

Автореферат
С 50

ОДЕССКИЙ ИНСТИТУТ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕХНИКИ И ЭНЕРГЕТИКИ

На правах рукописи

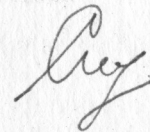
СМИРНОВ Леонард Федорович

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГАЗОГИДРАТНЫХ ТРАНСФОРМАТОРОВ

Специальность 05.04.03 - Машины и аппараты холодильной и
криогенной техники и систем кон-
диционирования

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени доктора
технических наук



xv 1001

ИНСТИТУТ ХОЛОДА
ОНАХТ
БІБЛІОТЕКА

Одесса-1993

Работа выполнена в Одесском институте низкотемпературной техники
и энергетики

Официальные оппоненты:

- доктор технических наук, профессор, академик Академии
Наук технологической кибернетики Украины Кавец Г.Е.
- доктор химических наук, профессор, академик Украинской
экологической АН и Академии инженерных наук Украины
Цыгало А.Л.
- доктор технических наук, профессор, академик Академии
Естественных Наук России Мандрык В.Ф.

Ведущая организация - Физико-технический институт АН Украины,
г.Донецк.

Защита состоится " 21 " 12 1993 г. в 11 часов
на заседании специализированного совета Д.068.87.01 при Одесском
институте низкотемпературной техники и энергетики по адресу:

270100, г.Одесса, ул.Петра Великого, 1/3,

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан " 19 " 11 1993 г.

Ученый секретарь специализированного
совета

Р.К.Никульшин

Одесса, ротапринт СИИТЭ. Подписано к печати 16.11.93
75 л.л. Тираж 150. Заказ 1620-93

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Газовые гидраты - клатратные соединения включения "гостевых" молекул неполярных или малополярных веществ в "хозяинскую" льдоподобную структуру воды - образуют большинство газов и их смесей, например, холодильные агенты R-11, 12, 22, 12B1, 134 а и другие, а также $Cl_2, CO_2, H_2S, O_2, N_2, CH_4, CH_4 + C_2H_6, N_2 + CH_4$ и многие другие.

Свойства газовых гидратов, перевод воды и гидратообразователей в гидраты и вывод их из гидратного состояния создает интересные, иногда уникальные возможности осуществить ряд клатротехнологических процессов (опреснение, разделение и очистка водных растворов, концентрирование тяжелой воды, компрессия газов, разделение газообразных и жидких смесей и др.) с большей эффективностью по сравнению с промышленными технологиями.

Приведём некоторые примеры. Минерализованными стоками содовых заводов Лисичанска и Славянска ($12\% CaCl_2 + 6\% NaCl$), образованы рукотворные мёртвые водоёмы. Трудно согласиться опреснить эти рассолы с помощью энергорасточительной дистилляции. Разделять их на чистую воду и соль покомпонентно с помощью газогидратов дешевле (в 10 раз меньше требуется энергии, в 2-3 раза меньше удельные приведенные затраты). Аналогичные задачи восстановления и защиты окружающей среды стоят перед калийным заводом в г.Стебнике (42 %-ный рассол, химпредприятиями г.Саки и многими другими). Реализация энергосберегающей газогидратной технологии позволит существенно уменьшить либо ликвидировать отстойники - рассолокранилища химических предприятий, вернуть в окружающую среду очищенную опреснённую воду, а выделенные соли - утилизировать. Привлекательны энергосберегающие газогидратные технологии, использующие низкопотенциальное тепло - для опреснения и очистки минерализованных вод, термокомпрессии газов, их разделения (например, шахтного воздуха от метана с утилизацией последнего - такая проблема актуальна в Донбассе), производства холода, выработки работ и при комбинировании этих процессов. Важно найти общие принципы анализа и использования этих технологий.

В России открыты большие подземные и подводные газогидратные залежи твёрдого метана и природного газа. Запасы газа в этих залежах по утверждению Черского Н.В. "по самым скромным оценкам в сотни раз превышают запасы углей, нефти и газа во всех разведанных на сегодняшний день месторождениях". Возникает задача добычи этого газа, его переработки и транспортировки (в том числе и на Украину). На Украине актуальна задача использования подводных газогидратных залежей в Черном море, запасы которых оцениваются в 60-75 трлн.м³ природного газа в

газогидратном состоянии. Хотя газовые гидраты открыты еще в прошлом веке, использование их пока незначительно. Перспективным становится новое научное направление - разработка новых технологических процессов с использованием газовых гидратов. Актуальна проблема создания основ теории газогидратных трансформаторов (ГТ), их экспериментальное обоснование, обобщение и термодинамический анализ новых энерго-сберегающих и безотходных газогидратных технологий.

Цель работы: Разработка термодинамических основ применения газовых гидратов в различных кладотехнологических процессах.

Научная новизна. 1. Впервые предложены и разработаны принципиально новые теплонасосные и теплоиспользующие циклы и схемы кристаллогидратных опреснителей и разделителей (КО и КОР) (например, циклы - регенеративный, холодопроизводящие, теплоиспользующие, использующие разность температур морской воды, предельного разделения соленого раствора, комбинированные - для выработки пресной воды, солей, холода, работы, очистки воздуха). Циклы систематизированы на основе способов компенсации опреснения и отвода теплоты гидратообразования.

2. Впервые разработан причинный метод термодинамического анализа, основанный на учете причин необратимых потерь, их ранжирования по подчиненности и их взаимовлияния, показано его применение для случая КОР.

3. На основе экспериментальных исследований систем R-I2 - вода, тяжелая вода и растворы NaCl определены термодинамические свойства гидрата R-I2 (фазовая диаграмма P-T, параметры особых точек, уравнения газогидратных превращений, теплоты фазовых переходов при образовании газового гидрата R-I2 и солевого гидрата NaCl·2H₂O, состав гидрата).

4. На основе экспериментальных исследований кинетики гидратообразования R-I2 в условиях установившегося режима в проточных кристаллизаторах смешения и вытеснения выведены кинетические уравнения гидратообразования II-го и III-го порядков при контактном кипении агента, объяснены основные закономерности этого процесса.

5. Определены основные особенности процесса сепарации и промывки газогидратов от рассола, объяснены причины эксплуатационных трудностей и условия стабильной работы СПК.

6. Впервые разработаны теоретические основы газогидратной термокомпрессии, предложены новые безмашинные термокомпрессоры, получены уравнения для их расчета и анализа.

7. Предложены новые способы получения холода, аккумуляирования тепла, холода и массы, использования газовых гидратов в теплословом цикле, выполнен анализ основных закономерностей этих процессов и даны примеры конструктивных их оформлений.

8. Впервые экспериментально определены условия минимального и

максимального концентрирования тяжелых изотопов водорода в составе газового гидрата; установлена закономерность изменения содержания дейтерия в твердом растворе газового гидрата по высоте отборной ректификационной колонны; предложены схемы концентраторов тяжелой воды.

9. Впервые предложен и обоснован новый принцип транспортировки природного газа в виде опрессованных и охлажденных гидратных блоков (не в металлических контейнерах - как было предложено ранее другими авторами), перемещаемых с частичным газостатическим взвешиванием в трубопроводе; выведено уравнение для расчета гидравлических потерь при дискретном движении гидратных блоков; предложены конструктивные решения начальной, промежуточных и конечной станций газогидратного газопровода и разработаны методики их расчета, что позволило сопоставить технико-экономические показатели гидратного метода транспортировки с известными способами.

10. Впервые предложены новые процессы: 10.1. Гидратообразование при параметрах газогидратной эвтектики, позволяющее выделение наряду с газогидратами и соевых гидратов; 10.2. Сепарация кристаллов соли от рассола и агента и вывода их из КОР в сепараторе солей в непрерывном режиме; 10.3. Плавление гидратов при температуре ниже температуры их образования; 10.4. Совокупность процессов газогидратного газопровода.

Новые технологии защищены 67 авторскими свидетельствами и патентами.

Практическая ценность работы состоит в предложении и разработке основ принципиально новых энерго-сберегающих безотходных технологий, оценке их возможностей, установлении основных зависимостей процессов и разработке методик их расчетов, определении оптимальных режимов их проведения и конструктивных решений их осуществления, что позволяет целенаправленно вести проектирование подобных систем и ускорить их внедрение. Материалы работы переданы и используются в ИИХ (г. Санкт-Петербург), ГИАП и Ассоциации "АГРОХИМ" (г. Москва), "ВНИИСЕРА" (г. Львов), ГОСНИИКарбамидпроект (г. Дзержинск), Институте проблем нефти и газа РАН и в филиале Всемирной лаборатории по газовым гидратам (г. Москва), НИО "Консервпромкомплекс" (г. Одесса). Акты по внедрению приведены в Приложении диссертации.

Автор защищает: 1. Научные положения:

1. Скорость образования газогидратов определяется кинетической областью и обобщается кинетическими уравнениями II-го и III-го порядков.

2. Кладотеплоэнергетические процессы с использованием газовых гидратов (опреснение, концентрирование и разделение водных минерализованных растворов, безмашинная термокомпрессия газов, производство

холода, транспортировка природного газа и другие) имеют высокую эксергетическую эффективность, узкий температурный интервал теплонасосных и теплоиспользующих циклов, благоприятны с точки зрения экономии работ для использования тепла пониженного потенциала и перспективны для комбинирования.

3. Выполнение условий максимального обогащения воды дейтерием при последовательном многократном образовании и плавлении газогидратов определяет в опреснительном ГТ высокую эксергетическую эффективность газогидратного способа получения тяжелой воды.

4. Способ транспортировки природного газа в виде опрессованных газогидратных блоков имеет принципиальные преимущества по сравнению с известными способами (более высокие пропускательность и энергетическая эффективность, меньшие удельные капитальные затраты, возможность комбинирования), значимость которых позволяет обосновать его для развертывания опытных работ. Эффективный путь снижения гидравлических потерь газогидратного газопровода - движение составов, состоящих из полых гидратных блоков.

5. Обобщение ГТ определяется подобными функциональными элементами, процессами и закономерностями в которых единообразны. Совмещение ГТ этими элементами - эффективный путь их комбинирования. Блокирование ГТ через общие элементы - путь повышения глубины превращения обобщенного потока.

II. Научные результаты, включающие экспериментальные данные, введенные новые зависимости и совокупность физических представлений по основным процессам.

III. Предложенные новые циклы и схемы ГТ, методики их анализа и расчетов, приемы и принципиальные предложения по организации в них процессов.

Апробация работы. Результаты и положения диссертации докладывались на Всесоюзных Конференциях: "Проблемы интенсификации холодильного и технологического пищевого оборудования", 1967 г., г. Ленинград; по термодинамике (секция "Новые теплоэнергетические и холодильные схемы и циклы"), 1969 г., г. Ленинград; "Проблемы развития малых холодильных машин", 1974 г., г. Одесса; "Комплексные проблемы охраны и использования океанских вод", 1976 г., г. Владивосток; Республиканской конференции "Комплексные проблемы опреснения соленых и очистки сточных вод", 1973 г., г. Одесса; на ежегодных научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава и научных работников ОТИХП - 1980-1987 г.г.; семинаре в ИХ и ХВ АН УССР, 1977 г., г. Киев; заседании Комиссии 3 МИХ, 1968 г., г. Прага. Некоторые результаты представлены на 12-ом конгрессе ММУ (комиссия 6 В) - 1967 г., г. Мадрид; на 4-ом Международном симпозиуме "Пресная вода из моря", 1973 г., г. Гейдель-

берг.

Предложение о транспортировке газа в виде гидратов докладывалось на заседании секции химии и химической технологии ЮНЦ АН УССР, 1978 г., г. Одесса; на семинаре пневмоконтейнерного направления ВНИИШТранспрогресс, 1981 г., г. Москва; на семинаре кафедры термодинамики и тепловых двигателей МИИТ им. Губкина, 1987 г., г. Москва.

Диссертация докладывалась и обсуждалась на межкафедральном семинаре ОТИХП, 1983 г., г. Одесса; на семинаре Института Газа АН УССР, 1983 г., г. Киев; на семинаре отделов ИХ и ХВ АН УССР, 1984 г., г. Киев.

