

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЛЕДОСОЛЯНЫХ СМЕСЯХ¹⁾

Инж. Д. Г. Рютов

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROCESSES IN ICE-SALT MIXTURES

By D. G. Ryutov

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЛЕДОСОЛЯНЫХ СМЕСЯХ

С точки зрения физической химии ледосоляная смесь представляет собой двухкомпонентную систему (вода + хлористый натрий), в которой находятся одновременно четыре фазы: 1) твердый лед, 2) твердая соль, 3) жидкий раствор хлористого натрия и 4) водяной пар.

По правилу фаз такая система инвариантна, т. е. может существовать в состоянии равновесия только при строго определенных температуре и концентрации соли в растворе (а именно $t = -21,2^\circ$, $p = 22,4\%$).

При всякой другой температуре и концентрации равновесия не существует, система неустойчива и самопроизвольно стремится к равновесному состоянию.

По этой причине при смешении кристаллов льда и соли в точках соприкосновения почти мгновенно устанавливается состояние равновесия: лед и соль переходят в раствор, который за счет теплоты плавления льда и теплоты растворения соли охлаждается до $-21,2^\circ$, причем одновременно охлаждаются также твердые лед и соль, и, таким образом, система в целом приближается к состоянию равновесия.

При полной тепловой изоляции системы от внешней среды процесс происходит адиабатически.

При бесконечно тонком размельчении и совершенном смешении компонентов процесс достижения равновесия происходит мгновенно.

Если смесь готовится из достаточно больших кусков льда и соли, процесс занимает некоторое время, определяемое величиной кусков льда и соли и их температуропроводностью, а также условиями теплообмена с внешней средой.

В наших опытах процесс самоохлаждения смеси любой концентрации (от 3 до 23%) продолжался около 10 мин., причем перед смешением температура льда равнялась 0° , соли 15° , и смесь тщательно перемешивалась.

Для курсов льда весом 5 г (поперечник $\approx 2,2$ см) теоретический подсчет дает время охлаждения с 0° до температуры окружающей

¹⁾ Работа выполнена в 1932-33 гг. В проведении экспериментальной части работы принимали участие гг. Лыцев С. К. и Соколов В. В.

среды в $1\frac{1}{4}$ мин. (температуропроводность льда принимается равной $a=0,00463$).

Таким образом, охлаждение такой смеси требует очень малого времени и при достаточно тщательном перемешивании можно считать в условиях адиабатических, что по всей массе смеси температура после смешения одинакова. Таким образом, объяснение того факта, что температура смеси опускается до эвтектической лишь по прошествии 10 мин., следует искать в механизме взаимодействия кристаллов льда и соли.

В первый же момент реакции между льдом и солью образуется жидкая фаза — рассол, который обволакивает куски льда и соли в виде жидкой пленки. В дальнейшем взаимодействие льда и соли происходит не непосредственно, а через пленку раствора. Концентрация и температура этого рассола определяются относительной скоростью растворения в нем льда и соли. Опыт показывает, что в первые 10 мин. из смеси вытекает рассол концентрации меньшей, чем эвтектическая, но быстро приближающейся к ней. Этим также подтверждается наличие в смеси в первые минуты температур более высоких, чем эвтектическая.

Таким образом, поверхность кусков льда вначале имеет температуру не $-21,2^\circ$, а более высокую температуру пленки рассола.

Эта температура близка к криоскопической, так как растворение льда в пленке рассола понижает температуру до предела очень быстро.

По мере диффузии более концентрированного рассола от кристаллов соли к кристаллам льда температура рассола все продолжает понижаться. Естественно, что с понижением температуры выравниваются концентрации (понижается также коэффициент диффузии), а поэтому процесс самоохлаждения смеси в конце замедляется. Это замедление ясно видно на каждом графике наших опытов. Процессы между льдом, солью и рассолом в смеси управляются двумя законами.

1. Закон диффузии Фика:

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx},$$

где: n — число молей продиффундировавшего вещества;

D — коэффициент диффузии;

q — поверхность диффузии;

$\frac{dc}{dx}$ — падение концентрации (градиент) в направлении диффузии.

2. Закон растворения кристаллов:

$$\frac{dc}{dt} = Dq \cdot \frac{C_o - C_x}{\delta},$$

где: C_x — концентрация раствора;

C_o — концентрация насыщения;

δ — толщина пленки раствора на кристалле;

t — время.

Количественный подсчет времени охлаждения, исходя из описанного механизма его, не может быть выполнен ввиду неопределенности величин q и $\frac{dc}{dx}$ в смеси, но все же законы Фика и скорости

растворения дают указания на характер течения процесса.

По достижении $t = -21,2^\circ$ система приходит в состояние равновесия. В ней находятся:

1. Твердый лед; $t = -21,2^\circ$.

2. Твердая соль; $t = -21,2^\circ$.

3. Рассол $p = 22,3\%$; $t = -21,2^\circ$.

4. Насыщенный водяной пар упругостью 0,6 мм рт. ст.

Из состояния равновесия система может быть выведена только притоком внешнего тепла, что вызывает таяние смеси при $t = -21,2^\circ$. Температура эта сохраняется до тех пор, пока в системе имеются обе твердые фазы — и лед и соль. Этот процесс таяния и используется для целей охлаждения.

Необходимо различать два рода таяния ледосоляных смесей:

1) таяние с удалением образующегося рассола из смеси;

2) таяние с сохранением образующегося рассола в смеси.

Оба вида таяния и применяются практически, однако механизм таяния в них различен. Ниже следует краткое описание механизма таяния, причем предполагается, что отдельные фазы равномерно распределены в смеси и что таяние происходит достаточно медленно, чтобы по всей толще смеси успевала установиться постоянная температура.

1. Таяние с удалением рассола (теоретический случай)

Предполагается, что рассол по мере образования немедленно и полностью удаляется из системы.

При всяких концентрациях соли ниже эвтектической процесс таяния смеси можно разбить на четыре стадии.

а) Самоохлаждение смеси от начальной температуры смешиваемых льда и соли до эвтектической температуры. При этом образуется в эвтектический рассол некоторое количество льда и эквивалентное количество соли. Рассол немедленно отводится из смеси.

б) Таяние смеси при $t = -21,2^\circ$ за счет притока внешнего тепла. Отдача холода смесью при $-21,2^\circ$ происходит до тех пор, пока не исчерпается запас кристаллической соли в смеси.

Во время таяния от смеси отводится эвтектический рассол температуры $-21,2^\circ$ и $p = 22,4\%$.

в) Как только растворятся последние кристаллы соли, таяние при $-21,2^\circ$ прекращается. Остается чистый лед, который за счет притока внешнего тепла отепляется до 0° .

г) Таяние чистого льда при 0° .

Практически этот случай не встречается, так как рассол стекает из смеси не полностью и остается в ней в значительных количествах (см. ниже).

2. Таяние с сохранением рассола

Предполагается, что образующийся при таянии рассол целиком остается равномерно распределенным в смеси.

Таяние происходит в три стадии.

а) Самоохлаждение смеси до $-21,2^\circ$ за счет таяния части льда и соли.

б) Таяние смеси при $t = -21,2^\circ$ за счет притока внешнего тепла. Образующийся эвтектический раствор остается в смеси. В тепловом отношении первые две стадии («а», «б») таяния не отличаются от первого случая таяния.

в) По исчерпанию запасов кристаллической соли в смеси остаются чистый лед и эвтектический рассол, которые при $t = -21,2^\circ$ находятся в равновесии.

После исчезновения одной из фаз система приобретает одну степень свободы и может находиться в равновесии и при температурах

выше эвтектической, но при условии соответствующего изменения концентрации рассола. Связь между температурой (t) и концентрацией (p) задается кривой замерзания на диаграмме $p-t$ (температура должна быть в действительности несколько выше, чем на диаграмме, чтобы происходил процесс таяния).

