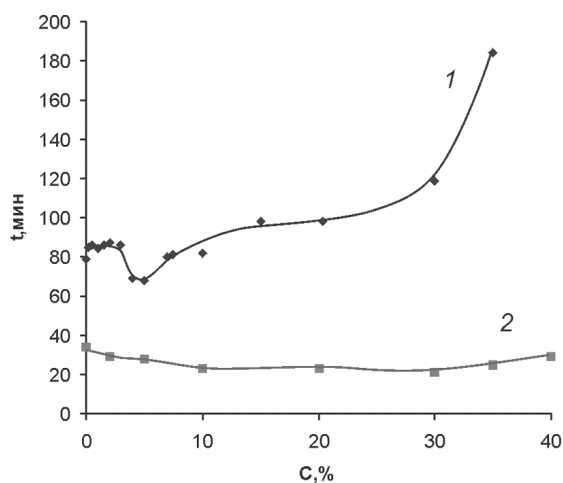


Рис. 3. Зависимость времени кристаллизации 50,0 мл раствора от концентрации в системе «сахароза — вода»: 1 — при силе тока 1,5 А, 2 — при силе тока 3 А

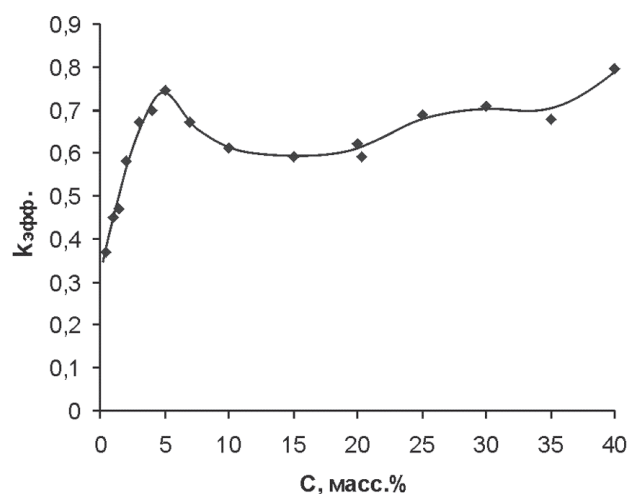


Рис. 4. Зависимость эффективного коэффициента распределения от концентрации раствора в системе «сахароза-вода» при силе тока 1,5 А

На зависимости коэффициента распределения от концентрации для 1,5 А можно выделить три участка.

1 участок — от 0 до 5 масс. %. Наблюдается монотонный и быстрый рост эффективного коэффициента. На данном участке определяющим фактором, по-видимому, является структура образующегося льда. Плотный лед при низких концентрациях более эффективно вытесняет растворенное вещество в раствор. С увеличением концентрации раствора плотность льда резко падает, он становится более рыхлым.

Максимум на рис. 4 соответствует минимуму на рис. 3, кривая 1. Это объясняется тем, что при сравнительно быстрой кристаллизации льда растворенное вещество не успевает оттесниться в раствор. При дальнейшем увеличении концентрации время кристаллизации растет, а эффективный коэффициент уменьшается.

2 участок — от 5 до 15—20 масс. %. Структура льда уже перестает ощутимо меняться и главную роль начинает играть фактор времени. Кристаллизация происходит несколько медленнее. Замедление процесса кристаллизации приводит к более эффективному разделению, и, соответственно, к уменьшению эффективного коэффициента до величины 0,6 при 15—20 масс. %.

3 участок — от 15—20 масс. % и далее. Наблюдается некоторый рост эффективного коэффициента. Это связано с дальнейшим изменением структуры льда, когда кристаллизирующийся лед представляет собой вначале вязкую массу, обволакивающую хладопровод, которая постепенно затвердевает по ходу дальнейшего охлаждения. Эффективность разделения при этом падает, а эффективный коэффициент увеличивается.

Ниже приводится аналогичная зависимость для экспериментов при силе тока 3,0 А (рис. 5).

Величины коэффициентов здесь заметно больше по сравнению с рис. 4. Это связано с большей скоростью кристаллизации при 3,0 А по сравнению с 1,5 А. При большей скорости кристаллизации лед не успевает оттеснить растворенное вещество в раствор.

В интервале 10—20 масс. % наблюдается рост  $k_{\text{эфф}}$  — от ~0,85 до ~0,95—0,98. Далее коэффициент распределения мало изменяется вплоть до концентрации 60 масс. %, после чего наблюдается его рост до 1,06—1,07 при насыщенной концентрации раствора.