Прикладные результаты исследований докладывались на Всесоюзном научно-техническом совещании "Умягчение и опреснение морской воды и пути её использования на прикаспийских тепловых электростанциях", 1969 г., г. г. Ашхабад-Красноводск-Баку; Республиканском семинаре "Вопросы интенсификации теплообмена опреснительных установок", 1975 г., г. Киев; семинарах в ВНИОСУГОЛЬ, 1977-1979 г.г., г. Пермь; ВНИИСЕРА, 1981-1982 г.г., г. Львов; ГОСХЛОРИИПРОЕКТ, 1978 г., г. Москва; ГИИХ, 1982, 1983 г.г., г. Ленинград; Ассоциация "АГРОХИЛ" и ГИАП, 1989-1991 г.г., г. Москва; ГОСМЕТАНОЛПРОЕКТ, 1990 г., г. Северодонецк; ГОСКАРЕММИПРОЕКТ, 1990 г., г. Дзержинск.

Структура и объём диссертации. Работа включает введение, 9 глав, научные положения, результаты, выводы и состоит из 314 страниц машинописного текста, 111 рисунков, 31 таблицы, списка использованных источников. Диссертация содержит термодинамические основы применения газовых гидратов в различных классах ГТ. В приложениях к диссертации приводятся свойства известных к настоящему времени газовых гидратов, результаты анализов тяжелой воды в экспериментальных исследованиях, методики расчетов ТК, колонны концентрирования тяжелой воды, газогидратного газопровода, его технико-экономическое обоснование, а также материалы о дискуссии по газогидратному газопроводу.

Публикации. Материалы диссертации представлены в 102 статьях, авторских свидетельствах на изобретения и патентах.

I. ОБОБЩАЮЩИЕ ПРИНЦИПЫ ГАЗОГИДРАТНЫХ ТРАНСФОРМАТОРОВ

Газогидратный трансформатор (ГТ) - теплохладоэнергетическое устройство, в котором перевод воды и агента через газогидратное состояние и использование специфичных свойств газовых гидратов изменяет качество исходного обобщенного потока. Все классы ГТ состоят из одних и тех же подобных функциональных обобщенных элементов: кристаллизатора, плавителя, гидратоконвертера, преобразователя агента и системы ввода-вывода исходных веществ и продуктов. В одноименных функциональных элементах многие процессы, закономерности и даже конструктивные решения - часто во многом подобны для различных классов ГТ. Наиболее

различаются лишь гидратоконвертеры, совмещающие функции очистки или осушки кристаллов газогидратов и перемещения их из кристаллизатора в плавитель. В работе наиболее подробно исследован ГТ как опреснитель. В других ГТ основное внимание уделено гидратоконвертеру. Для ГТ справедливы принципы: 1. обобщенности всех классов ГТ; 2. совмещения различных ГТ одноименными обобщенными элементами; 3. блокирования ГТ через общие элементы. Определенный вид ГТ создаёт совокупность обобщенного трансформатора и специфичного термодинамического цикла.

2. ГАЗОГИДРАТНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОПРЕСНЕНИЯ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Свойства: 1. Структура газогидрата строится из молекул воды, а другие все компоненты водного раствора остаются в жидкой фазе.

2. Теплота образования газогидратов примерно в 7 раз меньше теплоты парообразования воды.

3. Температура образования газогидрата близка к температуре среды.

4. Образование газогидрата в насыщенном растворе кристаллизует соль.

5. Кристаллы 2-х твёрдых фаз - газовых и солевых гидратов имеют существенно различную плотность и разделены в насыщенном растворе.

2.1. Процесс. Пополнена новыми данными фазовая диаграмма P-T (рис.1) системы R-I2 - H₂O, D₂O, растворы NaCl умеренных и околоэвтектических концентраций. Определены уравнения гидратных превращений, параметры ВИТ для D₂O и газогидратной эвтектики (Э), в которой сосуществуют 5 фаз: газ и жидкость R-I2, гидраты - газовый R-I2 и H₂O и солевой NaCl·2H₂O и насыщенный раствор NaCl. Определены теплоты фазовых переходов при образовании газового гидрата R-I2 и солевого гидрата NaCl·2H₂O и состав гидрата (табл.1).

Таблица 1

Термодинамические свойства гидрата фреона I2

1. Состав газового гидрата, моли (В)/моль (А):
 вблизи ВИТ $n_1 = 16,78$
 вблизи Э $n_2 = 14,80$

2. Параметры особых точек:

	T, K	P, кПа	% солей и D ₂ O
ВИТ	285,41	455,6	~0,015 % D ₂ O 0,05 % солей
НИТ	272,72	28,47	~0,015 % D ₂ O 0,05 % солей
Э	263,18	219,665	24,80 % NaCl
С	~251,19	~7,65	23,31 % NaCl
ВИТ для D ₂ O	289,33	511,5	99,99 % D ₂ O

3. Постоянные в уравнении $\ln P = A - B/T$ для превращений:

	A	B
а. A(газ)+n ₁ B(жидкость) = Г	31,54076	7387,075
	30,486120	7168,7976 (для D ₂ O)

- б. A(газ)+Г=A(жидкость)+Г 9,39065 1065,177 (281+286 K)
- 9,42429 1074,465 (263+270 K)
- 9,38076 1062,3958 (266+296 K, D₂O)
- в. A(газ)+n₂B(лёд)=Г II,08903 1810,016 (270+273 K)
- е. A(газ)+n₃B(жидкость)=Г+ГС 35,90267 8043,03 (260+263,18 K)
- 4. Теплоты фазовых переходов, кДж/кмоль (А), вошедшего в состав газового гидрата:
- а. A(газ)+n₁B(жидкость) = Г $\Delta H = 126854,8$ (вблизи ВИТ)
- $\Delta H_{D_2O} = 115494$ (вблизи Э)
- $\Delta H_{D_2O} = 121495,69$ (ВИТ для D₂O)
- б. A(газ)+Г=A(жидкость)+Г $\Delta H^I = 18291,80$ (вблизи ВИТ)
- $\Delta H^I = 18775,2$ (Э)
- в. A(газ)+n₂B(лёд)=Г $\Delta H^II = 34656,6$ (вблизи НИТ)
- г. A(жидкость)+n₁B(жидкость)=Г $\lambda^* = 358,82$ кДж/кг (В) (вблизи ВИТ)
- A(жидкость)+n₂B(жидкость)=Г $\lambda^* = 360,87$ кДж/кг (В) (вблизи Э)
- д. A(жидкость)+n₃B(жидкость)=Г+ГС $\lambda^* = 469,09$ кДж/кг (В) (Э)
- е. A(газ)+n₃B(жидкость)=Г+ГС $\Delta H_3 = 144351$ (вблизи Э)
- 5. Теплота образования солевого гидрата NaCl·2H₂O (вблизи Э):
 $Q = 28289,3$ кДж/кмоль (А), вошедшего в состав газового гидрата,
 $233,96$ кДж/кг (А), $106,1$ кДж/кг (В), $321,73$ кДж/кг (выпавшей соли), $199,03$ кДж/кг (солевого гидрата)
- 6. Понижение температуры ВИТ для раствора NaCl:
 $T_{ВИТ с} = T_{ВИТ} - 0,62 \cdot S - 0,0105 \cdot S^2$ ($T_{ВИТ} + T_э$)

Скорость образования гидратов τ кипящим в солёном растворе R-I2 (рис.2) зависит от кинетического сопротивления при строительстве гидратной структуры и определяется кинетическими уравнениями II-го и III-го порядков:

$\tau = -\frac{dS_B}{dt} = K_{II} \cdot S_B \cdot S_A$ (1), $\tau = K_{III} \cdot S_B \cdot S_A \cdot S_K$ (2), где K_{II} , K_{III} - константы скорости II-го и III-го порядков, м³·кмоль (А)⁴·с⁻¹, м⁶·кмоль (А)⁷·с⁻¹·кмоль (В)³·с⁻¹, S_B , S_A , S_K - концентрации воды, агента и водных кластеров критических размеров (зародышей гидратных кристаллов) в солёном растворе, кмоль/м³, S_K определяется функцией распределения Больцмана.

Вид интегральных форм (1) и (2) для Кр смешения:

для уравнения II-го порядка -

$$S_{B_0} \cdot (M - N) \cdot K_{II} \cdot t = \ln \left[\frac{(1 - \frac{N}{M} \cdot \tau_{крB})^{\epsilon_B + 1}}{(1 - \tau_{крB})^{\frac{N \cdot \epsilon_B}{M} + 1}} \right], \quad (3)$$

для уравнения III-го порядка -

$$K_{III} \cdot S_{B_0}^2 \cdot t = \frac{1}{(M-N)^2} \ln \left[\frac{(1 - \frac{N}{M} \cdot \tau_{крB})^{-\epsilon_B + 1} \cdot (N \cdot \tau_{крB} \cdot M)^{-\epsilon_B + 1}}{(1 - \tau_{крB})^{\frac{N \cdot \epsilon_B}{M} + 1} \cdot \frac{2 \tau_{крB}}{1 - \tau_{крB}}} \right], \quad (4)$$

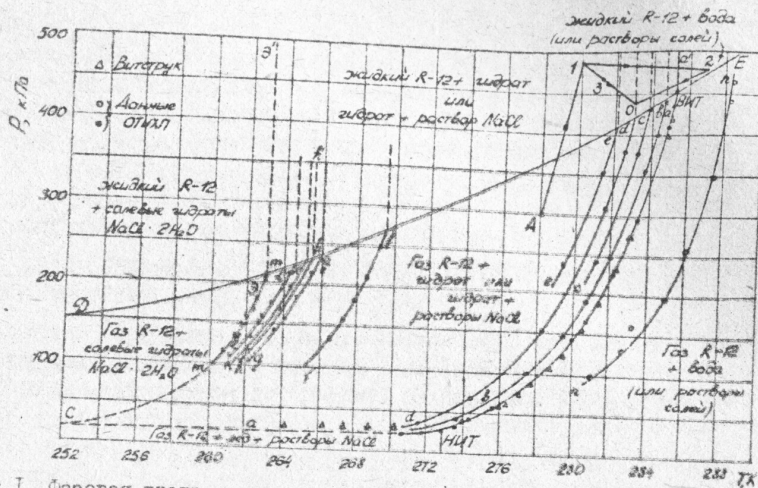


Рис.1. Фазовая диаграмма для системы R-12 - газовый гидрат - вода и растворы NaCl (66 - морская вода Одесского залива, сс-2%, бд-3,92%, ес-5,88%, ж-19,9%, зс-22,8%, и-23,1%, кк-23,0%, лб-23,75%, мнн - насыщенный раствор переменной концентрации, нн-100% D₂O). ВИТ, НИТ - верхняя и нижняя инвариантные точки, Э - газогидратная эвтектика.

где $M = \frac{S_{A0}}{S_{B0}}$, $S^* = \exp(-\frac{\alpha}{\Delta T_1^b})$, $N = \frac{1}{N_1} + \frac{\Delta H}{\lambda_A} \frac{N_2}{S_A}$ кмоль (А) / кмоль (В), η_{Kp} - коэффициент превращения воды в гидрат в Кр, ϵ_b - относительное изменение объема жидкой фазы в Кр при изменении η_{Kp} от 0 до 1, α, β - коэффициенты.

Приведен вывод интегральных форм и для Кр вытеснения. Правильность описания η уравнениями (1) и (2) подтверждается прямолинейной зависимостью левых частей (3) и (4) от t , построенной по экспериментальным данным проточных Кр смешения и вытеснения для растворов NaCl и сточной воды. K_{II} и K_{III} вычислены из (3) и (4) для Кр смешения и аналогичных уравнений для Кр вытеснения. Соблюдение одновременно (1) и (2) означает малую концентрацию водных кластеров (около 0,06 %). (2) с учетом составляющих K_{III} имеет вид:

$$\eta = A_1 \cdot A_2 \exp(-\frac{\Delta E_a}{R \cdot T_A}) \cdot S_b^2 \cdot \exp(-\frac{\alpha}{\Delta T_1^b}) \cdot S_A \quad (5)$$

$A_1 = k \cdot S_1^{\nu}$ - зависит от состава и концентрации солей S_1 , наличия затравочных кристаллов и ПАВ. $A_2 = f(\frac{N_0}{V})^{\gamma}$ - зависит от удельной мощности перемешивания, ΔE_a - энергия активации при образовании газовых гидратов. Имея отрицательную величину, она определяет увеличение η при понижении

температуры гидратообразования T_A . Здесь μ, ν, γ, δ - коэффициенты.

