

# Concentreren met behulp van uitvriezen

## Inleiding

Er is in de waterleidingsector een sterke behoefte aan kwalitatieve en kwantitatieve meetmethoden voor het bepalen van organische stoffen in het water dat als grondstof voor de bereiding van drinkwater moet dienen, en in het drinkwater als zodanig.

Daarbij gaat het in de eerste plaats om het oppervlakte water, en het daaruit bereide drinkwater.

Eenzijds is er behoefte aan meetmethoden welke het totaal van de organische stoffen bepalen. De oplossing van dit probleem lijkt nabij sinds gebleken is dat de bepaling van organische koolstof langs de weg van de droge verbranding en bepaling van het kooldioxide gehalte, een vrijwel kwantitatieve maatstaf is voor het gehalte van de organische stof in water. Ook de chemische oxidatie met bichromaat is redelijk kwantitatief. De nauwkeurigheid van beide methoden neemt echter sterk af bij de lage concentraties van de organische stoffen in drinkwater (1-10 ppm) zodat een niet-selectieve concentrering zeer gewenst is. Voorts is er behoefte aan meetmethoden, welke een kwalitatief beeld van de organische stoffen in rivier- en drinkwater geven. Hierbij is het zonder meer noodzakelijk tot een verregaande concentrering over te gaan, teneinde een residu van organische stoffen aan verschillende analytische technieken te onderwerpen. Een dezer concentreringstechnieken zal in het volgende besproken worden: het concentreren met behulp van uitvriezen.

## Theoretisch gedeelte

### a. Uitvoeringsvormen.

De uitvoering van het vriezen kan op twee principieel verschillende wijzen geschieden.

1. door direct vriezen, waarbij een kristalbrui ontstaat in een oplossing;
2. door indirect vriezen, waarbij vast ijs tegen een wand gevormd wordt.

De eerste wijze van vriezen kan o.a. op grotere schaal worden toegepast voor de ontzouting van water. De opbrengst daarbij is ongeveer de helft van het toegevoerde water. Het tweede proces kan voor de zuivering van kleine hoeveelheden of voor concentrering tot een klein volume worden toegepast.

Voor de zuivering en de concentrering van waterige oplossingen wordt het indirecte vriezen toegepast in de vorm van

ladingsgewijs vriezen, zonevriezen en progressief vriezen.

Het ladingsgewijze vriezen vindt plaats in een vat met een roerder in het midden. Bij het zonevriezen wordt een met water gevulde cylinder bevroren, waarna in de lengterichting van de cylinder door middel van een langzaam omhooggaande verwarmingsring een smeltzone in het ijs gevormd wordt.

Bij het progressieve vriezen wordt in een met water gevulde cylinder centraal geroerd, terwijl deze cylinder langzaam zakt in een koelmiddel en van onder af ijs gevormd wordt.

### b. Theorie van systemen met verontreinigingen (lit. 3).

Opgeloste stoffen veroorzaken temperatuur- en stofgradiënten aan het grensvlak van het water en het ijs.

De ontstane gradiënten kunnen groot worden zodat veel warmte uit de oplossing over de ijslaag verwijderd moet worden. Op grond daarvan moet worden voorkomen dat dikke lagen ijs worden gevormd. Voor de proeven met 1 tot 10 liter water is dan ook een gemodificeerde toepassing van progressief vriezen gekozen, waarbij gezorgd is dat de te vormen ijslaag dun bleef.

