

## ХОЛОДИЛЬНА ТЕХНІКА ТА ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЇ

### Динамічні аспекти опріснення морської води шляхом виморожування

**Р. І. Рамазанов**

Одеський національний технологічний університет, вул. Канатна, 112, Одеса, 65039, Україна

✉ e-mail: ruslan22820@ukr.net

Дана концепція виникла після проведеного у роботі огляду і порівняльного аналізу переваг та недоліків значної кількості методів опріснення, які застосовуються у наш час. Зроблено висновок про те, що багато з них споживають значні електричні потужності, які необхідні під час здійснення стандартної дистиляції, тобто чергування кипіння та конденсації морської води. Такі процеси мають порівняно низький ККД та характеризуються в цілому негативним впливом на навколишнє середовище. Удосконалення методів опріснення виморожуванням необхідно з низки причин. Сама ідея чергування затвердіння і плавлення води не потребує, в принципі, обов'язкової кристалізації морської води у структуру льоду перед його наступними фазовими перетвореннями у більш слабкий (*weak brine*) у порівнянні з вихідним розсолем (*brine*). Можливою являється стратегія економії електроенергії на першому із вказаних етапів шляхом отримання аморфних форм, які складаються з великої кількості умовних фрагментів – градин. Вони структурно і внутрішньо менш пов'язані зсередини та між собою. Тому їх плавлення досягається при менших затратах енергії, хоча і потребує повторення декількох, а не одного, як прийнято, циклічних перетворень. Більш ефективно розділення продукту такого циклу бажано здійснювати при невеликих відхиленнях від атмосферних умов з метою мінімізації впливу на навколишнє середовище. У роботі встановлено, що саме перераховані характеристики можливої оптимізації опріснення методом виморожування спостерігаються у природі без будь-якої участі людини. Розчин великої кількості солей поводить, в цілому, при циклічній зміні температури доби, сезонної температури, зниження і підвищення зовнішнього та гідростатичного тиску, як від'ємний бінарний азеотроп. Він характеризується максимумом температури кипіння при дуже малих тисках, а також самоорганізацією процесу безперервного очищення на кожній стадії опріснення.

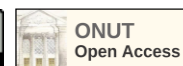
**Ключові слова:** Опріснення; Електричні потужності; Дистиляція; Кипіння; Конденсація; Морська вода; ККД; Виморожування; Затвердіння; Плавлення; Кристалізація.

doi: <https://doi.org/10.15673/ret.v60i2.2996>

© The Author(s) 2024. This article is an open access publication

This work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY)

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



#### 1. Вступ

Вода з її відомою структурою кожного з агрегатних станів: 1) твердого тіла (кристалічного або аморфного) – льоду або шаруватої склоподібної структури окремих градин; 2) рідини з можливою наявністю домішок, включно з неорганічною сіллю NaCl; 3) водяної пари, яка утворюється над цими фазами в процесі сублімації – природних опадах та в процесі конденсації, – є однією з най-

більш вивчених експериментально і теоретично сполук. Вона належить до числа високоефективних розчинників і рідко зустрічається в чистому вигляді. Водночас, поряд з атмосферним повітрям, її наявність необхідна для появи і розвитку біологічних форм життя. Саме існування прісної води з порівняно невеликою кількістю, допустимих для організму людини, тварин, рослин, домішок зумовило еволюцію і різноманіття органічного життя. Навпаки, їхній надлишок у морській

воді, наприклад, або навпаки повна відсутність у дистильованій воді слід вважати несприятливими чинниками. Таким чином опріснення солоної води океанів і морів до допустимо прийняттого рівня розчинності в ній численних, необхідних для органічного життя, солей, є засобом регулювання наявного природного запасу прісної води.

Оскільки більшу частину цієї регуляторної функції Природа успішно виконує без втручання людини, дослідження природного механізму опріснення в умовах атмосферного та нижчих тисків повітряних шарів існування водяної пари та її вологості видається необхідним етапом. Роль третього (на додаток до сублімації та випаровування) виду фазових перетворень у щільній конденсованій матриці, до якого відносяться динамічні необоротні процеси [1-4] плавлення-замерзання, склоутворення-релаксації, кристалізації-аморфізації стає, багато в чому, визначальною. Відома і багаторазово інтерпретована в термостатичному розгляді [7-10] аномалія чистої води, спостережувана в порівняно вузькому температурному інтервалі:  $(T_i^{H_2O} \approx T_m, T_{max}^{H_2O}) = 273,16...277,13$  К потребує додаткового висвітлення, що, на наш погляд, враховує контекст вивчення механізму природного опріснення. Стимулюючим фактором, тут, є зворотний порядок характеристичних температур солоної води-SW (ця абревіатура акумулює далі взаємно-доповнюючі терміни Salt water, Seawater and Standard seawater with practical salinity  $S \approx 35$  г/л [5]):  $(T_m^{SW}, T_{max}^{SW}) = 271,24...269,63$  К. Подібність цього тренду у важкій воді  $D_2O$  ( $M^{D_2O} = 20$  г/моль) [6]:  $(T_i^{D_2O} \approx T_m, T_{max}^{D_2O}) = 276,97...284,34$  К до спостережуваного тренду в легкій воді ( $M^{H_2O} = 18$  г/моль) також відрізняється від характеристик SW, незважаючи на регулярність зміни стандартних густин рідини при  $T = 298,15$  К та тисків пари при  $T = 293,15$  К у цьому ряді (частина 2):  $H_2O \rightarrow SW \rightarrow D_2O$ .

Запропонована в частинах 3,4 гіпотетична модель limited negative azeotropy of native freezing desalination LNA/NFD повністю узгоджена за деяких припущень з низкою високоточних вимірювань, покладених в основу стандартного термічного рівняння стану для SW [5] та його розширення [7-10] за допомогою фундаментального рівняння при побудові поверхонь функції Гельмгольца для  $H_2O$  [8] та функції Гіббса для SW [9,10]. Робота є частиною дослідницької програми про вплив динамічних чинників [11,12] на вдоско-

налення в Частині 5 наявних методів FD.