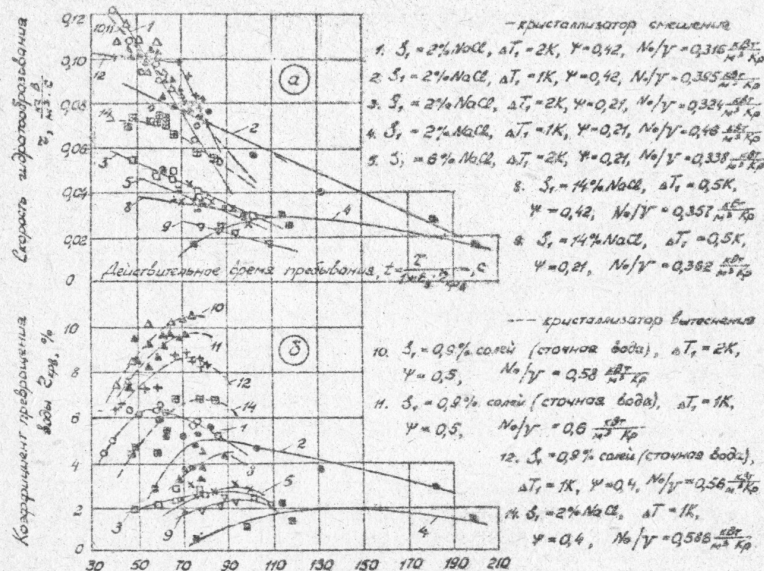


Рис.2,3. Скорость образования газогидрата R-12 (а) и степень превращения воды в гидрат (б) в кристаллизаторах смешения и вытеснения в зависимости от концентрации солевого раствора S_1 , движущей силы гидратообразования ΔT_1 , относительных расходов агента и солевого раствора перед Кр и удельной мощности перемешивания суспензии в Кр N_0/V .

Сепарация и промывка гидратов R-12 от рассола в СПК затопленного типа, работающей с противодействием (рис.4), исследована на экспериментальном КЮ непрерывного действия. Устойчивая работа СПК достигнута при предотвращении: 1. колебания давлений под слоем гидратов P_1 , над слоем P_2 и за фильтром P_3 ; 2. вредного влияния повышенного трения слой о боковые стенки фильтра и чрезмерного сопротивления скрепера; 3. образования гидратов в СПК и на фильтре; 4. кипения жидкого агента в П, образования туннелей, трещин, разрывов, "взвешивания" движущегося "поршня" гидратов. Для стабильной работы СПК необходимо поддерживать по высоте колонны "треугольный" режим - определенных параметров в точках 1, 2, 0 (рис.1), препятствующих образованию или плавлению в ней газогидратов. В этом режиме А-1 - перекачка газогидратной суспензии из Кр в СПК, 1-2 - движение в СПК гидратов, 2-0 - фильтрация навстречу слою промывочной воды, 1-3 - фильтрация рассола, 3-0 - фильтрация рассола и воды через фильтр. Точки 1 и 2 должны находиться левее не более чем на 1 К и правее не более чем на 2 К соответствующих гидратных кривых.

для рассола и пресной воды. Точка 0 должна быть правее гидратной кривой для рассола. Точки 0, 1, 2, 3 должны лежать выше кривой упругости во избежание получения "осушенного" режима.

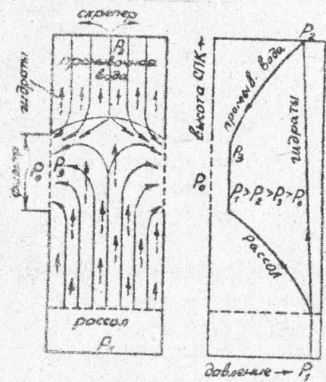
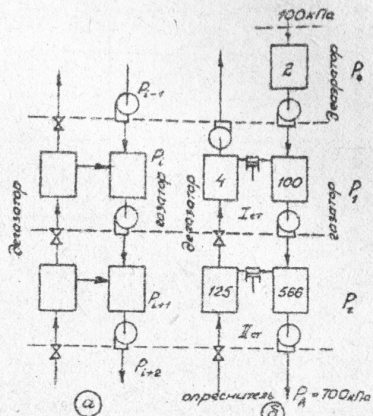


Рис. 4. Гидродинамика затопленной сепарационно-промывочной колонны непрерывного действия, работающей с противодавлением

Рис. 5. Схемы дегазации-газации а - 2 соседние дифференциальные ступени; б - 2-х ступенчатый дегазатор-газатор с поднимающими компрессорами (цифры в ступенях - давление в кПа)



Анализ совокупности потерь агента в КО вследствие неполноты возврата его из опреснённой воды и рассола в ДГ и БАУ, гидролиза и уноса с воздухом из ВЗО показал, что они не превышают 3+11 мг/кг (В). Снижение в 4-7 раз энергосатрат на дегазацию обеспечивает газация исходного раствора в газаторе Г агентом, извлеченным из ДГ. Разработаны схемы дифференциальной и ступенчатой дегазации-газации и методика их расчета. Ступенчатая схема ДГ-Г пригодна в ГГ с повышенным давлением уходящих водных потоков. Для i-той ступени (рис. 5 б) дегазации-газации (а также для всего ДГ-Г) согласно материальному балансу по агенту

$$\frac{S_1}{S_2 - S_1} \cdot \frac{\Delta P_i}{P_{исх}} = \frac{\Delta P_i^{AG}}{P_{пр}} + \frac{S_2}{S_2 - S_1} \cdot \frac{\Delta P_i^{AG}}{P_{рас}} \quad (6) \text{ полнота газации}$$

обеспечивается, если коэффициенты Генри уходящих потоков превышают коэффициент Генри входящего потока ($H_{исх} < H_{пр} < H_{рас}$). Здесь $\Delta P_i^{AG} = (P_i - P_{i-1})_r$ и $\Delta P_i^{AG} = (P_{i+1} - P_i)_{др}$. В этом случае весь дегазированный агент поглощается в Г. Для КО практически целесообразны 2+3 ступени. В этих ступенях $P_i^{DG} < P_i^G$ и необходимо подкачка газа из дегазирующих ступеней в газифицирующие (рис. 5 б). Поглощательная способность Г увеличивается, а его "верхнее" давление снижается при гидратообразовании агента в последней ступени Г.

Экспериментально отработаны процессы разделения осаждением жидких и твердых фаз (в аппаратах O_1, O_2, O_3 в схеме КОР, рис. 12). Скорость разделения кристаллов газогидратов и солей NaCl, NaF, KCl, Na_2CO_3 и др. в среде эвтектического рассола при 256+297 К составляет $0,11 \pm 2,5 \cdot 10^{-3}$ м/с. Предложены режимы и уравнения для расчета этих режимов, минимизирующие время разделения в проточном отстойнике кристаллов 2-х сортов разной плотности в среде разноплотных жидкостей - насыщенного рассола и жидкого хладагента.

2.2. Термодинамический анализ. Выполнен с помощью учета причин, вызывающих те или иные потери работы, не зависимо от распределения их по элементам опреснителя. Причина потери - это отклонение от равновесия термодинамического интенсивного параметра, создающее движущую силу процесса (разности различных потенциалов $-\Delta T_i, \Delta P, \Delta S$ и др.). Это также трение. Главное различие причин - их разнокачественность. Главная цель анализа - свести все причины к единому показателю - действительной работе или на суммарную потерю работы $\sum_{i=1}^n Q_i$.

Причинный метод анализа имеет следующую последовательность приёмов (приведём их на примере анализа цикла I-ой ступени КОР, "е", рис. 6).

1. Для опреснительного образцового цикла I, состоящего из бесконечно большого количества элементарных обратимых циклов, определяют минимальную работу опреснения раствора

$$l_{мин} = \tau_1 \lambda^* \int_0^1 \frac{T_2 - T_1}{T_1} d\tau_1 \quad (7)$$

где $\tau_1 = \frac{S_2 - S_1}{S_2(1 - S_1)}$ - коэффициент извлечения пресной воды в ступени I; S_1 и S_2 - концентрации исходного раствора и рассола после ступени I; T_1 - переменная температура кристаллизации раствора, соответствующая извлечению пресной воды. При достижении $\tau_1, T_1 = T_1$. Температура плавления газогидратов $T_2 = const$.

2. Находят теоретический цикл, обладающий минимумом необратимостей, характеризующий особенности реального процесса и обладающий простотой расчета работы. Это цикл Карно, реализующий одностадийный, т.е. при постоянной концентрации раствора, процесс опреснения и отличающийся от образцового цикла (дифференциального, полностью обратимого) необратимостью смешения исходного раствора с рециркуляционным (причина потери $\Delta S = S_2 - S_1$). Одностадийные "карнолизированные" циклы опреснителей (разделителей) приведены на рис. 6. Выводят выражения удельной работы. Для КОР (цикл "е") имеем:

$$l_{I}^{одн} = \tau_1 \lambda^* \frac{T_2 - T_1}{T_1} \quad (8); \quad l_{II}^{одн} = \left[l_{I}^{одн} + l_{II}^{одн} \cdot \tau_1 (\lambda^* - \lambda^*) \right] \frac{T_3 - T_2}{T_2} \quad (9)$$

$$l_{III}^{одн} = \tau_1 \cdot (\tau_1 \cdot \lambda^* + \tau_1 \cdot \lambda^*) \cdot \frac{T_2 - T_3}{T_3} \quad (10); \quad l_{одн} = l_{I}^{одн} + l_{II}^{одн} + l_{III}^{одн} \quad (11)$$

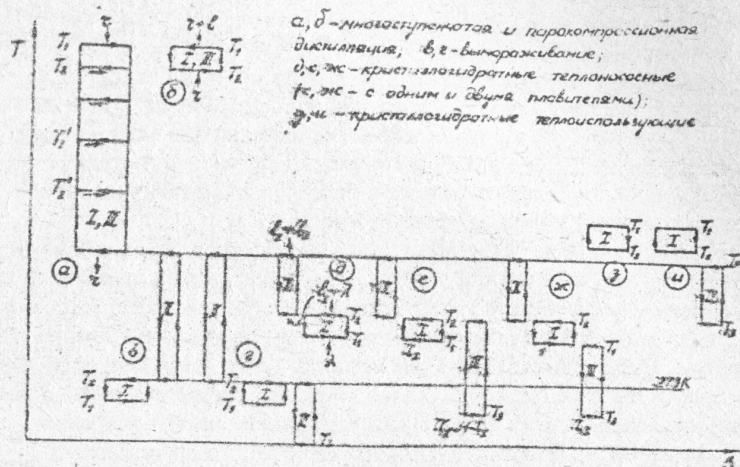


Рис.6. Теоретические опреснительные циклы, реализующие одностадийные процессы опреснения и разделения раствора (I - опреснение, II - дополнительный компенсирующий цикл, III - разделение) причём $\varphi_{II} = I - \varphi_I$, $\varphi_{III} = \frac{S_1 - S_2}{S_3(1 - S_2)}$, $\varphi_{III} = I - \varphi_{II}$, S_2 - эвтектическая концентрация раствора.