De nu volgende theorie is opgezet voor dit proces; de consequenties ervan zijn echter ook toepasbaar op ladingsgewijze systemen. De massabalansen voor progressief vriezen hebben de volgende gedaante:

De macro massabalans:

$$C_1 = C_0/(1-g) \text{ waarin}$$

$$C_1 = \text{de concentratie in de vloeistoffase}$$

$$C_0 = \text{de beginconcentratie}$$

$$g = \text{de massafractie ijs}$$

De micro massabalans:

$$D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} + v \frac{\rho_s}{\rho_l} \frac{\delta C}{\delta x} = \frac{\delta C}{\delta t}$$

waarin

- C = de concentratie op een afstand x van het grensvlak
- v = de vriessnelheid
- $\rho_s$  = de dichtheid van de vaste fase
- $\rho_l$  = de dichtheid van de vloeistoffase
- t = de tijd
- D = de diffusiecoëfficiënt van de verontreiniging

Na invullen van de randcondities en benadering als een kwasi stationnair proces geldt

$$C/C_1 = e^{-v'x/D} / \int e^{-v' \delta/D}$$

$$, v' = \left(\frac{\rho_s}{\rho_l}\right)v$$

waarbij  $\delta$  is de dikte van de laminaire laag langs het ijsfront, waarover de temperatuur- en stofgradiënten liggen.

$\delta$  is uit metingen met water-ijs systemen experimenteel vastgesteld op 0,014 cm voor roeren en voor 10-40 g/l NaCl in oplossing.

Alleen vrije convectie langs het grensvlak geeft  $\delta = 0,02$  cm. De vriespuntsdaling tengevolge van deze concentraties wordt gegeven door

$$T_f = T_0 - mC$$

waarin

$T_f$  = de vriestemperatuur bij een concentratie C

$T_0$  = het vriespunt van het zuivere oplosmiddel

m = de vriespuntsdaling per eenheid van concentratie

Op het grensvlak geldt dan

$$\left. \frac{dT_f}{dx} \right|_{x=0} = \frac{mC_1}{D} v' e^{v'\delta/D}$$

Teneinde geen toestand van onderkoelen te creëren, de z.g. constitutionele onderkoeling welke leidt tot geforceerd invriezen, dient er een temperatuurgradiënt G opgelegd te worden, welke de zojuist genoemde

$$\left. \frac{dT_f}{dx} \right|_{x=0} \text{ te boven moet gaan}$$

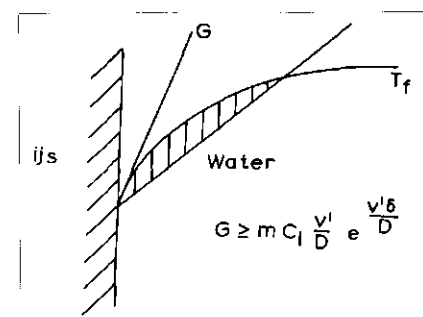
De eis is dus dat  $G > \frac{mC_1}{D} v' e^{v'\delta/D}$

(zie afb. 1).

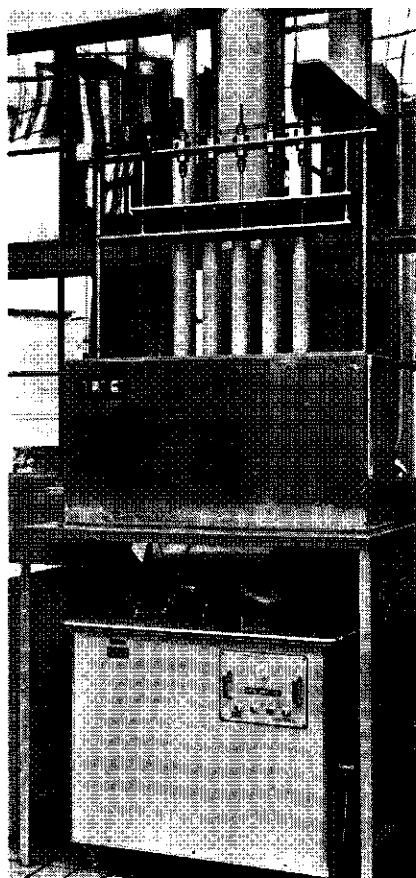
Uit deze formule kan worden afgeleid, dat de volgende eisen aan progressief vriezen gesteld moeten worden:

- een grote G, hetgeen betekent diep koelen en/of water verwarmen
- een kleine v, dus langzaam vriezen
- een kleine  $\delta$  of wel goed roeren
- een grote D
- een kleine  $C_1$ , welke evenwel voor een bepaald water niet geregeld kunnen worden.