## 2. Експериментальні передумови та термодинамічні обмеження для динамічної інтерпретації проєкції $H_2O/SW$ в околиці потрійної точки

Природний механізм опріснення морської води працює таким чином, що природні опади у вигляді дощу, снігу, граду випадають над поверхнею океану або моря з тим самим, низьким рівнем солоності  $S$ , що й над поверхнею озер, прісних водойм і річок. Іншою універсальною ознакою цієї тенденції є довгострокове опріснення великих об'ємів льоду, що існує на полюсах землі та в умовах високогір'я. Відомо також, що однорічна крига, яка утворилася в середніх широтах, унаслідок стійкого сезонного підвищення температури морської води, нижчої за температуру її замерзання, характеризується солоністю  $S \approx 5...6$  г/л, тоді як багаторічна крига (зокрема айсбергів) є пріснішою –  $S \approx 1,5...2$  г/л. Багаторазовий щодобовий вплив на їхнє опріснення конкуруючих процесів танення поверхні менш щільного льоду та його затвердіння призводить до незворотної сепарації більш солоних і щільніших фрагментів рідкого розплаву, що називається розсоллом. Його стікання в нижні шари важчої морської води, підвищує середню солоність до рівня  $S \approx 35...42$  г/л.

Подальше підвищення солоності до дуже великих величин при підвищенні гідростатичного тиску на великих океанських глибинах [5] не належить до завдань цієї роботи. У ній не обговорюються також від'ємні тиски метастабільного розширення кривої плавлення і гранично невідмінні від кривої сублімації в масштабах малюнка (найчастіше важко-вимірювані) значення тиску  $P_v(T < T_i)$  для метастабільного розширення кривої паротворення в  $P,T$ -проєкції  $H_2O$ . Цю проєкцію фазової термостатичної діаграми представлено на рис.1 на основі прецизійних експериментальних даних роботи [9]. Вони були використані в дещо перетвореній формі тільки для метастабільного добре-виразного продовження кривої сублімації  $P_{sb}^{H_2O}(T < T_i)$

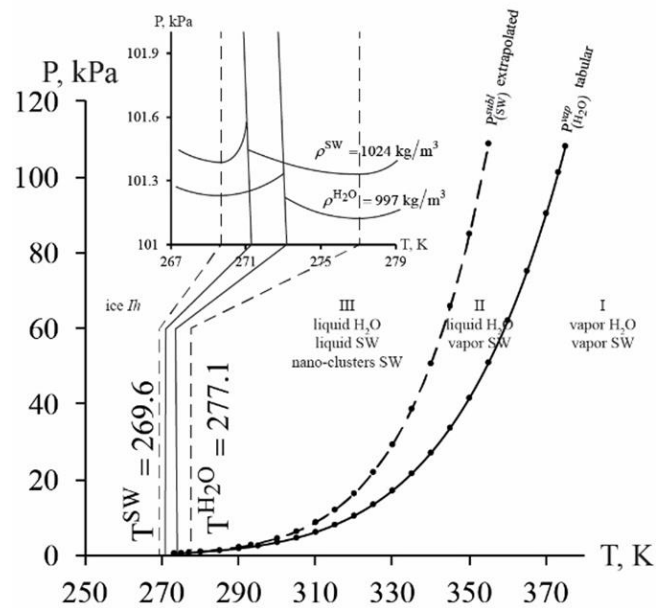
$$P_{sb}^{H_2O} = 0.611e^{6141.18 \frac{T-T_i}{T_i}} \quad (1)$$

Тут інтервал заданих температур відповідає приблизно розглянутому в роботі вузькому діапазону тисків (0,1...101325 кПа) і порівняно широко-

му діапазону температур (240...373,15 К), що включають переохолоджену рідину.

Власне, основним об'єктом аналізу в частині 2 є мала аномальна температурна околиця  $\Delta T \approx 7,5$  К кривої плавлення  $P_m(T < T_t)$ , що обмежена двома вертикалями – ізотермами для прісної та морської води. Їх прийнято позначати аббревіатурою TMD [3,5,7-10], що відповідає на кожній ізобарі з діапазону від тиску потрійної точки до атмосферного, точкам максимуму густини. Допускаючи реальні щодобові відхилення зовнішнього тиску від базового (атмосферного) значення, можна схематично зобразити на рис. 1 фрагменти двох стабільних ізохор, що монотонно спадають під час охолодження, розташованих праворуч від  $T_{\max}^{H_2O}$ , і двох метастабільних монотонно спадаючих під час нагрівання ізохор переохолодженої морської води зліва від  $T_{\max}^{SW}$ . Чисельні дані, взяті з [3,5,8], наведені в табл. 1, щоб показати, що параболічна форма аномальної ізохори торкається в чистій речовині ( $H_2O$  або SW) у точці TMD мінімуму по тиску відповідної ізохори. Вона істотно спотворюється за рахунок динамічної трансформації фаз у проміжній області –  $\Delta_a T = T_{\max}^{H_2O} - T_{\max}^{SW}$ . Цю відому в [1,3] аномалію  $H_2O$  ми розглядаємо не окремо для двох «чистих» станів дистильованої та морської

води, а в їхній динамічній сукупності на атмосферній ізобарі.



**Рисунок 1** – Кількісні дані [8,9,18], використані для екстраполяції кривої сублімації льоду у область вище температури трійної точки та кривої пароутворення води у область нижчу за температуру потрійної точки (лінії невідрізненні у масштабах рисунку). Ізохори стабільних фаз показано схематично. Негативний нахил перебільшено для наочності.

**Таблиця 1** – Порівняння  $H_2O$  та  $(H_2O + NaCl)$  – standard 3,5% (SW) з важкою  $D_2O$  водою

Параметр, розмірність	$H_2O$	SW ( $H_2O + NaCl$ )	$D_2O$
Молярна маса, г/моль	18	19,4	20
Температура плавлення $T_m$ , К	273,15	271,24	276,96
Потрійна точка $T_t$ , К	273,16		276,97
$T^{\max}(\rho^{\max})$ , К (TMD)	277,13	269,63	284,34
Температура нормального кипіння $T_b$ , К	373,15	353,53	374,57
$\rho$ (298,15 К), $kg/m^3$	997,05	1024,12	1104,5
$P_v$ (293,15 К), кПа	2,337	2,31	1,9997
Поверхневий натяг $\gamma_l$ (298,15 К), мН/м	71,97	72,74	71,93
В'язкість $\eta_l$ (298,15 К), $N \cdot s \cdot m^{-2}$	8,904	9,02	10,95
Стисливість $\beta_T$ (298,15 К), $TPa^{-1}$	447,0		459,5
Швидкість звуку (при $T_m = 273,15$ К), м/с	1450	1407	
$C_{pl}$ (298,15 К), Дж/кгК	4,182	3,898	4,218
$C_{vl}$ (298,15 К), Дж/кгК	4,138		4,185
Пористість льоду $\varepsilon = 0...6$ %, $\rho_m$		922...867	
Солоність льоду при 2...6 г/кг		922...928	