3. Вводят все основные причины потерь в выражение работы действительного цикла.

$$\eta_{\text{действ}} = \left[\frac{c_1 \cdot \Delta T}{T_1 - S_1} \right] \cdot \left[\frac{(T_2 + \sum \Delta T_2) - (T_1 - \sum \Delta T_1)}{T_1 - \sum \Delta T_1} \right] \cdot \frac{1}{1 - (1 - \eta_K)} \cdot \frac{1}{I - \chi_2} \quad (I2)$$

При добавлении i -той причины потерь увеличивающаяся работа l_i определяет термодинамический КПД по причине $\eta_i = l_{i-1} / l_i$. (I3). При этом

$$\eta_{\text{действ}} = \frac{l_{\text{мин}}}{l_1} \cdot \frac{l_1}{l_2} \dots \frac{l_n}{l_n} \quad \text{или согласно В.М.Бродяскому}$$

$$\eta_{\text{вкс}} = \eta_1 \cdot \eta_2 \dots \eta_n \quad (I4).$$

4. Классифицируют причины по влиянию друг на друга на: К - независимые (нет влияния ни на них, ни от них), K_B - независимые влияющие (влияющие на возникновение, величину или эксергетическую ценность других причин), φ - зависимые, χ_i - взаимно-сопряженные (возникновение и величины которых не зависят друг от друга, однако вклад каждой из них в перерасход работы учитывает и влияние другой; это причины с обоюдным влиянием). Для цикла I КОР (рис.7) причина $K_B = \Delta S = S_2 - S_1$ - независимая влияющая. Она определяет интервал $T_2 - T_1$ одностадийного цикла, величина которого влияет на другие причины потерь, а именно $\varphi_{в,ж}$, $\chi_{1,в}$ и $\chi_{2,в}$ (индексы у φ и χ означают влияние на них соответствующих

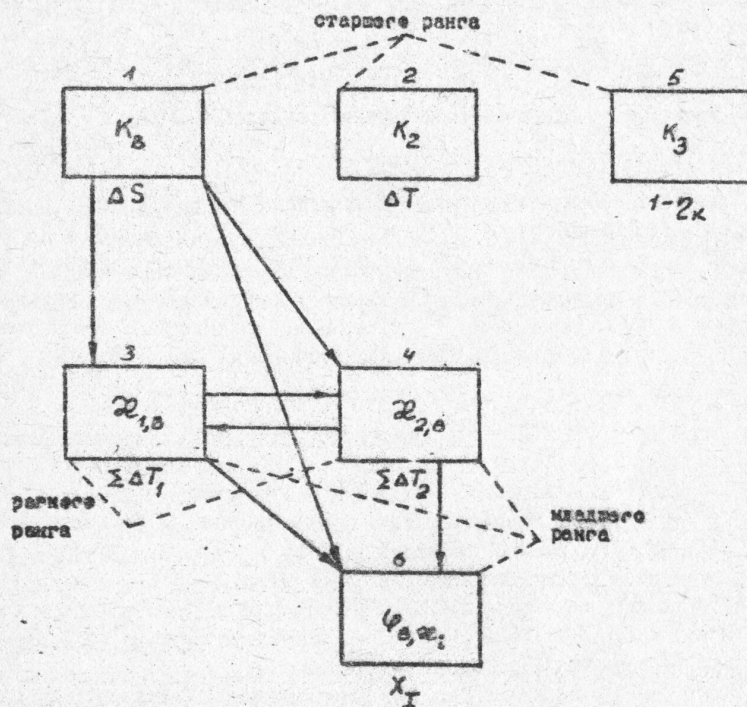


Рис.7. Классификация и ранжирование причин потерь в опреснительной ступени КОР

причин K_B и χ). Причины $K_2 = \Delta T$ (разность температур в теплообменнике исходного раствора) и $K_3 = I - \eta_K$ (трение в компрессоре) - приняты независимыми. Причины $\chi_{1,в} = \sum \Delta T_1$ (общая разность температур процессов кристаллизации гидратов и кипения агента в кристаллизаторе) и $\chi_{2,в} = \sum \Delta T_2$ (общая разность температур процессов плавления гидратов и конденсации агента в плавителе) - взаимно-сопряженные и влияющие на зависимую причину $\varphi_{в,ж} = X_I$ (трение при дросселировании жидкого агента, приводящее к появлению пара с сухостью X_I). Кроме того $\chi_{1,в}$ и $\chi_{2,в}$ зависят от K_B ($\chi_{1,в}$ - непосредственно, $\chi_{2,в}$ - через взаимовлияние с $\chi_{1,в}$). По подчинённости причины K_B , K_2 , K_3 - старшего ранга. По взаимовлиянию друг на друга $\chi_{1,в}$ и $\chi_{2,в}$ - причины равного ранга. По зависимости от K_B причины $\chi_{1,в}$ и $\chi_{2,в}$ - младшего ранга. Причина $\varphi_{в,ж}$ - младшего ранга по отношению к K_B , $\chi_{1,в}$ и $\chi_{2,в}$.

5. Выводят уравнения связи между причинами. Удобно этими уравне-

нами выражать КПД по причине. Например связь между $x_{1,6}$, $x_{2,6}$ и K_B имеет вид

$$x_{2,6} = \frac{T_2 - T_1}{T_1} \cdot \frac{T_1 - \sum \Delta T_1}{T_2 - T_1 + \sum \Delta T_1 + \sum \Delta T_2} \quad (15)$$

Связь между K_B , $x_{1,6}$, $x_{2,6}$ и зависимой от них причины $\varphi_{2,6}$ равна

$$\varphi_{2,6} = I - \frac{C_D}{\lambda_A} \cdot (T_2 - T_1 + \sum \Delta T_1 + \sum \Delta T_2) \quad (16)$$

Уравнения связи между взаимно-сопряженными причинами $x(x_1, x_2, \dots, x_n)$, основное свойство которых

$$\varphi_x(x_1, x_2, \dots, x_n) = \varphi_{x_1}(x_1, x_2, \dots, x_n) \cdot \varphi_{x_2}(x_1, x_2, \dots, x_n) \cdot \dots \cdot \varphi_{x_n}(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (17)$$

(в случае КОР, например $\varphi_x = \varphi_{x_1,6} \cdot \varphi_{x_2,6}$), определяется представлением сомножителей в (17) в виде

$$\varphi_{x_1}(x_1, x_2, \dots, x_n) = L_{11}(x_1) + L_{12}(x_1, x_2) + L_{13}(x_1, x_3) + \dots + L_{1n}(x_1, x_n) \quad (18)$$

$$\varphi_{x_2}(x_1, x_2, \dots, x_n) = L_{21}(x_1, x_2) + L_{22}(x_2) + L_{23}(x_2, x_3) + \dots + L_{2n}(x_2, x_n) \quad (18)$$

и т.д., где $L_{ii}(x_i)$ - КПД при воздействии i-ой причины без учета влияния остальных, т.е. $L_{ii}(x_i) = \varphi(x_i, 0, 0, \dots, 0) \neq 0$. Соответственно

$L_{22}(x_2)$ - КПД от воздействия 2-ой причины без учета остальных, т.е.

$L_{22}(x_2) = \varphi(0, x_2, 0, \dots, 0) \neq 0$ и т.д. В общем случае $L_{ij}(x_i) =$

$\varphi(0, \dots, 0, x_i, 0, \dots, 0) \neq 0$. Очевидно, что $0 \leq L_{ij}(x_i) \leq I$ и $L_{ij}(0) = I$.

$L_{12}(x_1, x_2)$ - коэффициент взаимовлияния 2-ой причины на 1-ую и т.д.

Коэффициенты парного взаимовлияния симметричны, т.е. $L_{ij}(x_i, x_j) =$

$= L_{ji}(x_j, x_i)$ и $L_{ij}(0, x_j) = L_{ji}(x_i, 0)$, что физически разумно, ибо если нет одной составляющей, то нет и взаимовлияния.

Общее решение задачи (17), (18), заключающееся в нахождении L_{ij} ,

а затем и φ_x , имеет вид

$$\varphi_x(x_1, x_2, \dots, x_n) = L_{ii}(x_i) + \frac{I}{2} \sum_{i \neq j}^n \left[-S_{ij}(x_i, x_j) + \sqrt{S_{ij}^2(x_i, x_j) + 4x_i x_j \varphi(0, \dots, 0, x_i, 0, \dots, 0, x_j, 0, \dots, 0)} \right], \quad (19)$$

где $S_{ij}(x_i, x_j) = x_i L_{ij}(x_i) + x_j L_{ji}(x_j)$, $D_{ij}(x_i, x_j) = x_i L_{ij}(x_i) - x_j L_{ji}(x_j)$.

6. С учетом классификации причин и уравнений связи между ними уравнение (14) приводится к виду

$$\eta_{\text{действ}} = \eta_K \cdot \eta_{K_B} \cdot \prod_{i=1}^n \eta_{x_i} \cdot \varphi. \quad (20)$$

Очевидно, что (14) и (20) качественно глубоко различны. В отличие от (14) КПД η в (20) не зависит от порядка учета причин и учитывают все виды влияния друг на друга (односторонние и взаимовлияния).

7. Определяют: 7.1. Потери по причинам

$$D_i = l_{i,n} \cdot \frac{I - \eta_{\text{действ}}}{\eta_{\text{действ}}} \cdot \frac{1 - \eta_i}{\sum_{l=1}^n (1 - \eta_l)}, \quad (21); \quad D_{x_i} = l_{i,n} \cdot \frac{I - \eta_{\text{действ}}}{\eta_{\text{действ}}} \cdot \frac{1 - \eta_{x_i}}{\sum_{l=1}^n (1 - \eta_l)} \cdot \frac{1 - \eta_{x_i}}{\sum_{l=1}^n (1 - \eta_{x_l})} \quad (22)$$

где $l_{i,n}$ - коэффициент влияния i-ой причины на КПД, η_i - КПД по причине i, η_{x_i} - КПД по причине x_i , η_{x_l} - КПД по причине x_l , η_{x_l} - КПД по причине x_l , η_{x_l} - КПД по причине x_l .

7.2. Долю потерь X_i по причинам подсчитывают из условия

$$\sum_{i=1}^n X_i + \eta_{\text{действ}} = I, \quad (23) \quad \text{причем } D_i = X_i \cdot \eta_{\text{действ}}. \quad (24)$$

7.3. Производные $\partial \eta_{\text{действ}} / \partial \eta_i$ определяют из (20), $\partial \eta_i / \partial \eta_j$ и $\partial \eta_i / \partial x_j$ - из уравнений связи. Например для независимой влияющей причины K_B , влияющей на $\varphi_{2,6}$ и $x_{2,6}$ (эквивалент 2-х взаимно сопряженных причин $x_{1,6}$ и $x_{2,6}$)

$$\frac{\partial \eta_{\text{действ}}}{\partial \eta_{K_B}} = \sum_{i=1}^n \eta_{K_B} \cdot \eta_{x_i} \cdot \frac{\partial \eta_{\varphi_{2,6}}}{\partial \eta_{K_B}} + \eta_{x_{2,6}} \cdot \eta_{K_B} \cdot \frac{\partial \eta_{x_{2,6}}}{\partial \eta_{K_B}}. \quad (25)$$

При взятии производных по i-той переменной подразумеваем, что другие все переменные постоянны за исключением тех, на которые влияет i-тая переменная. Для связанных пар причин, например $\varphi_{2,6}$ и $x_{2,6}$, имеющих уравнения связи (например $\varphi_{2,6} = f_1(x_{1,6}, x_{2,6})$ и $x_{2,6} = f_2(x_{1,6}, x_{2,6})$), производные определяются как отношения полных дифференциалов КПД по этим причинам:

$$\frac{\partial \eta_{\varphi_{2,6}}}{\partial x_{2,6}} = \frac{\frac{\partial \eta_{\varphi_{2,6}}}{\partial x_{1,6}} dx_{1,6} + \frac{\partial \eta_{\varphi_{2,6}}}{\partial x_{2,6}} dx_{2,6}}{\frac{\partial \eta_{x_{2,6}}}{\partial x_{1,6}} dx_{1,6} + \frac{\partial \eta_{x_{2,6}}}{\partial x_{2,6}} dx_{2,6}}. \quad (26)$$

Аналогично для $\varphi_{2,6} = f_1(K_B)$ и $x_{2,6} = f_2(K_B)$ имеем

$$\frac{\partial \eta_{x_{2,6}}}{\partial \eta_{K_B}} = \frac{\frac{\partial \eta_{x_{2,6}}}{\partial K_B} dK_B}{\frac{\partial \eta_{K_B}}{\partial K_B} dK_B}.$$

xv1001
ИНСТИТУТ ХОЛОДА
ОНАХТ
Бібліотека

При вычислении производных учитывается одностороннее влияние причины старшего ранга на причину младшего ранга. Обратного влияния нет, что отражает техническую независимость старшей по рангу причины от младшей. Действует правило: для пар причин с односторонней подчиненностью производные КПД от причин старшего ранга по КПД от причин η_i (либо просто по причине i) младшего ранга равны 0. Например

$$\frac{\partial \eta_{K_B}}{\partial \eta_{\varphi_{2,6}}} = 0, \quad (28) \quad \text{но } \frac{\partial \eta_{\varphi_{2,6}}}{\partial \eta_{K_B}} \neq 0. \quad (29)$$

7.4. Производные $\partial \sum_{i=1}^n D_i / \partial \eta_i$, $\partial D_i / \partial \eta_j$ и $\partial D_i / \partial x_j$ с учетом $\sum_{i=1}^n D_i = D_{K_B} + D_{x_{1,6}} + D_{x_{2,6}}$, (30) причем $D_{x_{2,6}} = D_{x_{1,6}} + D_{x_{2,6}}$.

Например для ступени I КОР $\frac{\partial \sum_{i=1}^n D_i}{\partial \eta_{K_B}} = I$,

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^n D_i}{\partial \eta_{K_B}} = I + \frac{\partial D_{x_{2,6}}}{\partial \eta_{K_B}} + \frac{\partial D_{\varphi_{2,6}}}{\partial \eta_{K_B}} \text{ и т.д.} \quad (33)$$

При этом для взаимно-сопряженных причин $x_{1,6}$ и $x_{2,6}$, зависящих от K_B и влияющих на $\varphi_{2,6}$

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^n D_i}{\partial \eta_{x_{1,6}}} = I + \frac{\partial D_{x_{2,6}}}{\partial \eta_{x_{1,6}}} + \frac{\partial D_{\varphi_{2,6}}}{\partial \eta_{x_{1,6}}}. \quad (34)$$

В (33)+ (34) члены справа, следующие за I - "хвост" потерь по влиянию (может иметь +) и (-).

