

03;05.3;12

ОЧИЩЕНИЕ ВОДЫ ОТ ПРИМЕСЕЙ МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© Э.А.Кошчанов, А.Юсупов, Д.Уринов

Благодаря некоторым энергетическим, экономическим и технологическим достоинствам метод очистки и опреснения воды замораживанием является одним из интенсивно разрабатываемых [1]. Однако сам процесс "очистения" при замораживании с физической точки зрения остается пока неизученным.

В данном сообщении приводятся результаты исследований некоторых особенностей взаимодействия и распределения примесей между жидкой и твердой фазами при направленной кристаллизации водных растворов.

В качестве объектов исследования были использованы водные пробы из различных источников, с разной степенью минерализации, а также специально приготовленные водные растворы солей и пестицидов (ГХЦГ, ДДТ, ДДЭ).

Эксперименты проводились в морозильной установке со специально сконструированным сосудом. Специальная конструкция сосуда обеспечивала проведение процесса кристаллизации в одном направлении и позволяла в конце процесса отделить "загрязненную" жидкую фазу от "очищенной" твердой.

Концентрация ионных примесей определялась методом химического анализа, а пестицидов — методом тонкослойной хроматографии. Изучались распределения примесей гидрокарбонатов, натрия, калия, кальция, магния и некоторых пестицидов.

Примечательно, что все изученные примеси в процессе кристаллизации раствора оттесняются в жидкую фазу, т. е. для всех рассматриваемых нами примесей коэффициент сепарации

$$K_i = \frac{C_i^T}{C_i^*}$$

меньше единицы (C_i^T , C_i^* — концентрации i -й примеси в твердой и жидкой фазах соответственно). Результаты исследования направленной кристаллизации многокомпонентных водных проб, взятых из различных источников, показали, что во льду по отношению к жидкой фазе в зависимости от

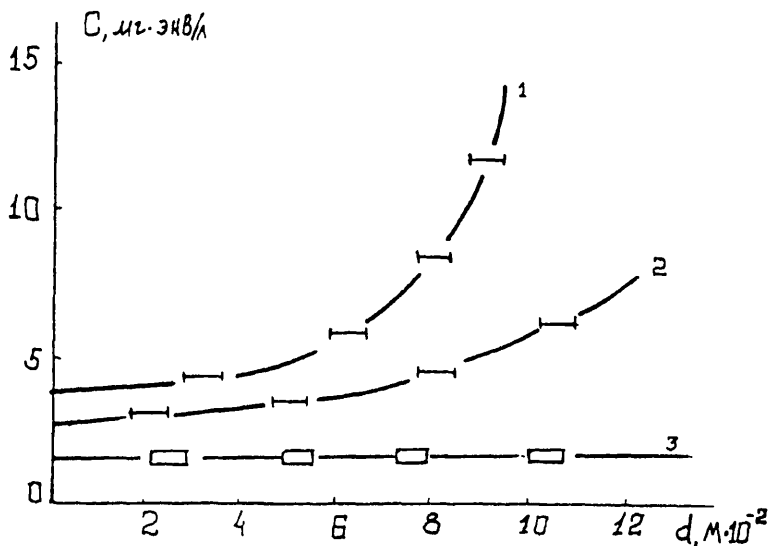


Рис. 1. 1 — отношение объема жидкой фазы и твердой 1:1. 2 — отношение объема жидкой фазы и твердой 10:1. 3 — ламинарное течение жидкой фазы.

условий кристаллизации концентрация ионов гидрокарбонатов уменьшается в 4–5 раз, калия, кальция, магния в 5–10 раз, а пестицидов — в 1.5–2 раза.

Как и в случае полупроводниковых многокомпонентных систем [3], следовало ожидать зависимости эффективного коэффициента сегрегации ($K_{эф}$) рассматриваемой примеси от различных внешних факторов и от третьего компонента.

Для изучения распределения примесей в твердой фазе выращений лед разрезался на равные части по плоскостям, перпендикулярным направлению кристаллизации, и определялось содержание примесей в каждой части отдельно. Эксперименты показали, что в обычных стационарных условиях кристаллизации в ограниченном замкнутом объеме концентрация примесей в твердой фазе повышается вдоль направления роста (рис. 1, кривая 1), что, вероятно, свидетельствует о постепенном обогащении жидкой фазы вблизи фронта кристаллизации оттесненными примесями.

Увеличение отношения объема жидкой фазы к объему твердой заметно выравнивает распределение примесей по толщине (рис. 1, кривая 2), которое свидетельствует о существенном замедлении процесса обогащения фронта кристаллизации примесями. Особенно сильно на распределение примесей в твердой фазе влияет наличие непрерывного