Добре вивчена (рис.2) S-подібна форма ізохор нормальної рідини в  $P, T$ -проекції [14] повинна зберігатися в таких речовинах, як аргон, наприклад, під час переходу через передбачувану точку

фазового переходу першого роду (плавлення) зі стабільної в метастабільну область [18] для Леннард-Джонсівських систем. Такий перехід здійснюється в термостатиці або нескінченно повільно

вздовж ізотерми, або навпаки, нескінченно-швидко (миттєво) вздовж ізоентропи. Для однорідних рівноважних фаз існує точка спінодалі, в якій порушується стійкість метастабільної фази, і середовище перетворюється на суміш фрагментів двох (твердої та рідкої) рівноважних фаз у точках бінодалі. Умовою цієї лінії є рівність хімічних потенціалів у точці переходу. Ця рівність збігається тільки для чистої речовини з умовою рівності питомих, віднесених до одиниці, повної маси фази однорідного середовища, функцій Гіббса.

Обмеження і неадекватність подібних термодинамічно адитивних визначень поблизу точок динамічної трансформації фаз очевидні. Тут вона може переходити, залежно від швидкості процесу, не обов'язково в метастабільний, а, наприклад, у стійко неоднорідний стан тимчасового існування із зародками нової фази. Така можливість розглядається в теоріях гомогенної (однорідної) і гетерогенної нуклеації [15-18]. Базову інформацію про властивості фаз речовини в кінетично модифікованому підході, що використовує концентрацію числа частинок до опису еволюції системи багатьох однакових частинок, також забезпечують з урахуванням внеску поверхневої енергії рівноважні термодинамічні потенціали Гіббса або Гельмгольца.

Простіший, якісно успішніший (незважаючи на низку кількісних неточностей) і фізично обґрунтований підхід до опису чистих речовин і сумішей у області фазових переходів був запропонований Ван-дер-Ваальсом. Підхід було розвинуто потім у прогностичній моделі бінарних Ван-дер-Ваальсівських сумішей. На жаль, якісне передбачення для них наявності позитивної, негативної та гетеро-азеотропії за допомогою розрахунково-теоретичної Ван-дер-Ваальсівської моделі, як і раніше, обмежене концепцією рівноважних переходів. Такий підхід не виключає впливу описаних вище недоліків теорії середнього поля і єдиного для всіх фаз термодинамічного тиску або об'єму, а також фундаментального рівняння стану, в якому змінна складу фаз стає додатковою змінною. Перевага Ван-дер-Ваальсівської моделі в практичних розрахунках полягає в можливості формально розглядати суміш заданого складу як квазі-чистий флюїд. Це поняття об'єднує його конденсовану (рідку) фазу і невпорядковану за структурою газоподібну фазу. Часто передбачувана за низьких температур тотожність газової та парової фаз [4] є типовим обмеженням термоста-

тики, яке малоприслатне для дослідження динамічних фазових перетворень.

Аномалію чистої речовини, подібної до води в її стабільній рідинній фазі за температури, більшої за температуру плавлення за атмосферного тиску, найзручніше обговорювати в проекції  $T, \nu$ - (або  $T, \rho$ -) – двох незалежних змінних для питомого потенціалу Гельмгольца або тиску, відповідно. Відомим наслідком є:

- 1) Збіг ізотерми з ізоентропою для точок TMD;
- 2) Дотик ізохор, що природно перетинають  $T^{\max}(\rho)$  лінію під прямим кутом у цій проекції, з кожною з ізобар, у розглянутому нами діапазоні тисків (від тиску потрійної точки до атмосферного)

Ця особливість відображена тільки якісно на рис.1 і детально обговорюється для морської води в наступній частині роботи.

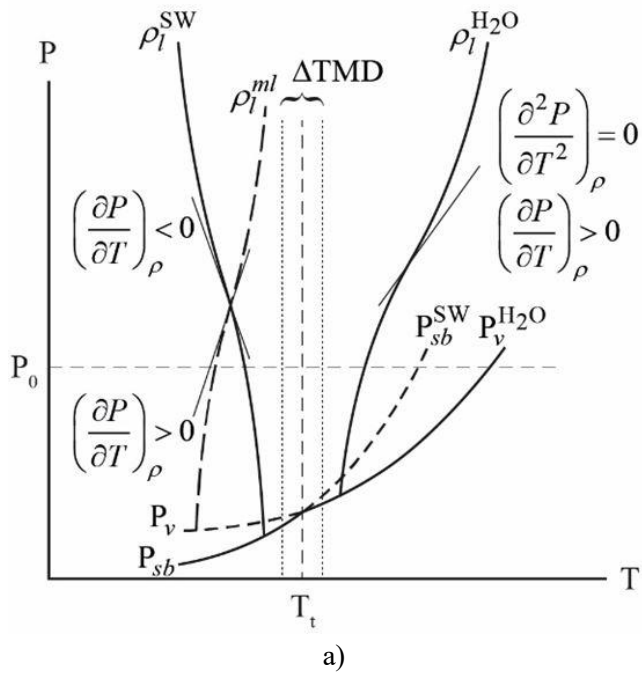
### 3. Гіпотетична модель обмеженої негативної азеотропії (LNA/NFD) у природному опрісненні морської води методом виморожування

На Рис.2а представлено в якісній формі передбачувану нами зміну  $S$ -подібної форми регулярних ізохор води, що спостерігаються в розглянутій ділянці температур, більших за температуру досягнення максимальної густини водою. Вона гіпотетично відбувається під час переходу в область температур менших за температуру досягнення максимальної густини морською водою.

Для порівняння на рис. 2а в низькотемпературній частині, часто ототожнюваній [1,3,4] з метастабільною ділянкою, відсутня термостатична спінодаль, і штрихова лінія зображує подібну до регулярної (Частина 2) метастабільну  $S$ -подібну ізохору. Її дзеркальне відображення із загальною для наочності точкою перегину, де дорівнює нулю друга похідна тиску по температурі за постійної густини, але змінюється нахил першої похідної на від'ємний, показано суцільною лінією. Термодинамічна однофазна тотожність передбачає за  $\gamma_p < 0$  одночасну локальну зміну знака  $\alpha_p < 0$ .

$$\gamma_p \equiv \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho = - \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P / \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \equiv \frac{\alpha_p}{\beta_T}$$

Це відомо, оскільки ізотермічна стисливість або скрізь позитивна на ізотермі  $\beta_T > 0$ , або нефізично нескінченна в точках класичної спінодалі, де ізобара торкається ізотерми в  $P, \rho$ -проекції.