В диссертации и в приложениях даны общие решения и конкретные вычисления производных $\partial \eta_i / \partial \varphi_j$ и $\partial \eta_i / \partial \tau_i$ для причин разного ранга. В диссертации приведен анализ причинным методом схемы КОР $W_1 C_0 - W_1 C_0$ (цикл "е" - рис.12, R-12, $S_1 = 3,5\% \text{ NaCl}$, $\tau = 1$). Учтено 23 причины потерь. В качестве примера в табл.2 приведены результаты анализа цикла I этих КОР. Они дают обильную информацию для анализа, подробно выполненного в диссертации.

Таблица 2
Некоторые результаты термодинамического анализа цикла I КОР $W_1 C_0 - W_1 C_0$ причинным методом (цикл "е" - рис.6)

	I	2	3	4	3, 4	5	6
1. Причины потери	$\Delta S = 7,28 \text{ \% NaCl}$	$\Delta T = 4 \text{ K}$	$\Sigma \Delta T_1 = 4 \text{ K}$	$\Sigma \Delta T_2 = 4 \text{ K}$	$\Sigma \Delta T_3 = 4 \text{ K}$	$1 - \eta_k = 0,15$	$\eta_k = 0,0955$
2. Классификация причин (рис.7)	K_B	K_2	$\varphi_{2,3}$	$\varphi_{2,4}$	$\varphi_{3,4}$	K_3	$\varphi_{3,5}$
3. η_i	0,47	0,94	0,695	0,705	0,49	0,85	0,90
4. $\frac{\partial \eta_{\text{действ}}}{\partial \eta_i}$	-0,718	-0,176	0,515	0,533	0,374	0,196	0,184
5. $\frac{\partial \eta_{\text{экс}}}{\partial \eta_i}$	0,535	-0,0025	-0,0122	-0,0115	нет	-0,196	-0,184
6. $\frac{\partial \eta_{\varphi_{2,3}}}{\partial \eta_i}$	0	I	I	1,035	0,727	0	0
7. $\frac{\partial \eta_{\varphi_{2,4}}}{\partial \eta_i}$	0	0,964	I	I	0,702	0	0
8. $\frac{\partial \eta_{\varphi_{3,4}}}{\partial \eta_i}$	-3,538	0	1,376	1,424	I	0	0
9. $\frac{\partial \eta_{\varphi_{3,5}}}{\partial \eta_i}$	0,683	0	0,261	0,2696	0,189	0	I
10. χ_i	0,327	0,037	0,16	0,155	0,315	0,093	0,062
11. φ_i , кДж	6,62	0,75	3,24	3,13	6,37	1,87	1,25
12. $\frac{\partial \sum_{i=1}^n \varphi_i}{\partial \varphi_i}$	6,249	I	I	I	1,191	I	I

$\eta_i^{\text{действ}} = 20,23 \text{ кДж/кг (В)}, \quad \eta_{\text{экс}}^{\text{действ}} = 0,163$

Наименьшее КПД имеет причина K_B ($\eta_{K_B} = 0,47$). - Общая причина $\varphi_{2,3}$ 2-х взаимно-сопряженных причин также имеет небольшой КПД ($\eta_{\varphi_{2,3}} = 0,49$). КПД других причин (K_2, K_3 и $\varphi_{3,5}$) относительно высоки (от 0,85 до 0,94). Наибольшие значения производных $\frac{\partial \eta_{\text{действ}}}{\partial \eta_i}$ у причин $\varphi_{2,3}$

и $\varphi_{2,4}$ (0,515 и 0,533). Именно уменьшение величин этих причин даёт максимальный эффект для увеличения $\eta_{\text{действ}}$. Производная $\frac{\partial \eta_{\text{действ}}}{\partial \eta_{K_B}} = -0,718$, т.е. неожиданно отрицательна. Объясняется это тем, что для K_B как причины независимой, влияющей на $\varphi_{2,3}$ и $\varphi_{2,4}$, значение и знак производной $\frac{\partial \eta_{\text{действ}}}{\partial \eta_{K_B}}$ согласно (25) зависит от величины $\frac{\partial \eta_{\varphi_{2,3}}}{\partial \eta_{K_B}}$ и $\frac{\partial \eta_{\varphi_{2,4}}}{\partial \eta_{K_B}}$ = 0,683 и $\frac{\partial \eta_{\varphi_{2,4}}}{\partial \eta_{K_B}} = -3,538$ и определяется отрицательной величиной последней. Согласно (27) при $\frac{\partial \eta_{\varphi_{2,3}}}{\partial \eta_{K_B}} < 0$ производная $\frac{\partial \eta_{\text{действ}}}{\partial \eta_{K_B}}$ будет отрицательной при $\frac{\partial \eta_{\varphi_{2,4}}}{\partial \eta_{K_B}} > 0$. Чем больше концентрация выходящего рассола S_2 (т.е. чем ниже T_1), тем больше $\eta_{\varphi_{2,3}}$. Анализ (15) показывает, что это именно так. Знак $\frac{\partial \eta_{\text{действ}}}{\partial \eta_{K_B}} < 0$ означает, что при не-

дифференциальном процессе в кристаллизаторе необходимо стремиться к максимальному извлечению пресной воды (к $\varphi_{1, \text{макс}}$). Для K_2, K_3 и $\varphi_{3,5}$ производные $\frac{\partial \eta_{\text{действ}}}{\partial \eta_i} = 1$. Для $\varphi_{2,3}$ эта производная равна 1,2, для K_B она равна 6,2 (табл.2). Таким образом наибольший рост потерь происходит при увеличении K_B . И тем не менее при не дифференциальном кристаллизаторе именно эту потерю нужно увеличивать, чтобы поднять согласно (25) эффективность опреснительной ступени КОР. При увеличении $\varphi_{1, \text{суммарные}}$ потери растут, а КПД всей ступени вследствие опережающего роста $\eta_{\text{макс}}$ возрастает!

Классификация, ранжирование и анализ причин потерь позволяют определить:

1. КПД η_i после воздействия каждой причины, извлечь выражение для него из (20) и отдельно проанализировать;
2. Производные $\frac{\partial \eta_{\text{действ}}}{\partial \eta_i}$, что даёт возможность конструировать процесс с целью поиска оптимальной энергетической эффективности;
3. Производные $\frac{\partial \eta_i}{\partial \varphi_j}, \frac{\partial \eta_i}{\partial \tau_j}$, которые раскрывают взаимосвязь причин и её значимость;
4. Производные $\frac{\partial \sum_{i=1}^n \varphi_i}{\partial \varphi_i}$, а также $\frac{\partial \varphi_i}{\partial \varphi_j}, \frac{\partial \varphi_i}{\partial \tau_j}$ - необходимы для получения дополнительной информации (например, установления величины и знака "хвоста" потерь по влиянию и др.).

2.3. Циклы и схемы. Опреснительные ГТ систематизированы на основе 2-х одновременно учитываемых признаков: 1. компенсации опреснения - затратой работы (W), либо переходов тепла (H) от нагретых тел к холодным; её осуществляют при $T_A < T_0$ (↓) или $T_A > T_0$ (↑); 2. отвода тепла гидратообразования - теплопередачей контактной (C) или через поверхность (S); он характеризуется изменением фазы холодоносителя (C) или может производиться без изменения его фазы (N). Сочетания W, H и C, S образуют семейства КО. Комбинирование дополнительно обозначено: R - полутное получение холода, W - работы, H - тяжелой воды, Л - легкой воды, P - очистка опреснённой водой воздуха, Д - дегазация исходного раствора (например от H_2S).

Теплонасосный КО $W_1 C_0$ применим при $T_0 < T_{\text{внт}}$. Избыток тепла

конденсации агента отводят из Д-КОИД в среду без компрессии агента. Действие этой и последующих схем сопоставлены в табл.3.

В регенеративном КО W_4S_6 (рис.8) гидраты плавят при T_B на 4-5 К ниже T_A . Теплоты образования и плавления гидратов регенерируются. Треугольный цикл АВГ осуществляется только по гидратообразователю. Отсутствие холодильного цикла упрощает схему и уменьшает количество оборудования.

В холодопроизводящем КО W_4S_6R используют агент с высокой $T_{вит}$ так, что $T_A > T_0$ и $T_B < T_0$. Цикл представляет собой частный случай предыдущего W_4S_6 , в котором исключена регенерация тепла и расширен интервал $T_A - T_B$. ΔH при T_A отводят в среду. Гидраты плавятся при $T_B = 276-280$ К, производя холода. Выработка холода в комбинированном КО в 1,4 раза энергетически выгоднее, чем в отдельно взятой холодильной машине.

Теплоиспользующий КО H_4S_8 (рис.9) работоспособен при $T_{вит} > T_A > T_0$. ΔH отводит в среду. Гидраты плавят низкопотенциальным теплом (313-323 К). Цикл - только по гидратообразующему агенту, отсутствует К и холодильное оборудование. При $T_0 > 293$ К недостаток КО H_4S_8 состоит в низком значении T , повысить который возможно, развивая этот КО в схему H_4S_6 с эжекторами. Это позволяет, увеличив интервал цикла $T_B - T_A$, сконцентрировать раствор до состояния насыщения, преодолеть трудности сезонных колебаний температур среды и горячего источника, использовать агенты с $T_{вит} < T_0$.

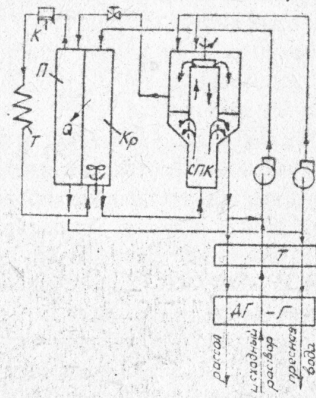
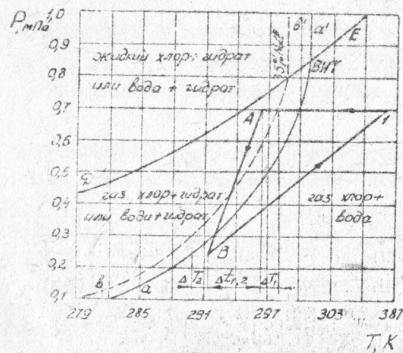


Рис. 8. Цикл и схема регенеративного КО W_4S_6 . А - образование газовых гидратов в Кр; А-В - сброс давления при промывке гидратов в СПК и дросселировании пресноводной суспензии при ее перемещении из СПК в Н; В - плавление гидратов в Н; В-Г - сжатие пара агента; Г-А - охлаждение паров в теплообменнике Т.

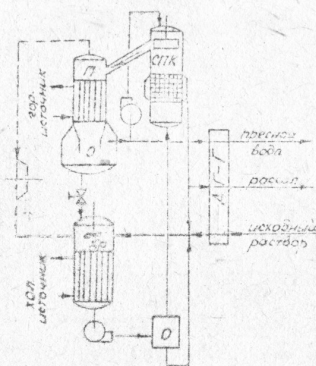
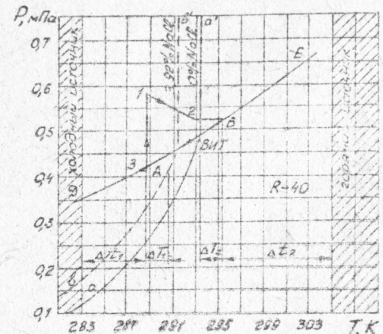


Рис. 9. Цикл и схема теплоиспользующего КО H_4S_8 . А - образование гидратов в Кр; А-Г - сжатие газогидратной суспензии и перемещение её насосом H_1 из Кр в СР и затем в СПК; Г-В - сепарация и промывка гидратов от рассола в СПК; В-Б, Б - нагрев, плавление гидратов в Н и разделение жидкого агента и воды в СР; Б-З - дросселирование и перемещение жидкого агента из СР в Кр; З, З-А - кипение и подогрев агента в Кр.

Автономность КО H_4S_8W (рис.9) обеспечивается плавлением гидратов до состояния пара и расширением его в Тр с выработкой работы. Такой КО не потребляет электроэнергии извне, так как в нём при осуществлении прямого цикла работа расширения пара $v_{расш}$ превышает работу сжатия суспензии $v_{сжат}$ и собственные энергетические нужды $\sum v_{доп}$. Т.е. $v_{цикла} = v_{расш} - v_{сжат} - \sum v_{доп} > 0$.