При наличии притока тепла температура системы повышается, и часть льда растворяется в рассоле с поглощением некоторого количества тепла.

Благодаря таянию льда рассол постепенно разбавляется.

Таким образом, таяние избыточного (против эвтектического соотношения) льда в смеси происходит при постепенно повышающейся температуре, пока не растает весь лед.

Практически таяние с сохранением рассола (например, в танках с верхним сифоном) происходит по точно такой же схеме.

3. Таяние с неполным удалением рассола

Такой случай таяния мы имеем, например, в решетчатых карманах. Он представляет нечто среднее между первыми двумя случаями.

а) Самоохлаждение смеси до $t = -21,2^\circ$.

б) Таяние при $t = -21,2^\circ$ с частичным стеканием рассола. Значительная часть рассола остается в смеси между кусками льда и кристаллами соли, удерживаемая капиллярными силами.

Наши опыты показали, что это абсорбируемое льдом количество рассола весьма значительно. Оно возрастает с концентрацией соли и медленно уменьшается по мере хода таяния смеси. При концентрации в смеси 3% соли количество абсорбированного рассола составляет к весу льда около 10%, при 6% соли — около 20—25%, при 9% соли — около 40% в начале таяния с понижением до 20% по мере хода таяния.

В табл. 1 приведены результаты опытного определения количества абсорбированного рассола через различное время от начала¹⁾ таяния (в кг рассола на 100 кг чистого льда в смеси).

Таблица 1

% соли в смеси	Время от начала опыта (в часах)					
	2	3	4	5	6	7
22,7	—	—	—	31	—	—
23,2	—	—	—	29	—	—
16,7	—	—	—	49	—	—
16,7	—	—	—	46	—	—
2,98	14,6	—	11,9	—	11,9	—
2,9	10,7	—	9,6	9,0	—	—
6,5	28,8	26,4	23,1	23,6	—	—
5,6	21,6	20,4	—	17,0	—	—
9,1	—	—	—	27,2	27,0	—
9,4	—	34,0	—	30,4	—	—
9,3	—	—	{ 4ч. 45м. 38,8	5ч. 30м. 33,0	6ч. 30м. 28,8	8ч. 20м. 23,4
2,92	9,6	—		—	9,2	21ч. 15м.
2,8	11,3	—	9,9	8,5	—	8,3
9,3	39,6	37,7	30,6	27,0	23,2	7ч. 30м. 16,3

в) После полного растворения соли смесь представляет собой лед, пропитанный рассолом. При начальной концентрации соли в 16—17%

¹⁾ Опыты производились в небольшом изолированном баке емкостью 5 л. Абсолютные значения коэффициента абсорбции могут быть несколько иными в танках и карманах промышленных размеров.

на каждый килограмм чистого льда в смеси приходится около 0,5 кг эвтектического рассола. Поэтому при притоке тепла извне происходит постепенное таяние (растворение) льда в поглощенном рассоле и из смеси вытекает все более разжижающийся рассол.

Что касается смесей с эвтектической начальной концентрацией соли (22,4%), такие смеси совершенно аналогичны замороженным эвтектикам и во всех случаях ведут себя одинаково (при условии, что равномерное пространственное распределение фаз сохраняется до конца таяния, чего на самом деле не наблюдается).

После самоохлаждения смеси до температуры $-21,2^{\circ}$ таяние ее происходит при этой температуре до полного и одновременного истощения льда и соли. При этом теоретически не имеет значения ни для хода таяния, ни для количества отдаваемого смесью холода, удаляется ли рассол из смеси или остается в ней. (Практически наличие рассола в смеси сказывается на ходе таяния, так как не сохраняется равномерность распределения фаз — соль смывается в нижние слои смеси.)

Разбор случая практического таяния в кармане будет дан после рассмотрения тепловых процессов, происходящих в ледосоляных смесях. Тогда же будет приведена характеристика разобранных видов таяния смесей с точки зрения использования их запасов холода.

II. ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЛЕДОСОЛЯНЫХ СМЕСЯХ

Тепловой эффект всякого процесса, происходящего в ледосоляной смеси, можно представить как разность теплосодержаний смеси в начальном и конечном ее состоянии, например, холодопроизводительность смеси можно найти как разность теплосодержаний льда и соли до смешения их и рассола, полученного после таяния, т. е.

$$Q = J_a + J_c - J_p$$

Поэтому прежде всего необходимо вычислить теплосодержание системы $H_2O + NaCl$ во всех возможных ее состояниях.

Теплосодержание системы зависит от температуры ее, концентрации соли, агрегатного состояния компонентов.

Поскольку нам придется оперировать только с разностями теплосодержаний, а не с их абсолютными величинами, положение условного нуля теплосодержания не имеет никакого значения и определяется только соображениями удобства работы. Для нашего случая следует принять:

для льда $i = 0$ при 0° ,

для соли $i = 0$ при 20° ,

так как таковы обычно температуры компонентов перед их смешиванием при приготовлении ледосоляной смеси.

При этом положении нуля значения теплосодержания системы в ее конечном состоянии будут равны тепловому эффекту — холодопроизводительности смеси при таянии.

Вычисления значительно облегчаются при пользовании диаграммой $i - \xi$ (теплосодержание — концентрация).

Для системы $H_2O + NaCl$ диаграмма имеет такой вид¹⁾ (рис. 1).

На диаграмме по оси абсцисс отложены концентрации соли ξ в смеси $H_2O + NaCl$, по левой оси ординат — теплосодержания i льда и воды, по правой — теплосодержания i соли в равном масштабе.

Точка F на левой оси ординат представляет теплосодержание i чистого льда при 0° , точка A — i чистой воды при 0° . Отрезок AF , следовательно, равен в масштабе скрытой теплоте плавления

¹⁾ См. Bosnjacowic, Z. f. d. ges. Kälte-Industrie, Okt., 1932.

льда. Промежуточные точки на отрезке AF соответствуют смесям льда с водой, причем расстояние от точки F пропорционально содержанию воды в смеси.

По кривой AB расположены i растворов различных концентраций ξ , имеющих соответствующую ξ кривоскопическую температуру. Выше кривой AB расположены i жидких растворов, ниже AB — i смесей растворов с чистым льдом. Таким образом, кривая AB является пограничной кривой.

По кривой BC расположены i растворов, находящихся в состоянии насыщения при различных ξ .

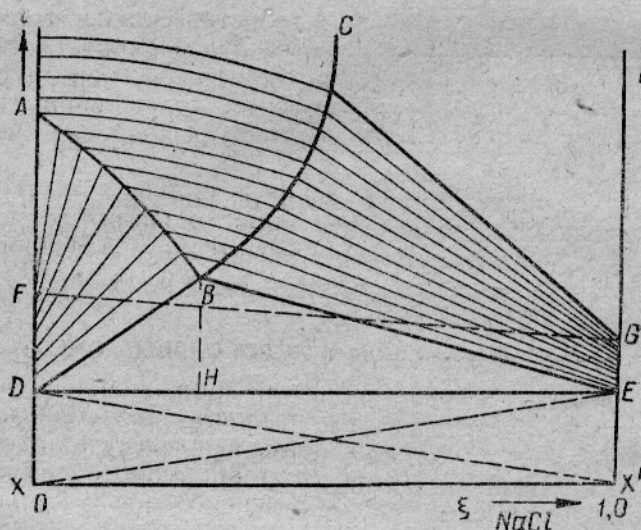


Рис. 1

Кривая BC также является пограничной: она отделяет область чистых растворов от области смесей растворов с солью.