**Рисунок 2** – Схематична трансформація регулярної  $S$  – подібної форми ізохор, що зберігається у області метастабільної рідини (штрихова лінія з «нормальним» нахилом похідної) та змінюється на протилежне у області перетворення на кригу

Усередині класичної бінодалі, ізобара та ізотерма збігаються ( $\beta_T, \alpha_P \rightarrow \infty$ ) але метастабільність відсутня. Обговорення термостатичної аномалії TMD кривої (у масштабах рис. 1,2 вона не відрізняється від вертикалі), представлено в [3] в термінах термодинамічної тотожності паралельно для звичайної і важкої води  $D_2O$ .

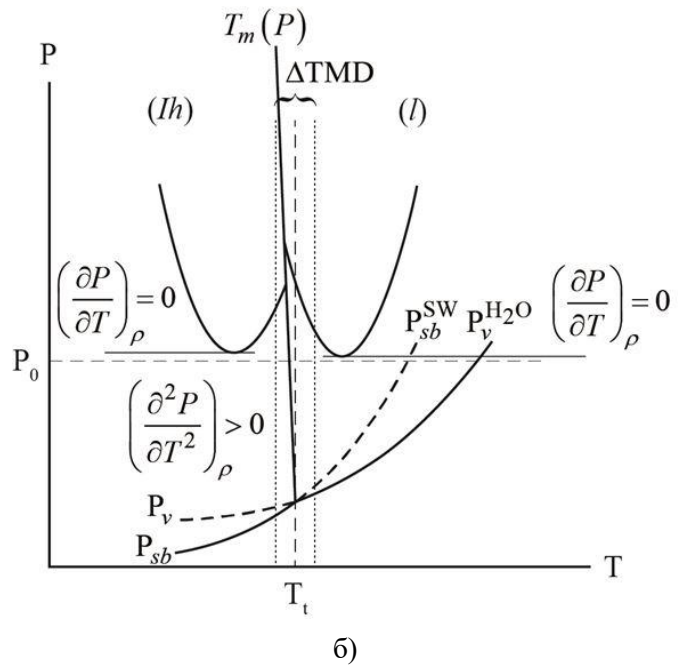
$$\left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial P}\right)_T$$

У ній ліва частина апроксимована рівністю, що враховує  $\alpha_P = 0$ .

$$\left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T}\right)_P^{TMD} = \left(\frac{1}{v} \frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P^{TMD} / \left(\frac{dP}{dT}\right)^{TMD}$$

Його знаменник, однак, обертається на нескінченність на вертикальній  $T^{\max}(p)$  – лінії для масштабів рис.1,2.

Важливо підкреслити, що термостатична аргументація типу [3], яка містить треті змішані похідні потенціалу Гіббса, не потрібна, як показано на рис. 2б, при описі ізобаричного процесу в аномальній морській і звичайній воді. Водночас вона не суперечить емпіричній, але термодинамічно-узгодженій і високоточній апроксимації функції хімічного потенціалу в роботі [9], як для чистої води [8], так і слабкого сольового розчину солоні води в області існування гексагонального



**Рисунок 2** – Суперпозиція областей аномальної поведінки уявно-чистої рідини «морська вода» (SW) та реально-чистої води, що запропоновано у роботі для моделювання циклічного процесу розплавлення-твердіння при атмосферному тиску

льоду. Нижче нуля градусів Цельсія [18]. Практично нерозріненне експериментально (Частина 2) положення лінії сублімації та розширення в цю ділянку (не показане на рис. 1,2) лінії пароутворення, є загальною властивістю (див. табл. 1 [9]) також обох аналогічних ліній для морської води.

Саме подібна гранична близькість двох  $P_{1,2}(T)$ -залежностей пароутворення у звичайній бінарній суміші, що спостерігається за  $T > T_{t1,2}$  для обох компонентів у стабільній рідкій фазі, відповідає зазвичай наявності точки їхнього перетину, званої точкою Банкрофта. У роботі [14] проілюстровано (рис. 3а) приклад дуже малого відхилення від закону Рауля для двох подібних ізометричних гептанів: 2,4 – диметил пентан, та 2,2,3 – триметил бутан. Рис. 3а,б, у якому враховано масштаби, показує, що експериментальна точка Банкрофта та обмежена від'ємна азеотропія (LNA), спостерігається в інтервалі від 328,15 до 353,15 К.

Цікаво зазначити, що розв'язок екстрапольованого в область морської води рівняння сублімації (1) для атмосферного тиску, дає дуже близьке значення  $T_b^{SW} = 353,15$  К тоді як  $T_b^{H_2O} = 373,15$  К. Ефективна молекулярна маса морської води, оцінена в табл.1, також наближено порівнянна з молярною масою чистої води і дещо ближча до молярної маси важкої води  $D_2O$ . У суміші легкої та

важкої води точка Банкрофта розташована [6] доволі високо ( $T_B \approx 493 \text{ K}$ ,  $P_B \approx 2,32 \text{ МПа}$ ) і в ній за більших температур тиск пари легкої води стає стійкішим, а її пара менш летучою, порівняно з більшим тиском більш летучої пари важкої води.

У сукупності наведені відомі факти теорії важкої води доречно доповнити двома важливими спостереженнями з [6], щоб підкреслити докорінну відмінність поняття морської води, яке ми запроваджуємо, як квазі-чистого важкого компонента бінарної системи, від формально подібної суміші ізотопів. Перше зі спостережень називається емпіричним тепловим компенсаційним ефектом, оскільки TMD-інтервал (табл.1)  $T^{\max}(\text{D}_2\text{O}) - T^{\max}(\text{H}_2\text{O}) \approx 6,5 \text{ K} > 0$ . Воно інтерпретується [6] як ознака сильніших, ніж водневий зв'язок, дейтері-

євих зв'язків між молекулами. Друге спостереження полягає у великій (іноді до 30%) відмінності розчинності неорганічних солей, включно з NaCl, у легкій воді, де вона завжди більша, ніж у важкій. Тенденція до сепарації компонентів, яка визначається ізотопним ефектом [6], знижується зі зростанням температури і, що менш розчинна сіль, то сильніший ізотопний ефект.