Afb. 1



\*) Ir. Meijers voert dit spuurwerk uit onder leiding van prof. dr. ir. P. M. Heertjes op het Laboratorium voor Chemische Technologie van de TH Delft in KIWA-verband.



Afb. 2 - Uitvriesapparaat voor hoeveelheden van 1 liter.

De warmtestroom door de ijslaag per oppervlakte eenheid luidt als volgt:

$$\varphi_w'' = \alpha_{ijs} \frac{dT}{dx} \Big|_{ijs} = \rho_s v \Delta H + \alpha_w G$$

waarin

$\varphi_w''$  = warmtestroom per oppervlakte eenheid

$\alpha_{ijs}$  = geleidingscoëfficiënt in ijs

$\alpha_w$  = geleidingscoëfficiënt in water

$\Delta H$  = vrieswarmte

De totaal afgevoerde warmte door het ijs is de vrieswarmte vermeerderd met de toegevoerde warmte uit de waterfase. Deze laatste hoeveelheid warmte blijkt de vrieswarmte bij hoge concentraties vele malen te overtreffen. Er ontstaan steeds variërende condities bij de voortgang van het progressieve vriezen. De temperatuur aan het grensvlak zakt tengevolge van de vriespuntsdaling, zodat bij constante temperatuur van het koelmiddel de gradient over de ijsfase kleiner wordt en minder warmte afgevoerd kan worden. De concentratie in de waterfase stijgt, zodat  $G$  steiler behoort te worden. Voorts wordt de warmteoverdracht van buiten naar de zakkende cylinder steeds kleiner door het kleinere uitwisselende oppervlak.

Kortom, tijdens de voortgang van het proces wordt de kans op goed ijs in alle opzichten slechter. Dit heeft tot gevolg, dat feitelijk tijdens het proces de tem-

peratuur van het koelmiddel en van het water aangepast moet worden om dezelfde vriesnelheid te handhaven en de vereiste  $G$  in stand te houden.

Daar dit op praktische bezwaren stuit, is het duidelijk dat aan de hand van proeven onder bepaalde condities uitgezocht moet worden, wanneer optimaal gevoren wordt.

### Experimenteel gedeelte

Uit de theorie is naar voren gekomen, dat het van belang is over zo dun mogelijke ijslagen te vriezen, hetgeen het beste verwezenlijkt wordt bij het progressieve vriezen. Dit proces is dan ook uitgebreid bestudeerd, hetgeen geleid heeft tot de bouw van een prototype voor uitvriesproeven van 1 liter water (zie afb. 2). De daaraan voorafgaande experimenten zijn verricht in een cylinder van 5,5 cm diameter en 60 cm lengte, welke 1 liter water kon bevatten en in een annulus, welke 10 liter water kon bevatten. De roering geschiedde bij de 1 liter proeven door een vlinderroerder; bij de annulus, een dubbelwandige cylinder, door trilroering welke overgebracht is op een ring met conische gaatjes.

De volgende grootheden werden bestudeerd: de roersnelheid en de soort roerder, de temperatuur van het water ( $T_w$ ) en van het koelmiddel ( $T_k$ ), de concentratie van de opgeloste stof ( $C$ ), de soort opgeloste stof en de zaksnelheid, welke laatste grootheid ongeveer gelijk is aan de vriesnelheid (zie tabel I).