Точка B дает теплосодержание эвтектического раствора в момент начала замерзания. При замерзании эвтектического раствора i его уменьшается, так как выделяется скрытая теплота его замерзания. В момент окончания замерзания i раствора характеризуется точкой H . Отрезок BH равен в масштабе скрытой теплоты замерзания (или плавления) эвтектика. Расстояние промежуточных точек на отрезке BH от точки H пропорционально количеству жидкого эвтектика в смеси (аналогично отрезку AF).

Кривые, обращенные выпуклостью вверх в области жидкого раствора ABC , — это изотермы, т. е. линии, характеризующие изменение i раствора с изменением ξ при какой-либо постоянной температуре. Изотермы пересекаются с пограничными линиями в некоторых точках.

Если на левой оси ординат откладывать вниз температуры, соответствующие i льда, то на пограничной кривой AB окажутся точки с такими же температурами, как и на оси i . Точки на кривой AB и на оси i соединены изотермами, проходящими в области ABD . Легко доказать, что эти изотермы должны быть прямыми линиями.

Линия AF — это нулевая изотерма, линия BD — изотерма, соответствующая эвтектической температуре. Точно также, если на правой оси ординат отложить температуры, соответствующие различным i чистой соли, и соединить полученные точки с точками, имеющими равные температуры на пограничной кривой BC , то получим сетку изотерм в области CBE , также являющихся прямыми.

Линия BE — изотерма эвтектической температуры.

Докажем, что эта линия DE является прямой.

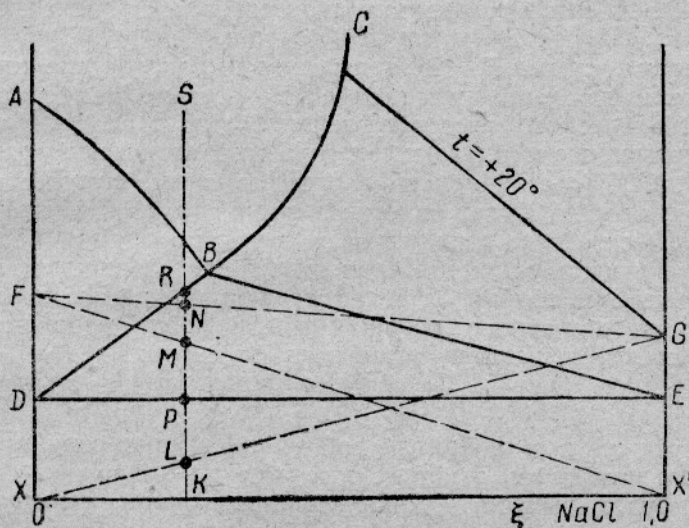


Рис. 2.

Допустим, что готовится ледосоляная смесь из ξ кг соли, имеющей температуру в 20° и $(1-\xi)$ кг льда, имеющего температуру 0° .

Предположим теперь, что лед и соль смешиваются в адиабатических условиях, т. е. без всякого теплообмена с окружающей средой. Поскольку тепло к смеси не подводится и от нее не отводится, общее теплосодержание ее остается тем же, что и до смешения, т. е. выражается отрезком KN .

2) При температуре льда, равной эвтектической температуре.

Как описано выше, после смешивания льда и соли в смеси возникает самопроизвольный процесс, стремящийся привести ее в состояние равновесия. Процесс этот сопровождается понижением температуры и частичным переходом твердых фаз — льда и соли — в жидкую (рассол).

Диаграмма $i-\xi$ позволяет определить физическое состояние смеси после того, как в ней закончится процесс самоохлаждения и она придет в равновесное состояние (не надо забывать, что диаграмма $i-\xi$ относится только к равновесным состояниям).

Физическое состояние смеси есть функция точки на диаграмме $i-\xi$ в нашем случае точки N . По диаграмме мы видим, что точка N лежит в эвтектическом треугольнике. Следовательно, температура смеси после адиабатического самоохлаждения будет $-21,2^\circ$, и в смеси должны находиться все три фазы: лед, соль и эвтектический раствор концентрацией 22,4%; если теперь вводить в смесь внешнее тепло, то теплосодержание ее будет повышаться, и точка, характеризующая состояние смеси, будет передвигаться вверх по прямой KN .

Если нам известно конечное физическое состояние смеси, например, определяемое точкой S (смесь перешла полностью в рассол), то количество поглощенного тепла, иначе говоря, холодопроизводительность смеси, выразится разностью отрезков:

$$SK - NK = SN.$$

Точно так же при любой другой концентрации соли в смеси для определения теплового эффекта процесса из конечного i смеси необходимо будет вычесть i , определяемое точкой, лежащей на прямой FG . Поэтому, чтобы упростить расчеты и сделать диаграмму более наглядной, именно в применении ее для ледосоляных смесей, нами принято условно, что линия FG является нулевой линией, т. е. теплосодержания льда и соли при указанных выше их температурах равны нулю. Тогда тепловой эффект процесса таяния ледосоляной смеси совпадает по численному значению с теплосодержанием, указанным в диаграмме для конечного состояния системы.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЯ СИСТЕМЫ $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Рассмотрение диаграммы $i-\xi$, приведенное выше, значительно облегчает вычисление i смесей. Оказывается достаточным вычислить i для области рассола ABC , так как в областях ABD и CBE изотермы легко построить графически, соединяя прямой линией точки с равной температурой на пограничной кривой AB и на оси ординат XA (или соответственно CB и $X'G$).

Выведем общее выражение для теплового эффекта превращения 1 кг ледосоляной смеси в рассол, имеющий температуру t_p и концентрацию p .

Введем обозначения:

t_L — начальная температура льда;

t_c — " " " соли;

t_s — температура, для которой известен тепловой эффект растворения соли в воде;

S — тепловой эффект растворения p кг соли в $(1-p)$ кг воды при температуре t_s , в калориях на 1 кг рассола;

R — скрытая теплота плавления льда при 0° в кал/кг;

C_L — теплоемкость льда в кал/кг $^\circ\text{C}$;

C_v — " " воды "

C_s — " " соли "

C — " " рассола "

Как известно, тепловой эффект не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием изменяющейся системы.

Поэтому реально происходящий процесс—таяние ледосоляной смеси—нагревание образовавшегося рассола до t_p — мы можем заменить следующим обходным процессом, приводящим систему в то же конечное состояние и поэтому дающим такой же суммарный тепловой эффект, как и первый реальный процесс:

1. Нагревание льда от t_a до 0° .
 2. Плавление льда при 0° .
 3. Нагревание талой воды до t_3 .
 4. Приведение соли от t_c к t_3 .
 5. Растворение соли в воде при t_3 .
 6. Приведение полученного рассола от t_3 к t_p .
- Вычислим тепловые эффекты каждой стадии процесса.

1. Нагревание льда от t_a до 0° :

$$q_1 = + (1-p) \cdot \int_{t_a}^{0} C_a dt.$$

2. Плавление льда при 0° :

$$q_2 = + (1-p) R.$$

3. Нагревание талой воды от 0° до t_3 :

$$q_3 = + (1-p) \cdot \int_0^{t_3} C_w dt.$$

4. Приведение соли от t_c к t_3 :

$$q_4 = + p \int_{t_c}^{t_3} C_c dt.$$

5. Растворение соли в воде при t_3

$$q_5 = + S$$

6. Приведение полученного рассола от t_3 к t_p :

$$q_6 = - \int_{t_p}^{t_3} C_p dt$$

Знак $+$ поставлен в процессах, сопровождающихся поглощением тепла из внешней среды, знак $-$ в процессах с отдачей тепла во внешнюю среду.

Суммарный тепловой эффект всех процессов равен:

$$Q = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6, \text{ т. е.}$$

$$Q = i = (1-p) \left\{ \int_{t_a}^0 C_a dt + R + \int_0^{t_3} C_w dt \right\} + p \int_{t_c}^{t_3} C_c dt + S - \int_{t_p}^{t_3} C_p dt.$$

Если принять i льда при t_a и i соли при t_c равными 0, то эта формула прямо дает значения теплосодержания 1 кг рассола с температурой t_p .