У запропонованій гіпотетичній моделі квазі-бінарної суміші TMD – ефект:  $T^{\max}(\text{SW}) - T^{\max}(\text{H}_2\text{O}) = 6,5 \text{ K} < 0$  має зворотний знак. Тут сепарації компонентів (тобто опрісненню) сприяє зниження температури. Розчинність солі більша в морській воді, ніж у легшій прісній воді. Іонні зв'язки солі NaCl можливо посилюються в чистішій прісній воді.

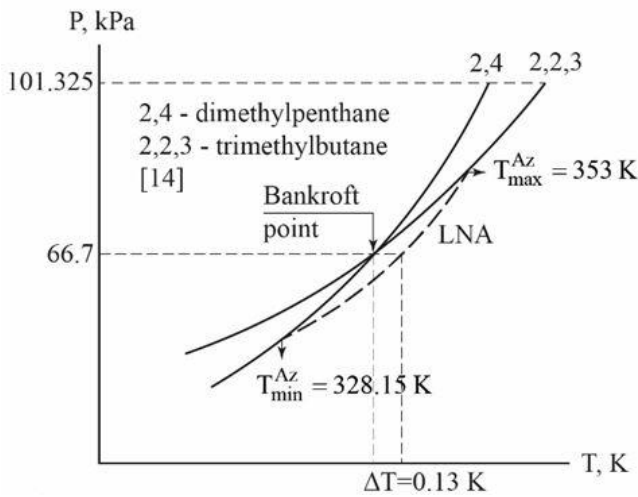


Рисунок 3а – Кількісна схема LNA – обмеженої негативної азеотропії [14]

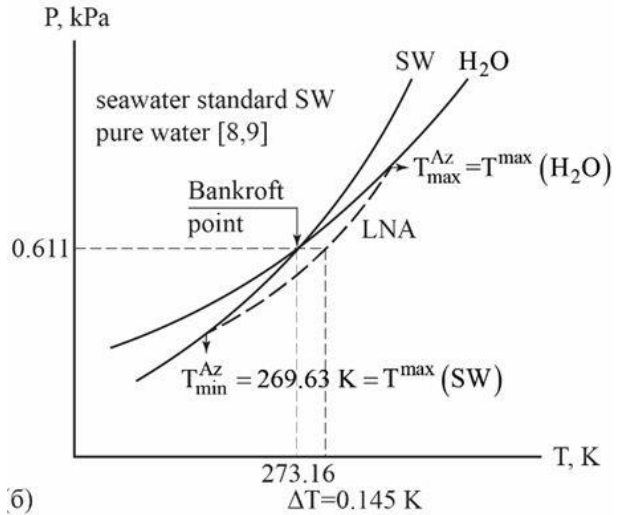


Рисунок 3б – Запропонована у даній роботі схема LNA з трійною точкою на температурі 273,16 K, що еквівалентна точці Банкрофта згідно з [8,9]

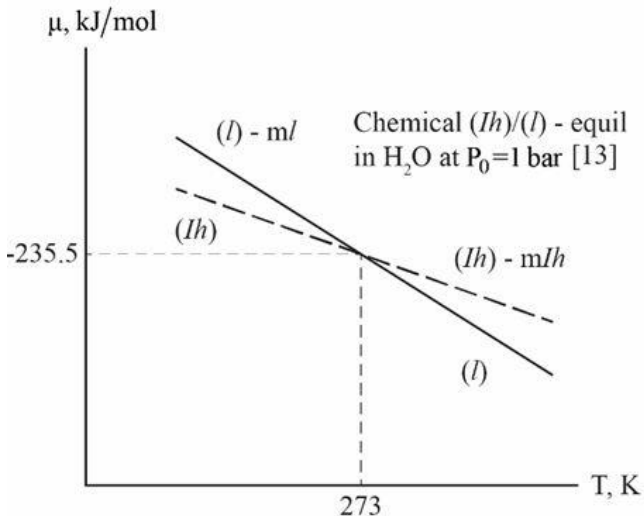


Рисунок 3в – Точка розплавлення  $\text{H}_2\text{O}$  у площині  $\mu, T$  при атмосферному тиску [13]

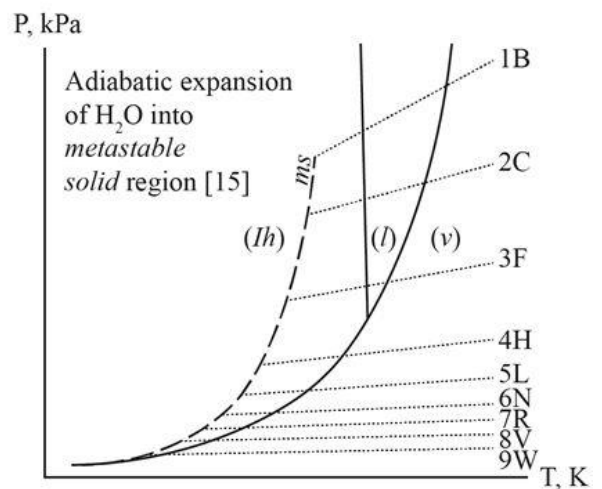


Рисунок 3г – Адіабати гомогенної нуклеації води, подовжені у область сублимації [15]

Проведений аналіз і аргументи, що ведуть до гіпотетичної LNA/NFD моделі цієї роботи, роблять порівняння її динамічних аспектів на рис. 3б з термостатичними аспектами (рис. 3в,г) важливим і практично інформативним (див. част. 4). Схема Рис.2а,б, принципова для розуміння відмінності форм  $P, T$ -діаграми для звичайної (типу аргону) і аномальної (типу води) речовини. Решта рисунків засновані на надійних експериментальних даних.