Предложены и разработаны КО, использующие разность температур морской воды (ИРТИ). Гидраты образуются при $T_A = 279+288$ К и $P_A = 0,4+2$ МПа в Кр, погруженном в холодную воду на глубину 30+200 м. ΔH отводится холодной глубинной водой. После подъёма суспензии на поверхность моря и промывки гидратов от рассола, их плавят тёплой поверхностной водой. Приведены образцовые и действительные циклы КО ИРТИ - насосно-компрессорный W_4S_6 , насосный H_4S_8 , холодопроизводящий W_4S_6R (рис.10), разработана и обобщена методика расчета удельных энергетических показателей, сопоставлены их эффекты (табл.3). Значительный эффект (31,3 %) для КО W_4S_6R объясняется высокой эффективностью полутных холодопроизводящих процессов.

КО W_4S_6R (рис.11) предложен для опреснения шахтной воды, охлаждения шахтного воздуха и его очистки от CO_2 , CO , H_2S . Гидраты R-40 при $T_B = 273$ К переводят, понижая давление, в лёд, а льдоводяную суспензию контактирует с тёплым, загрязнённым газом шахтным воздухом в ВЭОХ. q_c определяется долей льда в суспензии.

Таблица 3

Энергетические показатели опреснительных ГТ

Опреснительные ГТ	Агент	S, % NaCl	Температура, К			Удельные:					
			средн T ₀	горячего или холодного источника, К	образования гидратов T _A	электрон-энергия, кВт (В)	тепла	Холодопроизводительность, КДж/кг (В)			
КО	W ₄ C ₆ R-40	2	0,8	293	-	286	295,5	32,2	-	-	10,3
	W ₄ S ₆ Cl ₂	2	0,44	293	-	296	291	47,5	-	-	4,55
	W ₄ S ₆ R Cl ₂	2	0,44	291	-	295	280	101	-	600 при 280 К	25,4
	W ₄ S ₆ RPR-40	2	0,5	283	-	286	273	98,6	-	462 при 273 К	15,2
	H ₄ S ₆ R-40	2	0,5	283,5	303,5	288,5	295,5	12	390	-	5,75
	H ₄ S ₆ R-40	9,26	0,71	288	328	278,5	295,5	11,9	1750	-	7,63
КО ИРТИМ	H ₄ S ₆ W Cl ₂	2	0,6	288	313	292	307,5	-	719	-	4,1
	W ₄ S ₆ R-40	2	0,5	294	281	287	289	28,8	-348	-	5,04
	H ₄ S ₆ R-12	2	0,5	292	279	282	287	9,44	-371	-	8,25
КО КОР	W ₄ S ₆ R R-22	2	0,5	294	281	283	278	34,4	-303	77,8 при 272 К 362,8 при 278 К	31,3
	W ₄ C ₆ W ₄ C ₆ R-12	2	I	293	-	276,5	287,3	66	-	-	11,25
	W ₄ C ₆ W ₄ C ₆ R-40	2	I	293	-	285,1	295,1	56	-	-	13,26
	H ₄ S ₆ H ₄ S ₆ NH ₂ S	0,5	I	288	353	297,5 277,5	304,6	20,3	937	-	7,71
КОР	W ₄ C ₆ - R-12	18	0,8576	296	-	252,7	287,4	242,3	-	-	24
	W ₄ C ₆ - (67% NaCl)					226,5					
	W ₄ C ₆ (27% CaCl ₂)					226,5					

Примечание: * Схема предназначена для содовой промышленности, имеет помимо опреснительной 2 энергетические ступени: натриевую - выделение NaCl и кальциевую - выделение CaCl₂·6H₂O и примесь NaCl.

Удельная холодопроизводительность q₀ (на 1 кг опреснённой воды) достаточна для охлаждения 11 кг горячего влажного воздуха от 303 до 288 К. Побутное производство холода увеличивает примерно в 2+3 раза по сравнению с отдельными КО и шахтным охладителем воздуха термоди-

намическую эффективность комбинированного КО (η_{действ} = 15,2 %).

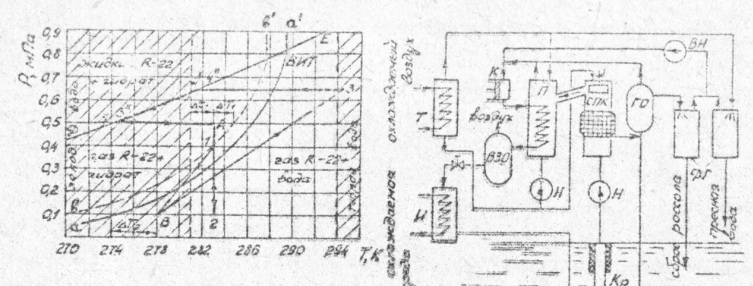


Рис.10. Цикл и схема холодопроизводящего КО W₄S₆R, использующего разность температур морской воды. А-1 - образование гидратов в Кр; 1-2 - подъем газогидратной суспензии на поверхность моря; 2-1 - сжатие суспензии; 1-В - сепарация и промывка гидратов от рассола в СПК; В - плавление гидратов в плавителе; В-3 - сжатие паров агента; 3-4, 4'-4'' - охлаждение и конденсация паров; 4'-5 - дросселирование жидкого агента; 5 - 5'' - кипение агента; 5''-А - подогрев паров агента.

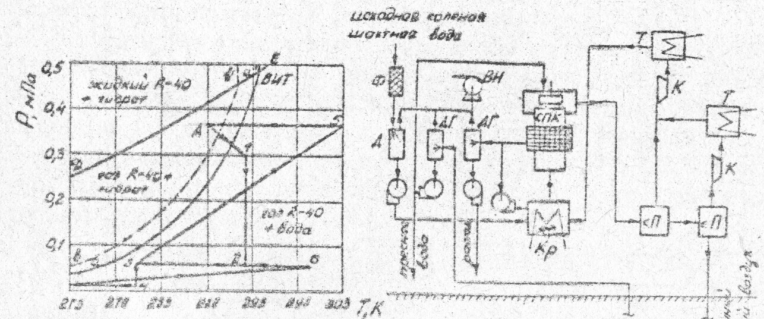


Рис.11. Цикл и схема холодопроизводящего КО W₄S₆R, предназначенного для опреснения шахтной воды и кондиционирования шахтного воздуха. А - образование гидратов в Кр; А-1 - промывка гидратов от рассола в СПК; 1-2, 3-4 - адиабатический сброс давления в П; 2-3, 4-В - охлаждение гидратной суспензии в П; В - плавление гидратов и образование льда в П; В-6, 3-5 - сжатие газ. агента; 6-3, 5-А - охлаждение сжатого газа в Т.

В соответствии с принципом окисления ГТ в КОК и КОР повышается глубина превращения соленой воды. Предложены и разработаны КОР W₄C₆ - W₄C₆ (цикл "с" - рис.6, схема - рис.12, результаты его анализа - табл.2), H₄S₆ - H₄S₆Φ, состоящие из 2-х ступеней: I - опреснительной; на входе -

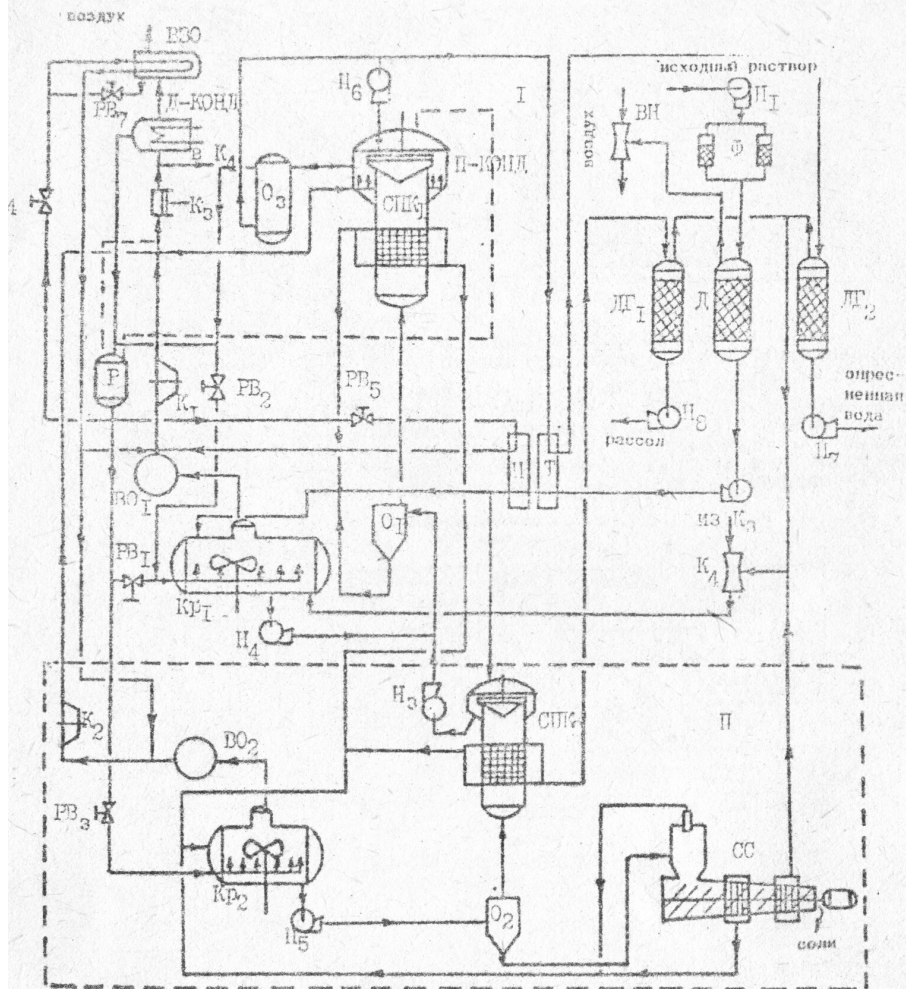


Рис.12. Схема теплонасосного кристаллогидратного опреснителя-разделителя КОР $W_4C_0 - W_4C_c$
 Ф - фильтр; Д - деаэрактор; ДГ - дегазатор; Н - насос; К - компрессор;
 КР - кристаллизатор; О - отстойник; П-КОИД - плавитель-конденсатор;
 СПК - сепаратор инд-промышленная колонна; Р - ресивер; И - испаритель;
 Д-КОИД - дополнительный конденсатор; СС - сепаратор солей; В30 - воздухоподогреватель; РВ - регулируемый вентиль; ВН - вакуум насос; Т - теплообменник; ВО - водоодеватель.

исходный раствор, на выходе опреснённая вода и рассол (7+10 % солей); П - концентрирующей, эвтектической (оконтурена): на входе рассол из ступени I, на выходе рассол высокой концентрации и/или сухая соль. Обобщённая схема на рис.12 пригодна для ряда гидратообразующих агентов и для работы в режимах опреснения с: 1. умеренным концентрированием рассола (7+10 %); 2. глубоким концентрированием рассола вплоть до концентраций газогидратной эвтектики; 3. глубоким концентрированием рассола и выдачей сухой соли (частный случай предельного разделения исходного раствора на воду и соль). Рассмотрена технология разделения раствора, указаны термодинамические процессы и их параметры при работе на R-12 и R-40, разработана обобщённая методика расчета потоков водных растворов и твёрдой фазы в КО, КОК, КОР, охватывающая все 4 режима и основанная на учете опытных коэффициентов преобразований аппаратов (Кр, СПК, О, СС).

КОР $H_2S_n - H_2S_0$ целесообразен для деминерализации горячих пластовых вод подземной вылавки серы, насыщенной H_2S . Комбинация опреснительной ступени H_2S_n и эвтектической H_2S_0 позволяет наряду с теплоиспользованием воды провести её разделение и очистку от H_2S .

Предложены некоторые новые конструктивные решения КО: бетонный модуль, имеющий термообратимое уплотнение монтажных разъемов, стационарные и мобильные КО ИРТМ, пути уменьшения в них теплопередающей поверхности Кр (превращение его в адиабатный аппарат, интенсификация теплопередачи вращением Кр с учетом мер по неразрушению его волнами и непогодой), компоновка КО (в виде телескопической трубы, набранной снизу вверх из Кр, СПК и П) и его компактирование.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОГИДРАТНОГО СПОСОБА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

Свойство 6. Перевод воды и гидратообразователя через гидратное состояние изменяет их изотопный состав.