TABEL I - Onderzochte grootheden

Soort roerder:	vlinderroerder, trilroerder
Roersnelheid:	0; 500; 1000 en 1500 toeren/minuut
$T_w$	: 2; 4; 8° C
$T_k$	: -10; -17; -25; -30° C
$C_{NaCl}$	: 0,5; 5; 10 en 30 g/l
Zaksnelheid:	15; 27; 42; 90 en 158 mm/uur
Stoffen:	NaCl, NaOH, NaAc, CaSO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Saccharose, Rhodamine B, fenol en acetofenon

Het rendement van het vriezen kan gedefinieerd worden als

$$E_1 = 100 (1 - g) C_1 / C_0$$

waarbij

$E_1$  = het rendement van de waterfase

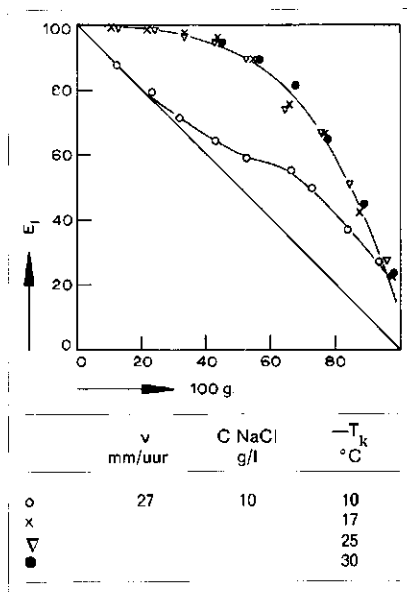
$g$  = de fractie ijs

$C_1$  = de concentratie in de waterfase

$C_0$  = de beginconcentratie in de waterfase

Grafisch kan dan uitgezet worden hoe dit rendement verloopt met de fractie gevormd ijs. Dit is in de afb. 3 t/m 6 gedaan voor een aantal proeven.

Bij de modelproeven zijn verschillende organische stoffen in concentraties van 1 tot 100 mg/l, tesamen met NaCl oplossingen in concentraties van 0,5 tot



Afb. 3 - De invloed van de temperatuur van het koelmiddel.

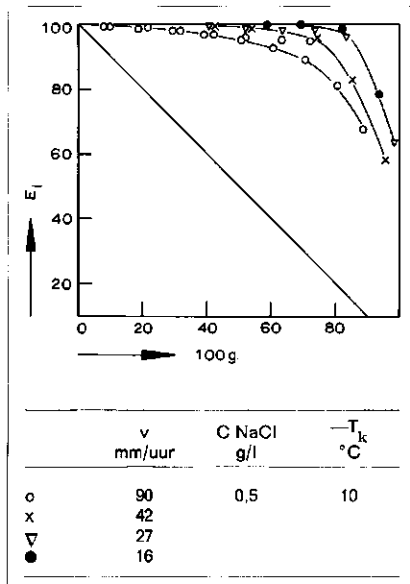
20 mg/l onder verschillende condities ingevoren. Hierbij bleek dat de mate van invriezen volledig bepaald werd door de overheersende concentratie van het zout.

Om deze reden werden de meeste experimenten uitgevoerd met NaCl oplossingen, waaraan 2 mg/l Rhodamine B werd toegevoegd. Daar er relatief evenveel NaCl als Rhodamine B in vroom, hetgeen bij een aantal proeven werd aangetoond, werden bij de meeste proeven alleen de Rhodamine B concentraties bepaald, hetwelk langs spectrofotometrische weg geschiedde.

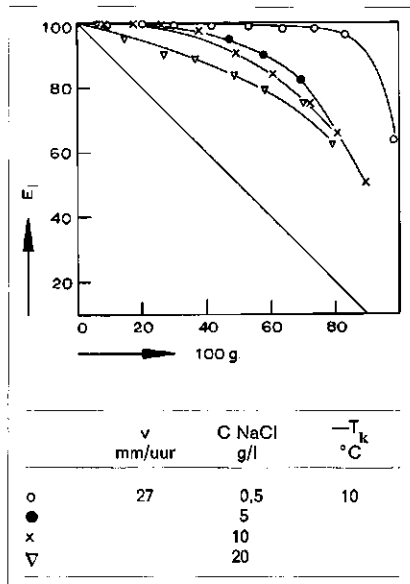
### Conclusies

De 1 liter model proeven volgens het principe van het progressief vriezen leiden tot de volgende conclusies:

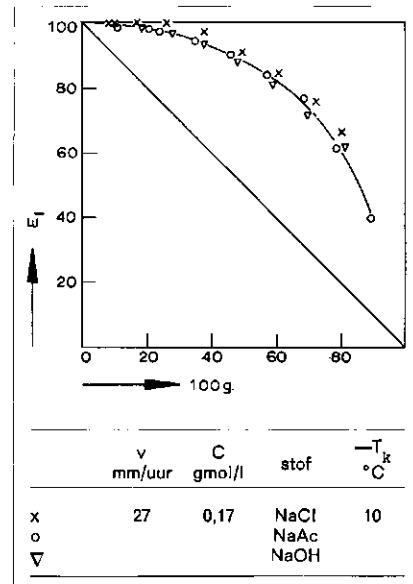
1. Roeren vlak boven het ijsvlak is van groot belang. De te kiezen soort roerder kan voor elk proces verschillen; hier blijkt een bepaald soort vlinderroerder te voldoen. Een variatie in het toerental blijkt van minder invloed te zijn.
2. Een watertemperatuur van 2° C blijkt de beste resultaten te geven. Hogere temperaturen leiden tot putvorming met invriezen als gevolg. Door de keuze van het proces daalt de watertemperatuur met de voortgang van het percentage ijs.
3. Bij proeven met 0,5 g/l zout blijkt een koelmiddeltemperatuur van -10 tot -17° C voldoende te zijn. Bij concentraties van 5 g/l en hoger verdient evenwel een temperatuur van -17 tot -30° C de voorkeur (afb. 3).
4. Een lagere zaksnelheid en dus een langere vriesstijd geeft altijd beter ijs. Als economisch optimum kan overnacht vriezen gekozen worden (27 mm/u) (afb. 4).



Afb. 4 - De invloed van de zaksnelheid of vriessnelheid.



Afb. 5 - De invloed van de concentratie.



Afb. 6 - Het uitvriezen van verschillende zouten.

5. Hogere concentraties geven slechter ijs (afb. 5).

6. Er vindt niet-selectief invriezen plaats. Toegevoegde zouten in gelijke molaire concentraties blijken gelijk in te vriezen. De totale concentratie van de aanwezige stoffen is bepalend voor het rendement van het uitvriesproces (afb. 6).

Aan de hand van de onderzochte variabelen kan gesteld worden, dat uitvriezen met een goed rendement van 1 liter rivier- of drinkwater mogelijk is onder de volgende condities:

- vriessnelheid: 27 mm/u
- temperatuur van het water: 2°
- temperatuur van het koelmiddel: -10 tot -17°
- concentreren met een factor 10

Tot welk percentage ijs uitgevroren kan worden zonder invriezen hangt af van de uitvoering van het uitvriesapparaat. Het uitvriezen van 10 liter water in een annulus is eveneens mogelijk gebleken, waarbij het echter moeilijker is de factor 10 van concentreren te halen. Er zal veel aandacht besteed moeten worden aan een effectieve roering, doch een verlies door invriezen zal altijd een evenredig verlies betekenen, daar er niet selectief ingevroren wordt.

De toepassing van de 1 liter experimenten kan gezocht worden in het eenvoudige concentreren van watermonsters, waarmee in de waterfase een organische koolstofbepaling of een COD bepaling met een goed rendement uitgevoerd kan worden. Het uitvriezen van 10 liter water kan een voorstadium zijn voor de isolatie en kwalitatieve analyse van organische stoffen in water. Hierbij zou het echter gewenst zijn van grotere hoeveelheden water uit te gaan.

**Literatuur**

1. Shapiro, J., Science 133, 2063 (1961).
2. Himes, R. C., Ind. Eng. Chem. 51, 1345 (1959).
3. Zief, M. en Wilcox, W. R., Fractional Solidification 1967.