Це дає змогу встановити кількісно, на підставі тільки даних із табл.1 LNA-лінію (показану штрихами на рис. 3б) без проведення складних і важкорезалізованих дослідів із визначення негативної азеотропії [14,21]:

$$P_{LNA}^{SW/H_2O} = 0.8232e^{\frac{5902.7}{T} - \frac{277.13}{T}} \quad (2)$$

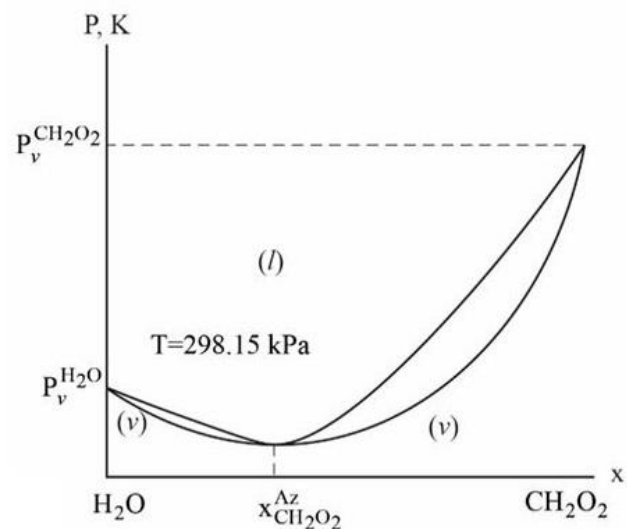
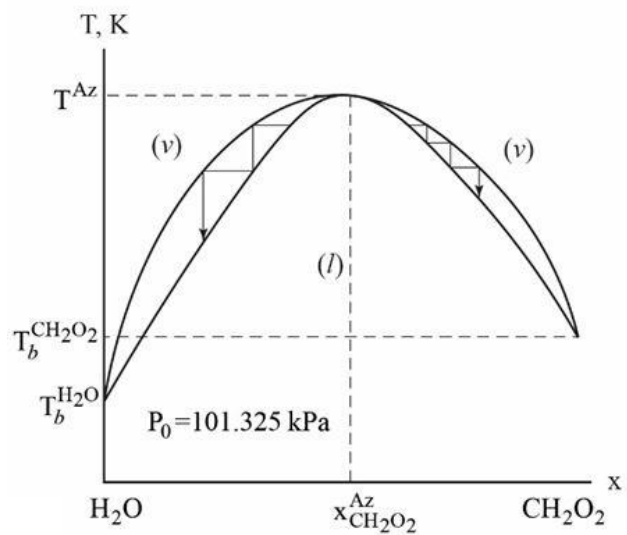
Її похідна в нижній TMD точці  $T^{\max}$  (SW) стає меншою за похідну рівн. 1 [9] для лінії сублімації на 3,88%:

$$\frac{dP_{LNA}}{dT} = \frac{P_{LNA}(T)5902.7}{T^2} \quad (3)$$

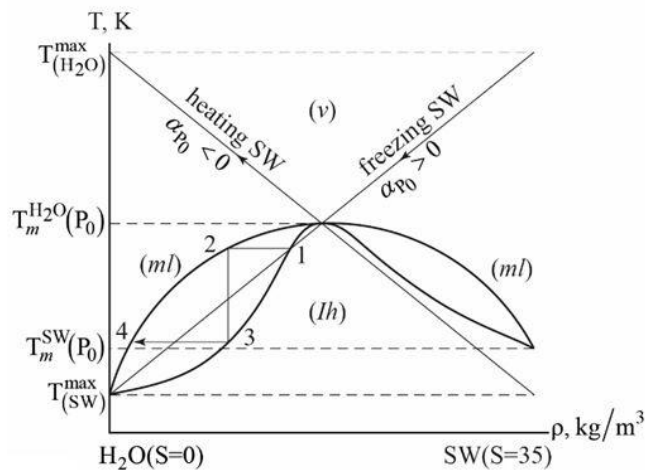
Це вказує на енергетичну перевагу меншої витрати теплоти вздовж LNA - лінії.

Наведена в таблицях нормальна при атмосферному тиску теплота плавлення прісної води [8]:  $\Delta_m h = 5,94$  кДж/моль, тоді як теплота сублімації  $\Delta_{sb} h = 51,09$  кДж/моль набагато перевищує її. Різницю цих вимірюваних у досліді теплот, виражену в питомих величинах автори [8] визначають як  $\Delta_v h(T_i) = 2504$  кДж/кг. Близьку до неї, але взятую за нормальної температури кипіння води суму  $\Delta_m h(T_b) + \Delta_v h(T_b)$  наводять у літературі як основний аргумент для використання методів виморожування під час опріснення [11,12]. При атмосферному тиску для чистої води з [8] впливає, що теплота пароутворення в точці нормального кипіння дорівнює 2256 кДж/кг. Формальне додавання до неї теплоти нормального плавлення 330 кДж/кг дає  $2586$  кДж/кг  $\geq \Delta_{sb} h - \Delta_m h = 2504$  кДж/кг.

У феноменологічних теоріях кластеризації в рідкій фазі використовується поняття теплоти кластеризації. Іноді теплоту плавлення при низьких температурах і тисках пропонується апроксимувати за допомогою концепції ідеально-газової пари як різницю двох великих теплот: випаровування і кластеризації. Згідно з оцінками, наведені вище, така екстраполяція виглядає непереконливим методом оцінки теплоти кластеризації.



**Рисунок 4а** – Проекції для негативної азеотропії у суміші метанової кислоти та води на площини  $T, x$  та  $P, x$  – відповідно. Стрілками вказано напрямок процесу охолодження від температури точки Банкрофта у різні сторони по вісі складу при циклічності пароутворення – конденсації.



**Рисунок 4б** – Циклічність розплавлення – затвердіння для LNA

У цьому контексті запропонована LNA-лінія та її похідна у верхній TMD точці дають можливість порівняння з оцінками екстрапольованих значень:  $P_{sb}(T^{\max}) \geq P_{LNA}(T^{\max})$  і  $dP_{sb}^{ext}/dT$ . Тиск на екстрапольованій лінії сублімації, де природно припустити виникнення в парі кластерів, мало відрізняється від табличного тиску чистої води  $0,8432 \text{ кПа} \geq 0,8232 \text{ кПа}$  [8]. Однак енергетичні витрати на кластеризацію тут більші:  $\Delta_{sb}h^{extr} = R(6290,4 - 5902,7) = 3,223 \text{ кДж/моль}$ . У верхньому TMD сегменті LNA-лінія більш стійка, ніж екстраполяція кривої сублімації. Теплота кластеризації  $\Delta_{c}h(T_i) = 179 \text{ кДж/кг}$ , що виділилася, за модулем більша, ніж поглинута теплота –  $110 \text{ кДж/кг}$ , необхідна для плавлення в нижньому TMD сегменті. Стає очевидною незворотність циклічного процесу плавлення-затвердіння. Чудово, що саме подібні оцінки теплоти плавлення льоду, але в ширшому інтервалі значень наводяться на основі експериментальних даних для морської води [5,10]. Таким чином LNA-модель адекватно описує експеримент.