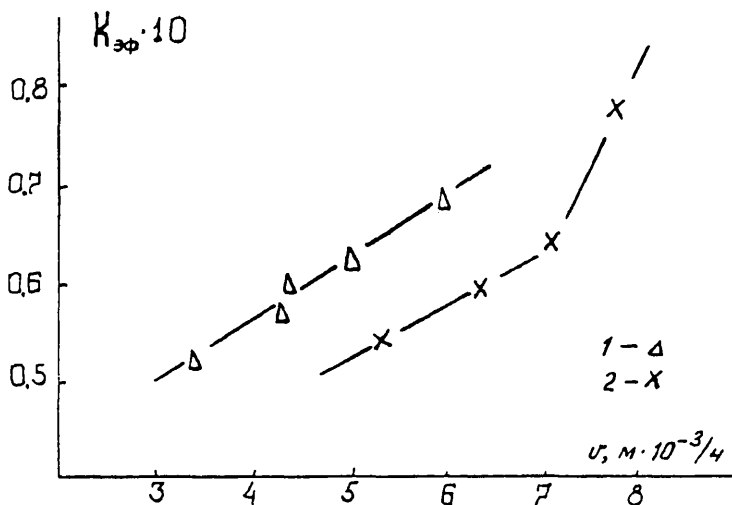


Рис. 2. Зависимость эффективного коэффициента распределения от скорости кристаллизации. Исходный раствор: 1 — $H_2O + 0.4 \text{ кг} \times 10^{-3}/\text{л KCl}$, 2 — $H_2O + 0.2 \text{ кг} \cdot 10^{-3}/\text{л KCl} + 0.2 \text{ кг} \cdot 10^{-3}/\text{л NaCl}$.

ламинарного течения в жидкой фазе, параллельно фронту кристаллизации (рис. 1, кривая 3). Такое сильное выравнивание распределения, вероятно, связано с тем, что течение непрерывно уносит оттесненные примеси из фронта кристаллизации, которые не успевают диффундировать в объем жидкой фазы.

Обнаружено, что при прочих равных условиях эффективный коэффициент сегрегации примесей растет с увеличением скорости кристаллизации (рис. 2). Это связано с влиянием скорости кристаллизации на величину $K_{эф}$ при повышении скорости роста [2]. Кроме того, с увеличением скорости кристаллизации монокристаллические зерна льда становятся все мельче и при этом увеличивается суммарный объем межзеренных границ в твердой фазе, куда могут захватываться примеси во время процесса кристаллизации. Следовательно, это также существенно увеличивает величину эффективного коэффициента сегрегации.

Для исследования влияния третьего компонента на растворимость ионов натрия в твердой фазе процессы направленной кристаллизации проводились в специально приготовленных растворах $H_2O + NaCl + \text{третий компонент}$. В качестве третьего компонента выбраны KCl и $CuCl_2$ концентрации, в жидкой фазе которых варьировались в интервале $(0 - 0.6) \cdot 10^{-3} \text{ кг/л}$. Скорость кристаллизации при этом со-

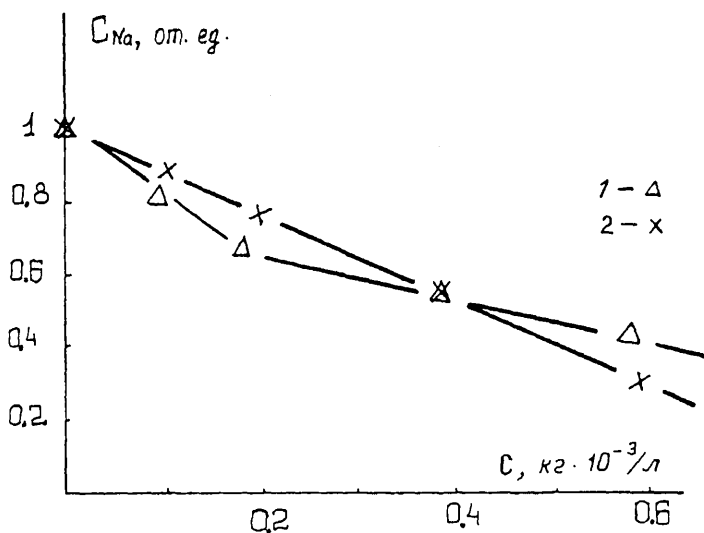


Рис. 3. Зависимость растворимости натрия во льду от концентрации калия (1) и меди (2).

ставляла $3.5 \cdot 10^{-3}$ м/ч. Как видно из рис. 3, ионы калия и меди, введенные в качестве третьего компонента, уменьшают растворимость ионов натрия в кристаллическом льду. Если учесть, что узлы гексагональной кристаллической решетки льда занимаются атомами кислорода, а атомы водорода образуют статистическую подрешетку [4], то можно предположить, что заметную растворимость в кристаллическом льду будут иметь те примеси, которые могут замещать атомы кислорода в узлах решетки. Следовательно, значения растворимости в кристаллическом льду наибольшие для тех примесей, которые по физической природе наиболее близки к атомам удельного кислорода. В этом случае результаты влияния третьего компонента на растворимость ионов натрия во льду могут быть объяснены в рамках молекулярно-статистической теории растворимости В.К. Семенченко, где в качестве параметра, определяющего физическую природу компонентов, были приняты их обобщенные моменты [5,6].

Таким образом, распределение примеси в системах водный раствор-лед существенным образом зависит от условий кристаллизации и межмолекулярного взаимодействия между компонентами. Эти факторы следует учитывать при разработке технологии очистки воды из природных источников для получения питьевой воды методом замораживания.

Список литературы

- [1] Колодин М.В. // Экономика опреснения воды. М., 1988.
- [2] Пфанн В.Д. Зонная плавка. М., 1966.
- [3] Саидов А.С., Саидов М.С., Кошчанов Э.А. Жидкостная эпитаксия компенсированных слоев арсенида галлия и твердых растворов на его основе. Ташкент, 1986.
- [4] Маэно Н. Наука о льде. М.: Мир, 1988.
- [5] Саидов М.С. // Легированные полупроводники. М.: Наука, 1975.
- [6] Саидов М.С., Кошчанов Э.А., Саидов А.С. // Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук. 1981. № 3. С. 47-50.

Поступило в Редакцию
12 февраля 1996 г.