Гидратная равновесная кривая для тяжелой воды ($W-W$, рис.1) расположена примерно на 3,4 К правее гидратной кривой для нормальной воды. Установлены условия газогидратного перехода, при которых изменение концентрации D_2O в обрабатываемой воде минимальное и максимальное. Различное положение кривых фазового равновесия для H_2O и D_2O характеризует различие энергий их водородных связей. Более прочная структура дейтерогидрата при гидратообразовании строится раньше противого гидрата, а при плавлении соответственно разлагается позже. Опыты по переводу воды (как природной, так и предварительно на 10 % обогащенной D_2O) из гидратного состояния (воду до и после гидратообразования анализировали методом ИРР) показали: 1. вода расплава гидратов обогащена дейтерием и тритием; концентрация дейтерия в 6-ти сериях опытов

последовательно увеличивалась относительно исходной на 1 и до 56 %; фактор разделения $\lambda_i = \frac{X}{1-X} / \frac{Y}{1-Y}$ составляет для дейтерия 1,05+1,075, для трития 1,045+1,06 ± 0,015 (Y, X – массовые концентрации тяжелого изотопа в обедненной и обогащенной воде соответственно); 2. степень обогащения зависит от зоны P-T диаграммы, в которой ведут гидратообразование и от кинетических особенностей его проведения; наибольшее обогащение наблюдается при максимальном приближении T_A к температуре гидратной кривой для нормальной воды (т.е. при гидратообразовании с малыми $\Delta T_1 = 0,25 \pm 0,5$ К и с небольшой скоростью), и выделении последних порций расплава гидратов; максимальное обогащение достигается тогда, когда фракционирование при гидратообразовании дополнено фракционированием при плавлении гидратов; для получения питьевой необогащенной по D₂O воды необходимо вести гидратообразование в области P-T диаграммы, максимально удаленной от гидратной кривой для нормальной воды; 3. 3-х кратная ректификация природной воды при $\Delta T_1 = 3,5$ К, когда срывом последующего гидратообразования служит расплав гидратов предыдущего, повышает содержание дейтерия от 0,0133 до 0,0153 ± 0,0007 % мольных; λ_i единичной операции для дейтерия составил 1,075; увеличивается и содержание трития – радиоактивность в пробах возрастает с 0,62 до 0,71 ± 0,03 мкКи.

Для фракционирования смеси H₂O-D₂O в H₂O, представляющей в газовом гидрате твердый раствор, пригодна колоночная кристаллизация (рис. 13). Транспорт дейтерия в колонне осуществляется диффузией в жидкой фазе и массопередачей из твердой фазы в жидкую в результате последовательностей образования и плавления гидратов. При образовании гидрата в структуру его переходят в i-ую очередь молекулы дейтерия, при плавлении – в жидкость переходят в i-ую очередь молекулы протия. Рассмотрев физическую модель процесса, модель массопередачи и математическую модель колоночной кристаллизации твердого раствора H₂O + D₂O в газогидрате с отбором концентрата D₂O, мы определили, что фракционирование D₂O, приводящее к постепенному обогащению гидрата дейтерием, определяется закономерностью

$$\frac{Y - Y_p}{Y_p - Y_p} = \exp - \frac{Z}{H}, \quad (31) \quad \text{где } Y_p = \frac{L_e \cdot Y_e}{C \cdot (\lambda_i - 1) + L_e},$$

$$H = - \frac{I}{C \cdot (\lambda_i - 1) + L_e} \left[\Phi \cdot \rho \cdot A \cdot \varphi + \frac{L_e \cdot (C^2 - L_e \cdot C)}{K \cdot \alpha \cdot A \cdot \rho} \right], \quad \text{Здесь } L, L_e,$$

C – расходы орошающей воды, продуктового концентрата и газогидратов, кг/с; Y, X, Y_e, Y_p – текущие концентрации дейтерия в воде и газогидратах по высоте колонны, в концентрате и в орошающей воде на отметке высоты Z = 0, кг (D₂O)/кг (потока); K, α – коэффициент и поверхность массопередачи, м/с и м⁻¹; Φ – коэффициент диффузии, м²/с; A – сечение ко-

лонны, м²; ρ, φ – плотность и объемная доля жидкой фазы, кг/м³. Приведены вывод и анализ (36). Показываются принципиальные отличия колоночной кристаллизации эвтектикообразующих и твердых растворов.

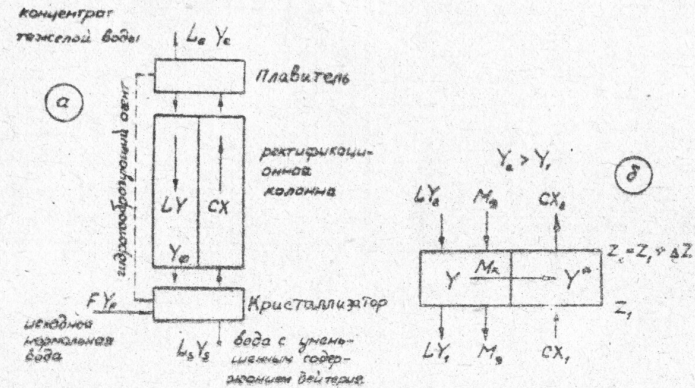


Рис. 13. Физическая модель а и массопередача б при колоночной кристаллизации твердого раствора H₂O + D₂O в газовом гидрате

При концентрировании D₂O в ГТ: 1. низки энергосатраты (при комбинировании с опреснительными ГТ – 1600 мДж/кг (D₂O) в КО W₁C₁H и η_{действ} = 0,028 %, 3940 мДж/кг (D₂O) в КО W₁S₁H и η_{действ} = 0,011%); эти значения η_{действ} в несколько раз выше, чем в промышленных технологических получения D₂O (электролиза, ректификации жидкого водорода, изотопного обмена с H₂S и их комбинаций); 2. параметры всех процессов близки к параметрам среды (273+293 К, 100+300 мПа).

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ 4.1. ТЕРМОКОМПРЕССИИ ГИДРАТООБРАЗУЮЩИХ ГАЗОВ

Свойство 7. Гидратообразователь в газогидратном состоянии "упакован" компактнее по сравнению с газообразным.

Образование и последующее плавление газогидратов в ограниченном объеме повышает давление газа. Процесс сжатия – безмашинный, одноступенчатый при любых степенях сжатия, близкий к изотермическому. Термокомпрессия газов, имеющих I-ый тип фазовой диаграммы (фреоны, Si₂ и др.), осуществима до их сжижения. Максимальное давление термокомпрессии газов со II-ым типом диаграммы (NH₃, природный газ, H₂ и др.) находится по уравнению состояния при T_в по минимальному удельному объему $V_{min} = \frac{A}{\rho} - \frac{A - 1}{\rho_e}$, (36), где A = $\frac{L_e \cdot \lambda_i}{\rho \cdot A} + 1$, кг (Г)/кг (А).

Термокомпрессор (ТК) потребляет в основном низкопотенциальное тепло (3,3+3,5 К), работоспособен при небольшой разности температур (20-30 К) тепловых источников. Предлагаются ТК (рис. 14): 1. непрерывного действия со двигателем – ТК Н.П.; 2. непрерывно-периодического действия – ТК Н-П; 3. непрерывно-периодического действия с секционным плавителем – ТК Н-П.С.

Затраты работы и тепла, например, в ТК Н-П.С :

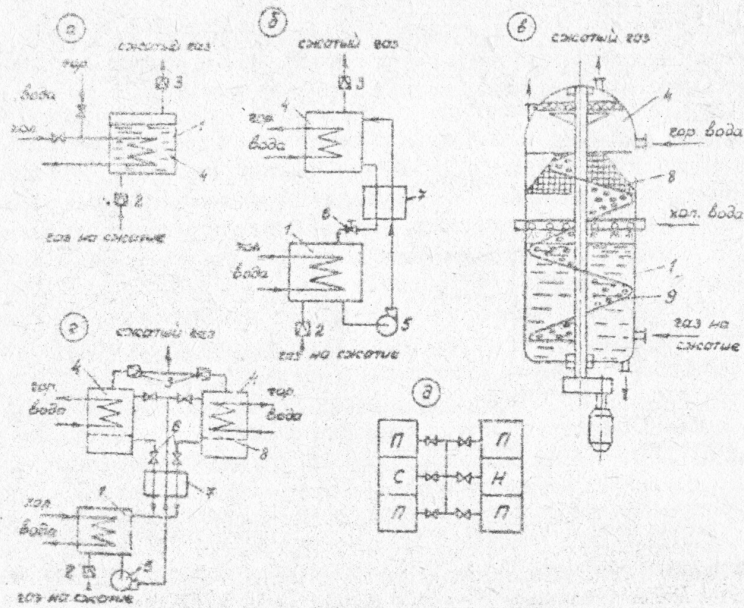


Рис.14. Схемы термокомпрессоров

а - передающий; б - непрерывный насосный; в - непрерывного действия со шнеком ТК Н.Ш.; г - непрерывно-периодического действия ТК Н-П.; д - непрерывно-периодического действия с секционным плавителем ТК Н-П.С; е - плавление, н - наполнение, с - слив); 1 - кристаллизатор; 2,3 - обратный клапан; 4 - плавитель; 5 - насос; 6 - дроссельный вентиль; 7 - теплообменник; 8 - фильтр; 9 - шнек.

$$V_{\text{ТК Н-П.С}} = \frac{I}{1-\alpha} \left[A \cdot \left(\frac{1}{S_1} + \frac{I-S_{T_2}}{S_1 \cdot S_2} \right) \cdot \frac{P_2 - P_1}{\rho_n} + V_{\text{меш}} \right], \quad (37)$$

$$Q_{\text{ТК Н-П.С}} = \frac{I}{1-\alpha} \left\{ A \cdot \left[C_{T_1} + \frac{C_2(I-S_{T_2})}{S_{T_2}} \right] \cdot (T_2 - T_1) + \frac{\Delta H}{M_A} \right\}. \quad (38)$$

S_1, S_2 - концентрация гидратов в суспензии после Кр и осушки соответственно. Если $\alpha = 0$, то (37) и (38) пригодны для ТК Н-П.

Затрата электроэнергии в ТК меньше, чем в обычном К. Отношение $V_K/V_{\text{ТК}}$ с увеличением P_2/P_1 непрерывно возрастает (рис.15). Для ТК Н.Ш.

$$\frac{V_K}{V_{\text{ТК Н.Ш}}} = \frac{C_1}{(n \cdot \rho_B + \rho_A) \cdot (P_2 - P_1) \cdot C_2 + n \cdot \rho_B \cdot C_3}. \quad (39)$$

$C_{1,2,3}$ - постоянные. Основная работа $V_K/V_{\text{ТК Н.Ш}}$ больше у тех агентов, у которых благоприятней совокупность показателей: 1. низко начальное P_1 и малая разность $(P_2 - P_1)$; 2. понижены n и M_A .

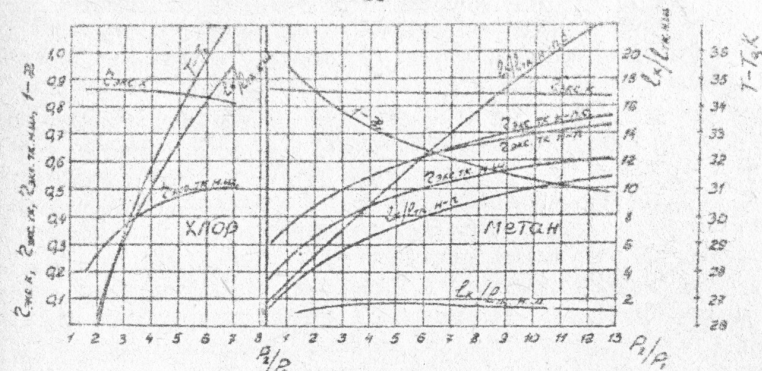


Рис.15. Энергетические характеристики термокомпрессоров

В ТК Н-П количество газа, оставшегося в П при P_2 и V_2 после расплавления всех гидратов, составляет

$$\alpha = V_{\text{мин}} / V_2, \quad \text{кг агента, вошедшего в состав гидратов} \quad (40)$$

α не может быть использовано для выдачи старого газа при P_2 , а должно быть возвращено в Кр. На 1 кг агента, вошедшего в состав гидратов, получают 1 - α компримированного агента при P_2 . Разность $V_2 - V_{\text{мин}}$ характеризует "мёртвое" пространство ТК Н-П. Для его уменьшения в ТК Н-П.С давление P_2 при достаточном числе секций П регенерируется в $\alpha \rightarrow 0$. Уменьшается расход тепла, габариты и металлоёмкость ТК, возрастает $V_K/V_{\text{ТК Н-П.С}}$ (для метана в интервале $P_2/P_1 = 1,5 \div 12,5$ согласно рис.15 $V_K/V_{\text{ТК Н-П.С}} = 2,06 \div 22,3$). Для газов, имеющих I-ый тип фазовой диаграммы, по термодинамическим и массовым показателям целесообразен ТК Н.Ш., для газов со II-ым типом (метана, природного газа) - ТК Н-П.С.