#### 4. Обговорення результатів і висновки

Необхідність розвитку базових теоретичних моделей, покладених в основу енергоефективних технологій, включно з методами опріснення води, усвідомлюється багатьма авторами [3]. Широкий спектр наявних рішень повинен тестуватися шляхом зіставлення з базовими моделями природних процесів. Останні завжди динамічні за своєю суттю і процес, що проходить під час опріснення, не може розглядатися як рівноважний і термодинамічно-зворотний. Сказане не тільки не знижує ролі класичної теорії рівноважних переходів, а й змушує з особливою увагою ставитися до її неминучих припущень у пошуку шляхів подолання обмежень термостатики.

Проблеми азеотропії в рідких сумішах при високих тисках характерні численними зауваженнями, що пророкують напрямки можливих динамічних узагальнень. Одне з них стверджує, що пряма дистиляція тільки в суміші, що утворює негативний азеотроп, призводить поступово до утворення розсолу-осаду і його сепарації. Складність системи морська-прісна вода як фізичного об'єкта полягає не тільки в TMD-аномаліях обох компонентів. Принципова можливість обговорення сильно розведеного розчину кухонної солі у воді висуває на перший план задачу взаємної розчинності

[14,19], яка в першому випадку є повною, а в другому – обмеженою. Зроблений нами вибір на користь повної розчинності виключає наявність негетероазеотропа, а позитивного азеотропа (з максимумом тиску пари і мінімумом температури кипіння в точці азеотропа). Порівняння на Рис.2а і 2б підтверджує обрану інтерпретацію, засновану на прецизійних даних [8,9]. Водночас, зіставлення масштабів тиску і температур (для реального азеотропа вони в 100 і в 10 разів відповідно більші) демонструє специфічність негативної азеотропії в ділянці потрібної точки, для передбачуваного нами природного очищення льоду в інтервалі TMD-аномалій.

Термостатика допускає обрив аналітичного розкладання в ряд Тейлора в околі точки рівноважного переходу після лінійного або квадратичного внеску. Для рівноваги пар-рідина, допущення рівності нулю атмосферного тиску вважається прийнятним вибором для рідинної гілки [5,7-10] та її екстрапольованого метастабільного продовження. Наявність TMD пропонується інтерпретувати [3] за допомогою додаткового внеску третього порядку (див. початок Частини 3), що не усуває недоліків тенденції до нескінченності ізотермічної стисливості в точці бінодалі. Водночас спеціальна установка і метод дослідження гомогенної нуклеації крапель води в середовищі газу-носія, що генерує тиск, дають змогу (див. Рис. 3г) адіабатично (без теплообміну з навколишнім середовищем) досягти області їхнього затвердіння.

У роботі запропоновано кількісно-адекватну та фізично узгоджену схему природного опріснення морської води методом циклічних змін температури в TMD-інтервалі суміші морська-прісна вода. Її подальше масштабування в лабораторних умовах виглядає перспективним.

#### Література

1. **O. Mishima, H.E. Stanley.** The relationship between liquid, supercooled and glassy water // *Nature*. – 1998. – Vol. 396. – P. 329-335. doi: <https://doi.org/10.1038/24540>.
2. **S. Torquato.** Hard knock for thermodynamics // *Nature*. – 2000. – Vol. 405. – P. 521-523. doi: <https://doi.org/10.1038/35014711>.
3. **P.G. Debenedetti.** Supercooled and glassy water // *Journal of Physics Condensed Matter*. 2003. – Vol. 15. – P. R1669-R1726. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/45/R01>.

4. **L.E. Reiche.** A modern course in Statistical Physics book, 2nd Ed. – New York: John Wiley & Sons Inc. – 1998. – 840 p.
5. **J. Safarov, F. Millero, R. Feistel, A. Heintz, F. Hassel.** Thermodynamic properties of standard seawater: extensions to high temperatures and pressures // Ocean Science. – 2009. – Vol. 5. – P. 235-246. doi: <https://doi.org/10.5194/os-5-235-2009>.
6. **G. Jancso.** Isotope Effects, Isotope Separation and Isotope Fractionation // Radiochemistry & Nuclear Chemistry book. V.1. – 2010. – P. 110-156.
7. **R. Feistel.** Numerical implementation and oceanographic application of the thermodynamic potentials of liquid water, water vapour, ice, seawater and humid air // Journal of Physical Oceanography. – 2003. – Vol. 33. – Is. 5. – P. 945-963. doi: [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(2003\)033<0945:PEACOV>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(2003)033<0945:PEACOV>2.0.CO;2)
8. **W. Wagner, Pruss A.A.** The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2002. – Vol. 31. – P. 387-535 doi: <https://doi.org/10.1063/1.1461829>.
9. **R. Feistel, W. Wagner.** A new equation of state for H<sub>2</sub>O ice ih // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2006. – Vol. 35. – P. 1021-1047. doi: <https://doi.org/10.1063/1.2183324>.
10. **R. Feistel.** A Gibbs function for seawater thermodynamics for -6 to 80 °C and salinity up to 120 gkg<sup>-1</sup> // Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. – 2008. – Vol. 55. – P. 1639-1671. doi: <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2008.07.004>.
11. **О.Б. Васи́лів, Є.А. Коваленко, О.С. Тітлов, С.В. Іщенко.** Патент України UA105299C2.
12. **О.Б. Васи́лів, Р.І. Рамазанов.** Опріснення морської води шляхом виморожування // Стан досягнення і перспективи холодильної техніки і технології. – ОНТУ, 2024. – С. 31-32.
13. **G. Job, F. Hermann.** Chemical potential — a quantity in search of recognition // European Journal of Physics. – 2006. – Vol. 27. – P. 353-371. doi: <https://doi.org/10.1088/0143-0807/27/2/018>.
14. **J.S. Rowlinson, F.L. Swinton.** Liquid and liquid mixtures. – London: Butterworths, 1959. – 75 p. doi: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19590630833>
15. **Y. Viisanen, R. Strey, H. Reiss.** Homogeneous nucleation rates for water // The Journal of Chemical Physics. – 1993. – Vol. 99. – P. 4680-4692 doi: <https://doi.org/10.1063/1.466066>.
16. **K. Lu, Y. Li.** Homogeneous Nucleation Catastrophe as a Kinetic Stability Limit for Superheated Crystal // Physical Review Letters. – 1998. – Vol. 80. – P. 4474-4477. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.4474>.
17. **S.-N. Luo, T. J. Ahrens, T. Gagin, A. Strachan, W. A. Goddard, D. C. Swift.** Maximum superheating and undercooling: Systematics, molecular dynamics simulations, and dynamic experiments // Physical Review B. – 2003. – Vol. 68. – P. 134206. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.134206>.
18. **Дж. В. П. Шмельцер, Г. Ропке.** Теорія нуклеації та її застосування. – Дубна, ОИПР, 2011.
19. **P.H. van Koynenburg, R.L. Scott.** Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1980. – Vol. 298. – P. 494-540. doi: <https://doi.org/10.1098/rsta.1980.0266>.
20. **M. Gomez-Nieto, G. Thodos.** Generalized vapor pressure behavior of substances between their triple points and critical points // AIChE Journal. – 1977. – Vol. 23. – P. 904-913. doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690230618>.
21. **W.M. Haynes.** CRC Handbook of chemistry and physics, 93rd ed. DVD version 2013. NIST.