Как пример пользования этой формулой, приведем вычисления: 1) теплоты плавления замороженного эвтектика NaCl и 2) холодопроизводительности 1 кг ледосоляной смеси эвтектической концентрации.

Теплота плавления эвтектика NaCl

Так как значения теплоемкостей C_w , C_c , C_a , C_p мало меняются с изменением температуры, будем брать их средние значения в интервале пределов интеграций.

Для взятого примера: $p = 0,224$; $t_a = -21,2^\circ$;

$$t_c = -21,2^\circ;$$

$$t_p = -21,2^\circ;$$

$$t_s = 18^\circ;$$

$$S = 2,39 \text{ кал/кг} \text{ рассола};$$

$$R = 79,7 \text{ кал/кг} \text{ льда};$$

$$Q = 0,776 (0,479 \times 21,2 + 79,7 + 1,003 \times 18) + 0,224 \times 0,204 \times 39,2 + 2,39 - 0,798 \times 39,2 = 56,62 \text{ кал/кг}.$$

$$C_a = 0,479 \text{ между } -21,2 \text{ и } 0^\circ;$$

$$C_b = 1,003 \text{ между } 0 \text{ и } 18^\circ;$$

$$C_c = 0,204 \text{ между } -21,2 \text{ и } 18^\circ;$$

$$C_p = 0,7975 \text{ между } -21,2 \text{ и } 18^\circ;$$

Gröber, в 1908 г. экспериментально определил теплоту плавления эвтектика NaCl и нашел ее равной 56,4 кал/кг. Таким образом, мы видим, что совпадение опытного и теоретически вычисленного значения теплоты плавления весьма удовлетворительно. Во всяком случае для практического пользования принятый метод расчета дает вполне надежные величины.

2. Холодопроизводительность ледосоляной смеси с концентрацией соли в 22,4 %

Принимаем, что для смеси берется лед с $t = 0^\circ$ и соль с $t = 20^\circ$. Предполагаем, что вытекающий из смеси рассол с $t = -21,2^\circ$ дальше не используется.

В этом случае:

$$p = 0,224;$$

$$t_a = 0^\circ;$$

$$t_c = 20^\circ;$$

$$t_p = -21,2^\circ;$$

$$t_s = 18^\circ;$$

$$S = 2,39 \text{ кал/кг};$$

$$R = 79,7 \text{ кал/кг};$$

$$C_a = 1,003 \text{ между } 0 \text{ и } 18^\circ;$$

$$C_c = 0,208 \text{ между } 20 \text{ и } 18^\circ;$$

$$C_p = 0,7975 \text{ между } -21,2 \text{ и } 18^\circ.$$

$$Q = 0,776 (79,7 + 1,003 \cdot 18) - 0,224 \cdot 0,208 \cdot 2 + 2,39 - 0,798 \cdot 39,2 = 46,87 \text{ кал/кг} \text{ смеси}.$$

В том случае, когда холод вытекающего из смеси рассола используется при отеплении его, например, до -10° , общая холодопроизводительность смеси увеличивается на величину $C_p (21,2 - 10)$ и доходит до 55,76 кал/кг.

Как можно легко заметить, формула для вычисления холодопроизводительности эвтектической ледосоляной смеси отличается от формулы для определения теплоты плавления эвтектика лишь недостатком члена:

$$(1-p) \cdot \int_{-21,2}^{0} C_a dt + p \int_{-21,2}^{t_s} C_c dt = 9,75 \text{ кал/кг},$$

который математически представляет собой количество холода, потребное для охлаждения составных частей смеси от их начальных температур до $-21,2^\circ$ — эвтектической температуры таяния. Этот холод должен быть генерирован, понятно, самой ледосоляной смесью.

Всего, таким образом, смесь генерирует:

$$46,87 + 9,75 = 56,62 \text{ кал/кг},$$

т. е. столько же, сколько дает при плавлении эвтектик NaCl.

Итак, можно сделать следующий вывод.

Эвтектическая ледосоляная смесь при любых начальных температурах льда и соли всегда генерирует 56,62 кал/кг холода, из которых часть расходуется на самоохладение смеси до $-21,2^\circ$, а оставшаяся часть представляет полезно используемый при $-21,2^\circ$ холод.

Таким образом, практически всегда следует стремиться к возможно более низкой температуре льда и соли перед их смешением, охлаждая их хотя бы отходящим от смеси рассолом.

Каждая калория, отнятая от льда и соли при высоких температурах, прибавляется к холодопроизводительности смеси при $-21,2^\circ$. Достижимый предел повышения холодопроизводительности смеси при $-21,2^\circ$ — это 56,62 кал/кг, что возможно при предварительном охлаждении льда и соли до $-21,2^\circ$.

Отходящий от смеси рассол при теплении до 0° отдает 16,86 кал/кг, для охлаждения же льда и соли требуется всего 9,75 кал/кг, т. е. 57% всего рассола. Остальные 43% холодного рассола могут быть использованы для других целей.

Как указывалось выше, нами за нуль принято i льда и соли при следующих вероятных практических условиях:

начальная температура льда — 0°

начальная температура соли + 20° .

Общую формулу для Q можно значительно упростить, подставив в нее эти значения температур.

Формула приобретает вид:

$$Q = i = (1 - p) \cdot (79,7 + 1,003 \times 18) - p \times 0,208 \times 2 + \\ + S - \int_{t_p}^{t_s} C_p dt = 97,72(1 - p) + S - 0,42p - C_{p \text{ сред.}} \cdot (18 - t_p).$$

Здесь принято: $t_s = 18^\circ$, так как только для этой температуры известны теплоты растворения соли; $C_{p \text{ сред.}}$ — теплоемкость рассола концентрации p в интервале от $+18^\circ$ до t_p .

По этой формуле и произведен расчет в табл. 2 теплосодержаний, на основании которой вычерчена диаграмма $i - p$.

Тепловой эффект при таянии ледосоляной смеси может быть подсчитан и иным способом, исходя из теплот происходящих при этом процессов. Для примера приведем расчет скрытой теплоты таяния твердого эвтектика NaCl (по существу представляющего собой ледосоляную смесь, но очень тонко перемешанную и предварительно охлажденную до $-21,2^\circ$).

Таяние эвтектика NaCl можно представить, как два последовательных процесса, тепловые эффекты которых в сумме и дают теплоту таяния: 1) плавление заключающегося в эвтектике льда при $-21,2^\circ$ и 2) растворение заключающейся в эвтектике соли при $-21,2^\circ$.

Теплота плавления льда при $-21,2^\circ$ вычисляется следующим образом.

Имеется вода при 0° , требуется получить лед при $-21,2^\circ$; этот процесс можно провести двумя путями:

1) Замерзание воды при 0° и охлаждение льда до $-21,2^\circ$; тепловой эффект:

$$q_1 = R_0 + 21,2 \cdot C_{\text{л}}.$$

2) Переохлаждение воды до $-21,2^\circ$ и замерзание ее при $-21,2^\circ$. Тепловой эффект:

$$q_2 = R_{21,2} + 21,2 \cdot C_{\text{в}}.$$

Здесь $C_{\text{л}}$ и $C_{\text{в}}$ обозначают соответственно средние теплоемкости льда и переохлажденной воды в интервале от 0° до $-21,2^\circ$.

По известному закону физической химии $q_1 = q_2$, т. е.

$$R_0 + 21,2 \cdot C_{\text{л}} = R_{21,2} + 21,2 \cdot C_{\text{в}}.$$

откуда:

$$R_{-21,2} = R_0 - 21,2 (C_{\text{в}} - C_{\text{л}}).$$

Теплосодержание растворов хлористого натрия
(холодопроизводительность ледосоляных смесей в кал/кг)
(принято: $i=0$ кал/кг для льда при 0°C и соли при 20° .)