Согласно проведенным ранее экспериментам [4] концентрация эвтектики в системе «сахароза

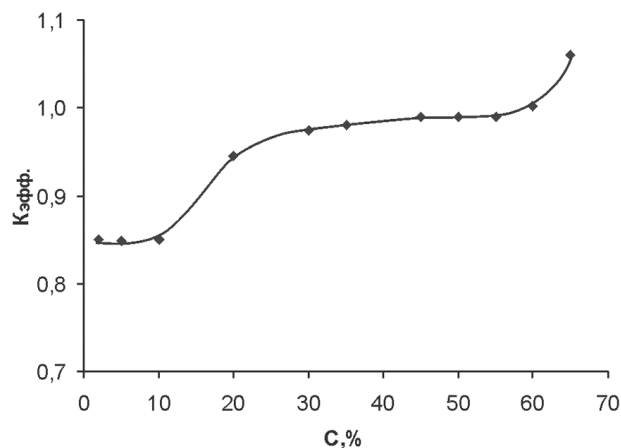


Рис. 5. Зависимость эффективного коэффициента распределения от концентрации раствора в системе «сахароза — вода» при силе тока 3,0 А

— вода» имеет значение, близкое к 58,5%. Именно вблизи этой концентрации в наших экспериментах отмечался резкий рост времени кристаллизации льда (рис. 2) и ряд других изменений в поведении растворов. Эти изменения могут быть связаны с переходом от доэвтектической к заэвтектической концентрации.

В то же время следует обратить внимание на несколько необычное поведение системы «сахароза — вода» вблизи эвтектической точки. Если сопоставить между собой результаты экспериментов по фракционному плавлению льда [4] и по направленной кристаллизации, видно, что в обоих случаях характер распределения компонентов изменяется вблизи эвтектики не резко, а плавно.

При фракционном плавлении льда, закристаллизованного из водных растворов сахарозы, в растворах с концентрациями от 54 масс. % до 62 масс. % поведение оставалось примерно одинаковым [4]. Концентрация незначительно изменялась по ходу плавления, включая и последние фракции расплава.

Подобная картина наблюдается и в наших экспериментах по направленной кристаллизации. Содержание растворенного вещества (сахарозы) остается примерно одинаковым во льду и в незакристаллизованном растворе.

Более того, эксперименты показали, что при концентрациях 50—58 масс. %  $k_{\text{эфф}}$  может быть как больше, так и меньше единицы, в зависимости от объема закристаллизованного раствора.

Такое поведение раствора сахарозы наряду с его склонностью к стеклованию говорит о том, что в этих условиях трудно пользоваться классическими представлениями о фазовых равновесиях и

эвтектике. В условиях реальных процессов, когда кристаллизация и плавление происходят неравномерно, на практике может быть перспективным использование термина «эвтектическая область», под которой подразумевается участок на фазовой диаграмме, прилегающей к эвтектике, в пределах которого поведение систем мало изменяется как при кристаллизации, так и при плавлении.

### ВЫВОДЫ

Для направленной кристаллизации водных растворов сахарозы применена оригинальная установка, работающая на полупроводниковых термоэлементах. Исследована кинетика направленной кристаллизации и эффективные коэффициенты распределения.

Установлено, что в системе «сахароза — вода» время кристаллизации постоянного объема льда уменьшается с увеличением концентрации при концентрациях исходного раствора ниже 5 масс. % и увеличивается при более высоких.

Определено, что эффективные коэффициенты распределения  $k_{эфф}$  для большинства концентраций лежат в диапазоне 0,6—0,7 при силе рабочего тока термоэлементов 1,5 А. При силе тока 3,0 А значения

$k_{эфф}$  составляет 0,8—1,0. Наилучшими условиями для разделения компонентов являются сила тока 1,5 А и концентрации 0—5 и 10—20 масс. %.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Киргинцев А.Н.* Распределение примесей при направленной кристаллизации / А.Н. Киргинцев, Л.И. Исаенко, В.А. Исаенко. — Новосибирск : Наука, 1977. — 256 с.
2. *Видгорович В.Н.* Направленная кристаллизация и физико-химический анализ / В.Н. Видгорович, А.Е. Волопьян, Г.М. Курдюмов. — М. : Химия, 1976. — 200 с.
3. *Яценко О.Б.* Фазовые превращения в воде и водных растворах, контролируемые термоэлектрическими преобразователями / Яценко О.Б., Чудотворцев И.Т., Лебедев Ю.П., Селеменов В.Ф., Рошупкин О.А., Кучумов Е.М. // III Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «ФАГРАН-2006». Материалы конференции. — Воронеж. — 2006. — С. 463—465.
4. *Чудотворцев И.Г.* Определение концентрации и температуры эвтектических точек в системах глюкоза-вода, сахароза-вода методом фракционного плавления льда / И.Г. Чудотворцев, О.Б. Яценко // Журнал прикладной химии. — 2007. — Т. 80. Вып. 2. — С.202—205.
5. *Кребс Г.* Основы кристаллохимии неорганических соединений / Г. Кребс. — М. : Мир, — 1971. — 304 с.

---

*Яценко Олег Борисович* — профессор кафедры неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208356, e-mail: yatsenko47@mail.ru

*Чудотворцев Иван Геннадиевич* — ассистент кафедры неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208356, e-mail: ioann75@mail.ru

*Yatsenko Oleg B.* — professor of the Inorganic chemistry department of the Voronezh State University; tel.: (4732)208356, e-mail: yatsenko47@mail.ru

*Chudotvortsev Ivan G.* — assistant of the Inorganic chemistry department of the Voronezh State University; tel.: (4732) 208356, e-mail: ioann75@mail.ru