Отримана в редакції 11.04.2024, прийнята до друку 03.06.2024

## Dynamic aspects of seawater desalination by freezing

**Ruslan Ramazanov**

Odesa National University of Technology, 112 Kanatnaya Str., Odessa, 65039, Ukraine

✉ e-mail: [ruslan22820@ukr.net](mailto:ruslan22820@ukr.net)

*This concept arose from a review and comparative analysis of the advantages and disadvantages of a large number of desalination methods currently in use. It was concluded that many of them consume significant electrical power, which is required for standard distillation, i.e., alternating boiling and*

condensation of liquid seawater. Such processes have relatively low efficiency and are characterized by a generally negative impact on the environment. Improving desalination methods by freezing is necessary for a number of reasons. The very idea of alternating solidification and melting of water does not require, in principle, the mandatory crystallization of seawater into the structure of ice before its subsequent phase transformation into weaker brine compared to the original brine. It is possible to save energy at the first of these stages by obtaining amorphous forms consisting of a large number of conditional fragments - hailstones. They are structurally less connected internally and externally. Therefore, their melting is achieved with less energy consumption, although it requires the repetition of several cyclic transformations. More efficient separation of the product of such a cycle is desirable at low deviations from atmospheric conditions in order to minimize environmental impact. The paper establishes that these characteristics of possible optimization of desalination by freezing are observed in nature without any human intervention. A solution of a large amount of salts behaves, in general, as a negative binary azeotrope with cyclical changes in daytime temperature, seasonal temperature, decrease and increase in external and hydrostatic pressure. It is characterized by a maximum boiling point at very low pressures, as well as self-organization of the continuous purification process at each stage of desalination

**Keywords:** Desalination; Electrical power; Distillation; Boiling; Condensation; Seawater; Efficiency; Freezing; Solidification; Melting; Crystallization

## References

1. **Mishima, O., Stanley, H.E.** (1998) The relationship between liquid, supercooled and glassy water. *Nature*, 396, 329-335.
2. **Torquato, S.** (2000) Hard knock for thermodynamics. *Nature*, 405, 521-523.
3. **Debenedetti, P.G.** (2003) Supercooled and glassy water. *Journal of Physics Condensed Matter*, 15, R1669-R1726.
4. **Reiche, L.E.** (1998) A modern course in Statistical Physics book, 2nd Ed. *New York: John Wiley & Sons Inc.*, 840.
5. **Safarov, J., Millero, F., Feistel, R., Heintz, A., Hassel, F.** (2009) Thermodynamic properties of standard seawater: extensions to high temperatures and pressures. *Ocean Science*, 5, 235-246.
6. **Jancso, G.** (2010) Isotope Effects, Isotope Separation and Isotope Fractionation. *Radiochemistry & Nuclear Chemistry book. V.1*, 110-156.
7. **Feistel, R.** (2003) Numerical implementation and oceanographic application of the thermodynamic potentials of liquid water, water vapour, ice, seawater and humid air. *Journal of Physical Oceanography*, 33, 5, 945-963.
8. **Wagner, W., Pruss, A.A.** (2002) The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31, 387-535.
9. **Feistel, R., Wagner, W.** (2006) A new equation of state for H<sub>2</sub>O ice Ih. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35, 1021-1047.
10. **Feistel, R.** (2008) A Gibbs function for seawater thermodynamics for -6 to 80 °C and salinity up to 120 gkg<sup>-1</sup>. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55, 1639-1671.
11. **Vasyliv, O.B., Kovalenko, E.A., Titlov, O.S., Ishchenko, S.V.** Patent of Ukraine UA105299C2.
12. **Vasyliv, O.B., Ramazanov, R.I.** (2024) Desalination of sea water by freezing. State of achievements and prospects of refrigeration equipment and technology. *ONTU*, 31-32.
13. **Job, G., Hermann, F.** (2006) Chemical potential — a quantity in search of recognition. *European Journal of Physics*, 27, 353-371.
14. **Rowlinson, J.S., Swinton, F.L.** (1959) Liquid and liquid mixtures. *London: Butterworths*, 75.
15. **Viisanen, Y., Strey, R., Reiss, H.** (1993) Homogeneous nucleation rates for water. *The Journal of Chemical Physics*, 99, 4680-4692.
16. **Lu, K., Li, Y.** (1998) Homogeneous Nucleation Catastrophe as a Kinetic Stability Limit for Superheated Crystal. *Physical Review Letters*, 80, 4474-4477.
17. **Luo, S.-N., Ahrens, T. J., Gagin, T., Strachan, A., Goddard, W. A., Swift, D. C.** Maximum superheating and undercooling: Systematics, molecular dynamics simulations, and dynamic experiments. *Physical Review B*, 68, 134206.
18. **Schmelzer, J. V. P., Ropke, G.** (2011) Nucleation Theory and Its Applications. *Dubna, OINR*.
19. **van Koynenburg, P.H., Scott, R.L.** (1980) Critical lines and phase equilibria in binary van der

Waals mixtures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 298, 494-540.

20. **Gomez-Nieto, M., Thodos, G.** (1977) Generalized vapor pressure behavior of substances between their triple points and critical points. *AIChE Journal*,

23, 904-913.

21. **Haynes, W.M.** (2013) CRC Handbook of chemistry and physics, 93rd ed. DVD version 2013. NIST.

---

Received 11 April 2024

Approved 03 June 2024

Available in Internet 30 June 2024