γ	1,00	1,02	1,04	1,06	1,08	1,10	1,12	1,14	1,16	1,17	1,18	1,20
$p\%$	0,0	2,9	5,6	8,3	11,0	13,6	16,2	18,8	21,2	22,4	23,7	26,1
t_{κ}	0,00	-1,70	-3,60	-5,50	-7,80	-10,40	-13,20	-16,20	-19,40	-21,20	-17,30	-2,70
t_p												
+20	99,72	97,41	95,17	92,84	90,42	88,04	85,62	83,17	80,88	79,74	78,48	76,14
+19	98,72	96,44	94,23	91,93	89,53	87,17	84,77	82,35	80,07	78,93	77,69	75,36
+18	97,72	95,48	93,29	91,02	88,65	86,31	83,93	81,52	79,26	78,13	76,89	74,58
+17	96,72	94,52	92,36	90,11	87,77	85,45	83,09	80,69	78,45	77,33	76,10	73,80
+16	95,71	93,56	91,43	89,21	86,88	84,59	82,24	79,87	77,64	76,53	75,30	73,02
+15	94,71	92,59	90,50	88,30	86,00	83,72	81,40	79,05	76,83	75,73	74,51	72,24
+14	93,71	91,63	89,57	87,40	85,12	82,86	80,56	78,22	76,02	74,93	73,71	71,46
+13	92,71	90,67	88,63	86,49	84,24	82,00	79,72	77,40	75,22	74,13	72,92	70,68
+12	91,71	89,71	87,70	85,59	83,36	81,14	78,88	76,57	74,41	73,33	72,12	69,80
+11	90,70	88,75	86,77	84,69	82,48	80,28	78,04	75,74	73,60	72,53	71,33	69,02
+10	89,70	87,79	85,84	83,78	81,60	79,42	77,19	74,92	72,79	71,73	70,54	68,33
+9	88,70	86,83	84,91	82,88	80,71	78,56	76,35	74,10	71,98	70,93	69,74	67,55
+8	87,70	85,87	83,98	81,98	79,83	77,70	75,51	73,28	71,17	70,13	68,95	66,77
+7	86,70	84,91	83,06	81,08	78,95	76,84	74,67	72,46	70,36	69,33	68,16	65,99
+6	85,70	83,95	82,13	80,17	78,08	75,98	73,83	71,63	69,55	68,53	67,37	65,21
+5	84,69	82,99	81,20	79,27	77,20	75,13	72,99	70,81	68,74	67,73	66,58	64,43
+4	83,69	82,03	80,27	78,37	76,32	74,27	72,15	69,98	67,94	66,93	65,79	63,65
+3	82,69	81,07	79,47	77,47	75,44	73,41	71,31	69,16	67,13	66,13	65,00	62,88
+2	81,68	80,11	78,41	76,57	74,56	72,55	70,47	68,34	66,33	65,33	64,21	62,11
+1	80,68	79,15	77,48	75,67	73,69	71,69	69,63	67,52	65,52	64,53	63,42	61,33
0	79,67	78,20	76,55	74,77	72,81	70,84	68,79	66,70	64,71	63,73	62,63	60,55
-1	0,00	77,25	75,63	73,87	71,93	69,99	67,95	65,88	63,91	62,93	61,84	59,77
-2	-0,49	76,58	74,70	72,97	71,05	69,13	67,11	65,06	63,10	62,13	61,04	59,00
-3	-0,97	66,74	73,78	72,07	70,18	68,27	66,27	64,24	62,30	61,33	60,25	58,46
-4	-1,46	44,28	73,22	71,17	69,31	67,41	65,44	63,42	61,49	60,54	59,45	
-5	-1,94	32,86	65,26	70,27	68,43	66,56	64,61	62,60	60,69	59,74	58,66	
-6	-2,42	25,66	69,82	67,56	65,70	63,77	61,78	59,88	58,94	57,87		
-7	-2,90	20,51	64,10	66,68	64,85	62,93	60,96	59,08	58,15	57,08		
-8	-3,39	17,00	65,98	64,41	62,00	60,09	58,14	56,28	54,35	52,39		
-9	-3,87	14,13	64,41	61,95	59,58	57,69	55,86	54,97	53,92			
-10	-4,35	11,93	61,95	59,58	57,69	55,86	54,97	53,92				
-11	-4,83	9,97	58,48	56,06	54,22	52,39	50,55	48,71				
-12	-5,31	8,29	54,22	52,39	50,55	48,71	46,88	45,04				
-13	-5,78	6,77	50,55	48,71	46,88	45,04	43,21	41,37				
-14	-6,26	5,36	46,88	45,04	43,21	41,37	39,54	37,70				
-15	-6,74	4,09	43,21	41,37	39,54	37,70	35,87	34,03				
-16	-7,22	2,94	39,54	37,70	35,87	34,03	32,20	30,36				
-17	-7,69	1,89	35,87	34,03	32,20	30,36	28,53	26,69				
-18	-8,17	+0,88	32,20	30,36	28,53	26,69	24,86	23,02				
-19	-8,64	-0,08	28,53	26,69	24,86	23,02	21,19	19,35				
-20	-9,11	-0,96	24,86	23,02	21,19	19,35	17,52	15,68				
-21,2	-9,58	-1,81	21,19	19,35	17,52	15,68	13,85	12,01				
-21,2	-10,15	-2,77	17,52	15,68	13,85	12,01	10,18	8,34				
-21,2	-10,15	-10,10	-10,05	-10,00	-9,96	-9,91	-9,87	-9,82	-9,78	-9,76	-9,74	-9,69

Примечание к табл. 2. В таблице обозначено:

γ — удельный вес раствора NaCl при 15°,
 p — содержание соли в растворе в %,
 t_k — криоскопическая температура раствора,
 t_p — температура раствора.

Там, где имеются двойные цифры, разделенные дробной чертой, верхняя цифра представляет теплосодержание при криоскопической температуре, указанной вверх каждой колонки, а нижняя цифра является теплосодержанием при температуре, указанной в начале каждой строки. В нижней строке таблицы приведено теплосодержание полностью замороженных растворов при $-21,2^\circ$.

Для теплоемкости переохлажденной воды до $-21,2^\circ$ данных не имеется, поэтому приближенно принимаем $C_v = 1 \text{ кал/кг } ^\circ\text{C}$ (в этом заключается погрешность последней формулы):

$$C_{\lambda} = 0,479 \text{ кал/кг}^\circ\text{C}.$$

$$R_{-21,2} = R_0 - 21,2 \times 0,521 = 68,6 \text{ кал/кг}.$$

Аналогичным методом вычислена теплота плавления льда и при других температурах ниже 0° .

Данные R_t приведены в табл. 3.

Таблица 3

Теплота плавления льда при различных температурах плавления (кал/кг)

$t_{пл} \text{ } ^\circ\text{C}$	R_t кал/кг	$t_{пл} \text{ } ^\circ\text{C}$	R_t кал/кг
0	79,7	-12	73,45
-2	78,7	-14	72,4
-4	77,65	-16	71,35
-6	76,6	-18	70,3
-8	75,55	-20	69,2
-10	74,5	-21,2	68,6

Теплота растворения соли при $-21,2^\circ$ вычисляется таким же способом. При 18° она составляет 2,39 кал на 1 кг рассола эвтектической концентрации¹⁾.

$$S_{-21,2} = S_{+18} + 39,2 (0,776 \times C_v + 0,224 \times C_c - C_p) \text{ кал/кг},$$

$$S_{-21,2} = 3,37 \text{ кал/кг рассола}.$$

Теплота плавления эвтектика NaCl будет равна:

$$R_{-21,2} = 0,776 \times 68,6 + 3,37 = 56,57 \text{ кал/кг},$$

т. е. величина, очень близкая к вычисленной по другой формуле.

ТЕПЛОВАЯ ДИАГРАММА $t-p$ ДЛЯ СМЕСИ ЛЬДА И СОЛИ

Диаграмма (рис. 3) является средством, позволяющим наглядно и просто решать самые разнообразные вопросы, связанные с процессами в ледосоляных смесях.

Пределы диаграммы взяты следующие:

по температурам $-21,2^\circ$ и 20° ,

по концентрациям соли—0 и 30%.

т. е. она покрывает все практически встречающиеся случаи.

За нуль, как было сказано, принято теплосодержание льда при 0° и соли при 20° . В левой части диаграммы расположен эвтектический треугольник, обрезанный сверху кромкой диаграммы. Слева треугольник ограничен изотермой $-21,2^\circ$, идущей, примерно

¹⁾ Вычислено по данным «Справочника физико-химических и технических величин», т. III.

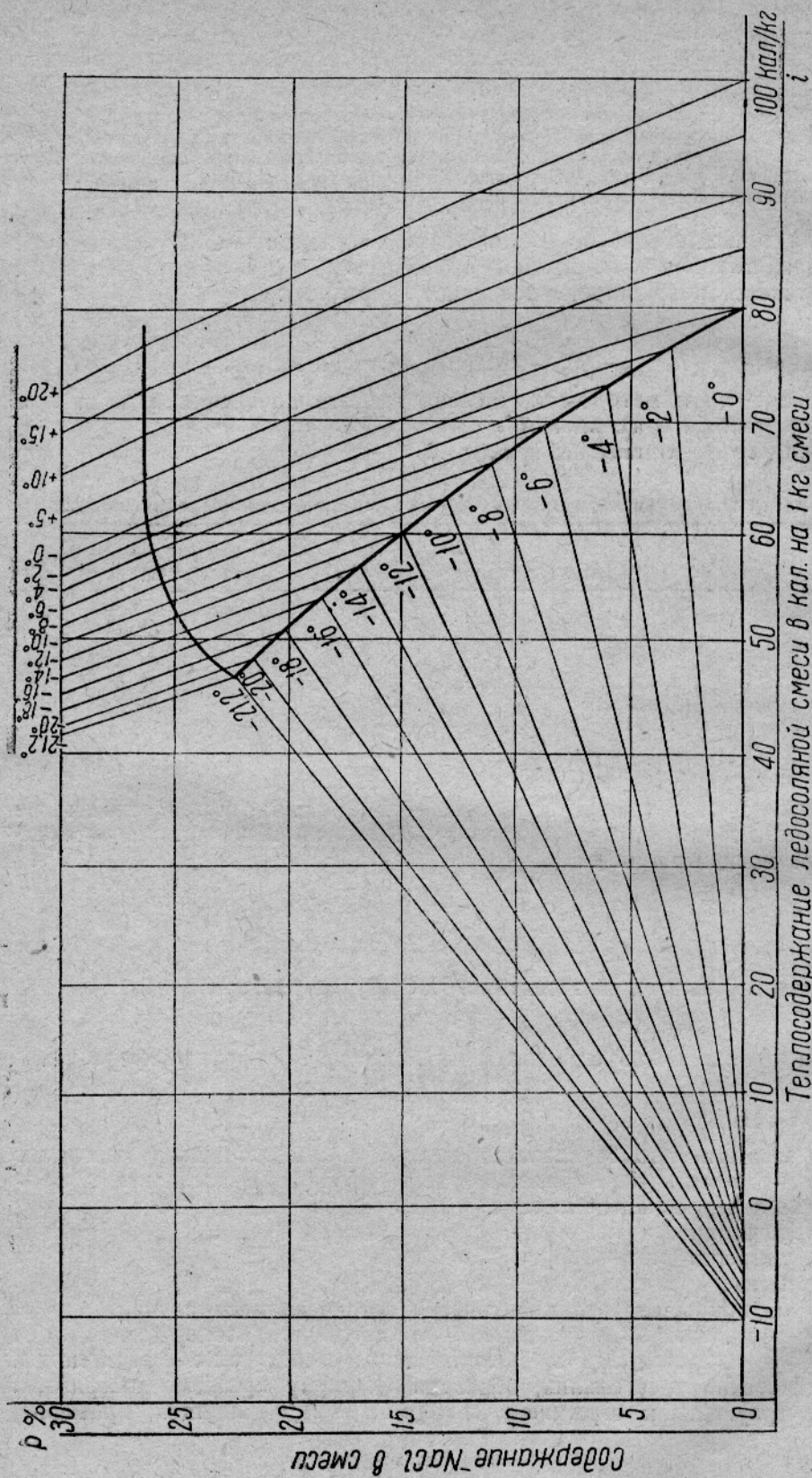


Рис. 3. Тепловая диаграмма $i - p$ для ледосоляной смеси.

по линии $i = -10$, справа наклонной ломаной изотермой, идущей от точки $i = -10$, $p = 0$ к точке $i = 46,85$, $p = 22,4\%$ и затем вверх и налево.

В этом треугольнике расположена область собственно ледосоляных смесей, в которых одновременно находятся при температуре $-21,2^\circ$ в равновесии и лед, и соль, и эвтектический рассол. Здесь еще раз необходимо подчеркнуть, что диаграмма отражает только равновесные состояния ледосоляных смесей, т. е. такие, которые смесь, будучи изолирована от внешней среды, сохраняет без всякого изменения любое время. Это следует постоянно иметь в виду при практическом пользовании диаграммой.

В середине диаграммы расположена область, ограниченная наклонной изотермой $-21,2^\circ$, осью абсцисс и пограничной криоскопической кривой (справа). Это — область смесей льда с рассолом без наличия кристаллической соли. В ней проходят изотермы от $-21,2^\circ$ до 0 .

В правой части диаграммы расположена область жидкого рассола с изотермами от $-21,2^\circ$ до 20° , в верхней части — небольшая область смесей рассола с кристаллической солью.

Рассмотрим несколько вопросов, связанных с применением этой диаграммы.

1. Самоохлаждение ледосоляных смесей

На линии $i = 0$ размещаются начальные состояния ледосоляных смесей непосредственно после смешения льда с солью. Как можно видеть, при концентрациях соли выше 4% смесь попадает в эвтектический треугольник, т. е. принимает температуру $-21,2^\circ$. Практически это достижимо только при тщательном перемешивании смеси и отсутствии теплообмена с внешней средой. В наших опытах смесь приготавлилась в небольших железных баках емкостью около 5 кг , изолированных пробкой, и, так как холод расходовался и на охлаждение бака, эвтектическую температуру смеси после перемешивания удавалось получить только при концентрации соли в $5-6\%$. При начальных концентрациях соли, меньших 4% , эвтектическая температура недостижима и теоретически (при начальных температурах льда 0° и соли 20°).

В табл. 4 приводятся предельные температуры ледосоляных смесей после смешения в зависимости от начальной концентрации соли при условии отсутствия теплообмена смеси с внешней средой.

Таблица 4

$t_{\text{в}} ^\circ\text{C}$	p (%) соли	$t_{\text{в}} ^\circ\text{C}$	p (%) соли	$t_{\text{в}} ^\circ\text{C}$	p (%) соли	$t_{\text{в}} ^\circ\text{C}$	p (%) соли
0	0,00	-6	0,36	-11	1,13	-17	2,63
-1	0,02	-7	0,48	-12	1,34	-18	2,93
-2	0,04	-8	0,62	-13	1,56	-19	3,24
-3	0,09	-9	0,77	-14	1,80	-20	3,57
-4	0,16	-10	0,94	-15	2,06	-21,2	4,00
-5	0,25			-16	2,33		

(Вычислено интерполяцией данных таблицы теплосодержаний растворов NaCl).

Как легко можно подсчитать и как это ясно видно из таблицы и диаграммы $i-p$, на самоохлаждение смеси расходуется при любых концентрациях соли около 10 кал/кг (при $p = 0\%$ $10,15\text{ кал/кг}$, при $p = 22,4\%$ $9,76\text{ кал/кг}$).

2. Таяние с полным удалением образующегося рассола из смеси (таяние при эвтектической температуре)

Приготовим ледосоляную смесь с концентрацией соли выше 4% и после достижения установившегося состояния начнем подводить к ней извне тепло. Образующийся при самоохлаждении и таянии смеси рассол будем немедленно и полностью отводить из смеси. При таких условиях таяние смеси, происходящее при $-21,2^\circ$, с образованием рассола с концентрацией соли $p=22,4\%$, закончится немедленно по исчерпанию запаса соли в смеси. Оставшийся чистый лед начнет отепляться и по достижении $t=0^\circ$ будет таять при этой температуре.

Какое количество холода смесь может отдать при таких условиях таяния? На диаграмме $i-p$ таяние будет отражаться движением точки, изображающей состояние смеси, от нулевой линии вправо до встречи с наклонной изотермой $-21,2^\circ$, после чего таяние прекращается. Холодопроизводительность смеси выразится абсциссой точки на изотерме $-21,2^\circ$, соответствующей концентрации соли в смеси. Так как эта изотерма является прямой линией, холодопроизводительность смеси при эвтектическом таянии будет пропорциональна содержанию соли в смеси.

Имея две точки прямой:

$$i = 0; p = 4\%;$$

$$i = 46,85; p = 22,4\%,$$

легко можем получить простое уравнение $q_0 = 2,55(p - 4)$ кал/кг, где q_0 — холодопроизводительность при эвтектическом таянии ($-21,2^\circ$) в калориях на килограмм начального веса смеси;

p — концентрация соли (в %).

Следует помнить, что эта формула применима только к смесям с начальной концентрацией соли не больше 22,4%. При более высоких концентрациях соли изотерма $-21,2^\circ$ претерпевает перелом, и холодопроизводительность смеси начинает уменьшаться. Например, если мы от 1 кг смеси с содержанием соли в 22,4% получаем 46,87 кал (при $-21,2^\circ$), то при содержании соли в 30% получим всего лишь 41,5 кал. Таким образом можно заключить, что максимальную холодопроизводительность при $-21,2^\circ$, а именно 46,87 кал/кг, ледосоляная смесь дает при концентрации соли 22,4%. Как при меньших, так и при больших концентрациях соли холодопроизводительность при $-21,2^\circ$ уменьшается (табл. 5).

Таблица 5

Холодопроизводительность ледосоляных смесей различных концентраций при эвтектическом таянии ($-21,2^\circ$) в кал/кг

$p(\% \text{ соли})$	$q \text{ кал/кг}$	$p(\% \text{ соли})$	$q \text{ кал/кг}$	$p(\% \text{ соли})$	$q \text{ кал/кг}$	$p(\% \text{ соли})$	$q \text{ кал/кг}$
4	0	12	20,4	20	40,8	28	42,9
6	5,1	14	25,5	22,4	46,87	30	41,5
8	10,2	16	30,6	24	45,7	32	40,1
10	15,3	18	35,7	26	44,3		

3. Таяние с сохранением образующегося рассола в смеси

Процесс эвтектического таяния в тепловом отношении протекает здесь в основном так же, как и в предыдущем случае. Пока в смеси имеется кристаллическая соль, холод генерируется при $-21,2^\circ$, причем количество отданного смесью во внешнюю среду холода определяется тем же уравнением:

$$q_0 = 2,55(p - 4) \text{ кал/кг.}$$

Но физически наличие рассола в смеси изменяет процесс таяния. Рассол обволакивает сплошной пленкой кристаллы льда и соли, и взаимодействие их происходит через рассол. При интенсивном притоке тепла (напримр при продувании воздуха через смесь), если к тому же лед и соль распределены неравномерно (крупные куски льда), средняя температура кусков льда, а следовательно, и всей смеси в целом, может оказаться на много выше эвтектической, даже в присутствии кристаллической соли в смеси. Температура каждого куска льда определится тепловым балансом его, т. е. равенством подводимого к нему и отводимого от него тепла.

Здесь мы рассматриваем только случай совершенно равномерного распределения фаз в смеси, какое имеется, например, в замороженном эвтектике.

Что будет происходить в смеси при подводе тепла к ней после окончания эвтектического таяния, когда в смеси остаются только лед и эвтектический рассол ($t = -21,2^\circ$, $p = 22,4\%$)?

Система лед—рассол имеет одну степень свободы, т. е. мы можем изменять температуру системы в известных пределах как угодно, причем, однако, концентрация рассола должна приобретать вполне определенные значения при каждой температуре, чтобы система продолжала оставаться в равновесии (связь t и p дается криоскопической кривой на диаграмме $i-p$).

По этой причине при повышении температуры системы введением внешнего тепла рассол уменьшает свою концентрацию, разбавляясь за счет таяния льда. Назовем этот вид таяния льда криоскопическим, так как фазы находятся здесь в криоскопическом равновесии.

Рассмотрим, какое количество холода смесь отдает при растворении льда в рассоле. По диаграмме $i-p$ видно, что при сообщении смеси внешнего тепла (повышении ее теплосодержания) точка, изображающая состояние смеси, движется вправо через область смесей льда с рассолом, пересекая изотермы.

Таким образом, в отличие от эвтектического таяния, при криоскопическом таянии отдача холода смесью происходит при постепенно повышающейся температуре. Какое именно количество холода отдает смесь определенной концентрации при отоплении до определенной температуры, можно видеть из диаграммы $i-p$.

Холодопроизводительность при криоскопическом таянии уменьшается с возрастанием концентрации соли. Она равна нулю при $p = 22,4\%$ и доходит до $79,7 \text{ кал/кг}$ при $p = 0\%$ (таяние чистого льда) (табл. 6).

Запас холода, который выделяется ледосоляной смесью при криоскопическом таянии, распределен по температурам крайне неравномерно: чем ниже температура таяния, тем меньше количества холода выделяет смесь при отоплении на 1° , причем это явление делается более выраженным с уменьшением концентрации соли в смеси.

Поскольку при определенной концентрации смеси определенному изменению ее температуры отвечает вполне определенное изменение теплосодержания, можно говорить об истинной теплоемкости смеси, подразумевая под этим выражение $\frac{di}{dt}$.

Приведем аналитическое вычисление теплоемкости ледосоляных смесей в криоскопических точках (в самом конце таяния с сохранением рассола).

Охладим на dt криоскопический рассол, имеющий концентрацию

Таблица 6

Холодопроизводительность 1 кг ледосоляной смеси при таянии с сохранением рассола в смеси

% соли в смеси	Эвтектическое таяние		Криоскопическое таяние		Общая холодопро- изводительность (кал/кг)
	Температура таяния (в °C)	Холодопро- изводитель- ность (кал/кг)	Температура таяния (в °C)	Холодопро- изводитель- ность (кал/кг)	
0	—	—	0	79,7	79,7
2	—	—	— 14,8 до	77,6	77,6
4	—	—	— 1,2 до	75,3	75,3
6	— 21,2	5,1	— 21,2 до	67,6	72,7
8	— 21,2	10,2	— 2,5 до	59,9	70,1
10	— 21,2	15,3	— 21,2 до	52,0	67,3
12	— 21,2	20,4	— 3,9 до	44,0	64,4
14	— 21,2	25,5	— 21,2 до	35,8	61,3
16	— 21,2	30,6	— 5,3 до	27,5	58,1
18	— 21,2	35,7	— 21,2 до	19,1	54,8
20	— 21,2	40,8	— 7,0 до	10,5	51,3
22,4	— 21,2	46,87	— 8,8 до	0	46,87

p и температуру t . При охлаждении в рассоле выделится dg кг льда. Теплосодержание системы уменьшится на:

$$di = r_i dg + C_p dt,$$

где: r_i — скрытая теплота плавления льда при температуре t ;
 C_p — теплоемкость рассола при t .

После охлаждения концентрация рассола будет равна:

$$\frac{p}{1 - dg};$$

изменение концентрации составит

$$dp = \frac{p}{1 - dg} - p,$$

откуда:

$$dg = \frac{dp}{p}.$$

Подставив это выражение в уравнение di , получим:

$$di = \frac{r_i}{p} dp + C_p dt,$$

откуда:

$$C = \frac{di}{dt} = \frac{r_i}{p} \cdot \frac{dp}{dt} + C_p,$$

где $\frac{dp}{dt}$ представляет собой тангенс угла наклона касательной к

криоскопической кривой в точке (p, t) .

Например, при $p = 1,5\%$

$$\frac{dp}{dt} = 1,635\% \text{ на } ^\circ\text{C (определено графически);}$$

$$r_i = 79,3 \text{ кал/кг;}$$

$$C_p = 0,98 \text{ кал/кг } ^\circ\text{C}$$

$$C = \frac{79,3}{1,5} \times 1,635 + 0,98 = 87,4 \text{ кал/кг } ^\circ\text{C.}$$

Поскольку ледосоляная смесь любой концентрации соли при криоскопическом таянии меняет свою температуру в очень широких пределах, нет никакого смысла говорить о какой-либо определенной температуре таяния, характерной для смеси данной концентрации. Все ледосоляные смеси, тающие с сохранением рассола, проходят через период эвтектического таяния, когда температура смеси равна $-21,2^\circ$, и затем период криоскопического таяния с переменной температурой (от $-21,2^\circ$ до криоскопической температуры).

Увеличение концентрации соли в смеси сказывается лишь на уменьшении общей ее холодопроизводительности и смещении запаса холода смеси в область более низких температур. Понятие определенной температуры таяния имеет некоторый физический смысл лишь для смесей концентрацией не выше 5%. Так для смеси концентрацией 4% половина всего отдаваемого ею холода генерируется в сравнительно узком температурном интервале от $-4,8$ до $-2,4^\circ$; вторая половина холода смеси генерируется в интервале от $-21,2$ до $-4,8^\circ$.

Практически неравномерное распределение соли в смеси (в частности смывание ее вниз при таянии) ведет к отклонениям от этих теоретических закономерностей. Реальный процесс в аппаратах промышленного охлаждения нуждается в дальнейшем изучении.

4. Таяние с неполным удалением рассола из смеси

Как указано в разделе 1, при таянии ледосоляной смеси с удалением рассола (например в решетчатых карманах) часть образовавшегося при таянии рассола задерживается в ледосоляной смеси. Количество поглощенного смесью рассола очень сильно зависит от концентрации соли в смеси и постепенно уменьшается по мере хода таяния.

В данном случае таяния, как и в предыдущих, имеют место процессы самоохлаждения смеси и эвтектического таяния, тепловые эффекты которых такие же, как и в предыдущих случаях. Но после растворения всей соли в смеси (в случае, если ее начальная концентрация была меньше 22,4%) начинается период криоскопического таяния льда в поглощенном им рассоле. Так как большая часть рассола все же вытекает из смеси, то запас холода при криоскопическом таянии будет значительно сдвинут в сторону высоких температур.

Холодопроизводительность смеси за определенный период таяния можно вычислить следующим образом: опытными наблюдениями устанавливается режим таяния — определяются количество, плотность и температура отходящего рассола. Количество холода, которое смесь выделила с начала таяния до некоторого момента, будет равно суммарному теплосодержанию оставшейся части ледосоляной смеси и вытекшего рассола (по разработанной нами диаграмме $i - p$).

Допустим, что к некоторому моменту времени из смеси вытекло n порций рассола общим весом g_p . Каждая из них

весом $g_1, g_2, g_3 \dots g_n$ кг,
 концентрацией $p_1, p_2, p_3 \dots p_n$ %,
 температурой $t_1, t_2, t_3 \dots t_n$ °С.

Для каждой из порций по таблице или диаграмме можно определить теплосодержание:

$$i_1, i_2, i_3 \dots i_n \text{ кал/кг.}$$

Общее теплосодержание всех порций рассола будет:

$$g_1 i_1 + g_2 i_2 + g_3 i_3 + \dots + g_n i_n = \Sigma g_k i_k.$$

В этот момент времени в смеси, кроме того, находится g_a кг поглощенного рассола концентрации p_a и температуры t_a . Теплосодержание этого рассола находим по диаграмме $i-p$.

Затем в смеси находится g_l кг льда и g_c кг соли с температурой t_a . Находим в диаграмме или просто рассчитываем их теплосодержание при этой температуре:

$$g_l i_l + g_c i_c.$$

Теплосодержание льда и соли будет, конечно, отрицательно. Считая, что $g_p + g_a + g_l + g_c = 1$ кг, количество холода, отданного смесью, будет составлять:

$$q = \Sigma i = \Sigma g_k i_k + g_a i_a + g_l i_l + g_c i_c \text{ кал/кг.}$$

Этот метод расчета холодопроизводительности является общим и применим ко всем практическим случаям таяния. Небольшая погрешность может возникнуть только вследствие того, что для подсчета теплосодержания вытекшего из смеси рассола применено суммирование, а не интегрирование. Чтобы свести к минимуму эту погрешность, порции рассола следует брать возможно меньшими.

Трудность может возникнуть вследствие неизвестности величины g_a . Данные, которые получены нами в лабораторных условиях, могут отличаться от того, что имеет место в промышленных охлаждающих ледосоляных приборах.

Поэтому необходимо поставить опыты по установлению:

- 1) величины поглощения рассола смесью в различных охлаждающих приборах для смесей различных концентраций;
- 2) закона изменения количества, температуры и концентрации отходящего талого рассола по мере хода таяния в охлаждающих приборах различных типов.

РЕЗЮМЕ

Подвергнуты рассмотрению с точки зрения физической химии три случая таяния охлаждающих ледосоляных смесей: 1) таяние с удалением рассола из смеси, 2) таяние с сохранением рассола в смеси, 3) таяние с неполным удалением рассола из смеси. Приведены данные опытов по определению количества рассола, удерживаемого льдом в процессе таяния за счет капиллярных сил.

Рассмотрена тепловая диаграмма двухкомпонентных систем и указан способ применения ее к охлаждающей смеси льда и хлористого натрия. Представлен метод вычисления теплового эффекта процесса таяния смесей льда и соли. Вычислены холодопроизводительности эвтектика $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ и ледосоляной смеси эвтектической концентрации, совпавшие с опытными данными других исследований.

Вычислена и построена тепловая диаграмма для смеси льда и

соли и указан способ применения ее для установления холодопроизводительности ледосоляных смесей с различными концентрациями соли и при различных условиях таяния. Даются таблицы холодопроизводительности ледосоляной смеси при различных концентрациях соли.

Разработан метод определения холодопроизводительности ледосоляной смеси при таянии в решетчатом кармане, применимый при испытаниях промышленных установок ледосоляного охлаждения.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ
к сборнику работ по холодильной технологии рыбных продуктов

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
66	16 снизу	перемешивании	перевешивании
110	26 сверху	со скоростью измерения	со скоростью движения воздуха в 7 м/сек. Во время опытов произво- дились измерения
116		на процесс охлаждения	на процесс нагревания
122		($V = 0$ и 1 м/сек.)	($V = 0$)
137		точки X и D	точки X_1 и D
140		$\int_{-21,2}^{t_0}$	$\int_{-21,2}^{+20}$
141		0,42 р	0,42 р