4.2. ПРЕДЛОЖЕНИЕ О КОНТЕЙНЕРНОЙ ТРАНСПОРТИРОВКЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ГАЗОГИДРАТНОМ СОСТОЯНИИ

Свойства: 8. Газовые гидраты - прессуемы.

9. Теплофизические свойства газогидратов близки к свойствам льда.

10. Оплавление поверхности спрессованных гидратов путём понижения давления ниже равновесного задерживает разложение гидратов под ней.

В районе газодобычи газ переводят в газогидраты, прессуют в твёрдые гидратные цилиндрические блоки (невозвратные контейнеры), охлаждают их до $271 \pm 20 \text{ K}$, транспортируют по трубопроводу под действием перепада давления природного газа и плавают в районе газопотребления с выделением природного газа. Выемкой массы сверху и снизу блока понижают центр тяжести по сравнению с его геометрической осью, а также устраивают Z-образную герметизирующую манжету, составленную из запорных пе-

реднего нижнего, тыльного верхнего и продольного бокового поясов, уменьшающую перетечку газа из пространства за блоком, где давление больше, в пространство перед блоком, где давление меньше. Блок может быть сплошным и полым - для понижения гидравлических потерь, а также для попутной транспортировки нефти, газового конденсата и массовых сыпучих грузов - угля, руды. Наружная поверхность блока "закалена" охлаждением и имеет ледяную либо гидратную корку. Блоки транспортируют отдельно, или, что энергетически выгоднее, в состыкованном виде - составе, имеющем общую по всей длине Z-образную манжету. Состав набирают из сплошных, или, что энергетически выгоднее, полых блоков.

Перепад давления на начальной А и промежуточных В станциях создают термокомпрессию газа, находящегося в интервалах между блоками. На станции А гидраты прессуют в блоки, разрезают, выделывают форму и охлаждают в непрерывном режиме гидратоконвертерами ГКВ, состыкованными через распределитель гидратных блоков непосредственно с магистральным трубопроводом. Гидратные блоки охлаждают адиабатическим сбросом давления в ГКВ. Давление газа на станциях В повышают и газ охлаждают без остановки движения блоков в схеме со струйным аппаратом и ТК.Н-П.С. На конечной станции С гидратные блоки плавят водой при 273+293 К с выдачей скатого газа, пресной воды и высокотемпературного холода. Предусмотрена аварийная система, повышающая надёжность и ремонтопригодность газопровода в аварийных ситуациях, в том числе и при разрыве трубопровода. Описаны устройства станций А, В и С, термодинамические процессы на этих станциях и по длине трубопровода.

Пропускная способность газопровода по газу, кг/с, составляет

$$\dot{G} = \frac{w_1 \cdot S \cdot \beta}{\beta + 1} \left[\frac{1 - \epsilon}{A \cdot V_T} + \frac{1 + \epsilon \cdot \beta}{\beta \cdot V_1} \right] \quad (41) \text{ где } V_T, V_1 -$$

удельные объёмы гидратов и газа (перед транспортировкой), м³/кг; w₁ - начальная скорость блоков после станции В, м/с; β = l/l₁ (l, l₁ - соответственно длины блоков в интервалах между блоками в начальный момент движения, м); ε = S^{*}/S (S^{*}, S - сечения полых полости в блоке и блока соответственно, м²). 1-ое слагаемое в (41) характеризует расход газа в блоках, 2-ое - расход газа в интервалах.

Гидравлические сопротивления при транспортировке оценены из I-го закона термодинамики для потока для случая установившегося дискретного горизонтального движения гидратных блоков

$$-V dp = (w + M) w dw + dL_{\text{тр}}^{\text{газа}} + dL_{\text{тр}}^{\text{блока}} + dL_{\text{тр}}^{\text{бл.ст.}} \quad (42)$$

В (42) располагаемая работа потока V dp газа массой M и объёмом V, находящегося в интервале между блоками, расходуется на повышение кинетической энергии газа и блока массой m, движущихся со скоростью w, работу по преодолению трения газа о стенку трубы dL_{тр}^{газа}, трения

блока о вязкий пограничный подслои непосредственно у стенки трубы dL_{тр}^{блока} и трения блока непосредственно о стенку трубы dL_{тр}^{бл.ст.}. Интегрирование (42) для системы (m+M) проводится при упрощающих допущениях: 1. течение газа близко к изотермическому; 2. многокомпонентная смесь подчиняется законам идеального газа; 3. перетечка газа через зазор между стенкой трубы и блоком пренебрежимо мала и с учетом уравнений: 1. неразрывности потока при дискретном движении системы (m+M); 2. изотермичности расширения газа; 3. потери напора на трение газа о стенку трубы (Дарси-Вейсбаха); 4. силы сопротивления трения блока о неподвижную газовую прослойку у стенки трубы; 5. силы трения блока о стенку трубы за вычетом силы газостатической компенсации веса блока.

В диссертации приведено общее решение (42). Оно позволило при заданных начальном P₁ и конечном P₂ давлениях транспортировки, диаметре трубопровода D, l, β, S, ε, w, свойствах газа определённого состава и гидратов, коэффициентах гидравлического трения λ, сопротивления трения C_т и трения скольжения блока при движении определить расстояние между промежуточными станциями L и вклад каждой составляющей в (42) для сплошных (при ε = 0) и полых блоков и составов (рис.16).

Результаты расчетов вариантов транспортировки анализировались по критерию эффективности использования удельной располагаемой работы потока

$$\Phi = \frac{\int_{P_1}^{P_2} V dp}{M \cdot G \cdot L} \quad (43) \text{ который сопоставлялся с частным кри-}$$

$$\text{терием } \psi = \frac{\int_{P_1}^{P_2} dL_{\text{тр}}^{\text{газа}}}{M \cdot \dot{G}_{\text{газа в интервалах}} \cdot L} \quad (44) \text{ где } \dot{G}_{\text{газа в интервалах}} - \text{расход га-}$$

за между блоками.

В уравнении (42) наибольшие величины имеют III и IV члены. Относительное значение V-го члена уменьшается при увеличении длины блока l, что обусловлено ростом газостатической компенсации веса блока (ΔP растёт), которая снижает вес блока на 10+25 % при малых l (5+10 м) и на 80+100 % при формировании составов из гидратных блоков общей длиной 40+80 м; увеличении скорости, которая на трение блока о стенку не влияет, а на III-ий член влияет по квадратичному закону.

Величины III-го и V-го членов уменьшаются при движении полых блоков, открытых с переднего торца. В этом случае газ заполняет одновременно интервал между блоками и пустоту блока объёмом V₀ = cm st. Работу проталкивания совершает весь газ объёмом V, а потери на трение вносит лишь часть газа в интервале между блоками, имеющая переменный объём V - V₀. Уменьшение G невелико и оно, как показывает падение Φ, с избытком компенсируется существенным снижением III-го члена и не менее заметным уменьшением V-го члена (вследствие уменьшения m).

14. Газовый гидрат имеет высокую холодопроизводительность плавления порядка 312+370 кДж/кг (гидрата).

Аккумуляция и генерирование холода (273+288 К) заключается в изохорических процессах охлаждения смеси гидратообразователь - вода по пути В-с-А (рис.17) холодным источником, образования гидратов и последующего их плавления А-с'-В в объекте холодопотребления. Выведены уравнения удельной холодопроизводительности гидратной суспензии в области жидкого и газообразного агента в зависимости от начальной концентрации гидратов $S_{г1}$, воды и жидкого агента в суспензии.

Для понижения T_B гидратной суспензии ниже температуры T_A её генератора, необходимо понизить её давление (А-1 на рис.17) ниже равновесного. Согласно принципу Ле-Шателье температура гидратов стремится по пути 1-2 к равновесной кривой а-ВНТ-а'. Решение задачи расчета аккумулятора холода, понижающего свою температуру при частичном либо полном разложении гидратов, заключается в ответе на вопросы: 1. Какая предельно низкая температура может быть получена при разложении всех гидратов? 2. Насколько необходимо уменьшить концентрацию гидратов в суспензии, чтобы получить необходимое понижение температуры? 3. Какая должна быть начальная $S_{г1}$, чтобы получить заданную концентрацию льда в льдоводяной суспензии? В диссертации приводятся решения этих задач.

Приведены примеры катратных аккумуляторов: 1. холода - в аппарате локальной гипотермии при использовании в гинекологии и акушерстве аккумулярованного при 275+277 К холода смеси хлороформ - вода для остановки кровотечений и уменьшения кровопотери; 2. тепла и холода - для термостатирования объектов в условиях периодических знакопеременных тепловых воздействий окружающей среды - на примере термостатирования при 294+297 К смеси хлора и 10 % раствора NaCl жидкого помещения на Луне (рис.18) в условиях длительных колебаний в течение 28 суток температур наружной оболочки от 123 до 423 К; температурная неоднородности в оболочке и компенсация неодинаковых подводов и отводов тепла устраняются циркуляцией смеси в оболочке и в компенсирующей теплообменной поверхности; гидратообразующая смесь создаёт динамическую изоляцию без необходимости компенсировать теплопритоки холодильным и нагревательным устройствами; 3. массы - для зарядки баллонов газобаллонных автомобилей смесью пропандий газ - вода с целью снижения энергос затрат и удорожания обслуживания; 6. для "замораживания" водоносных грунтов при $T_A > 273$ К во время строительных работ; используются R-40, 12В1, 21 и др., имеющие $T_{ВНТ} \approx 280$ К при атмосферном давлении.

4.6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В ТЕПЛОСИЛОВОМ ЦИКЛЕ

Свойств: 15. Равновесная кривая гидратообразования агента круче его кривой упругости.

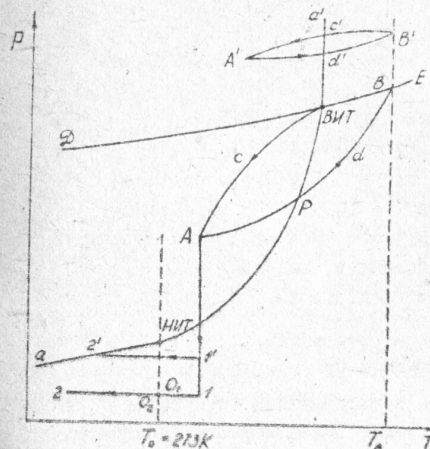


Рис.17. Процессы катратного аккумулятора холода. В-с-А, В'-с'-А' - аккумуляция холода; А-с'-В, А'-с'-В' - генерирование холода; А-1-0₂-0₂-2 - понижение температуры аккумулятора холода ниже температуры его генератора.

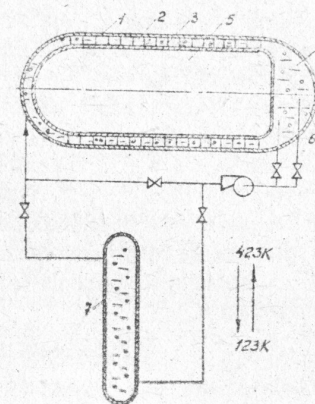


Рис.18. Пример применения катратного аккумулятора тепла и холода для термостатирования объекта в условиях периодических знакопеременных тепловых воздействий окружающей среды. 1- двустенная оболочка; 2- шелевое пространство - гидратообразующая смесь; 3- спиральные перегородки; 4- накопительная ёмкость; 5- термостатируемый объект; 6- фильтровальная перегородка; 7- компенсирующая теплообменная поверхность.

Применение ТК, сжимающего агент с малой затратой работы, позволяет осуществить прямой теплосиловой цикл кристаллогидратного двигателя (КРД), в котором работа расширения агента превышает работу его сжатия. Анализ выражений для работы цикла КРД $l_{цикла} = l_T - l_{ТК}$ и его КПД показывает, что: 1. при одной и той же разности $P_B - P_A$ $l_{цикла}$ увеличивается при уменьшении P_A ; 2. наличие в уравнениях для работ турбины и ТК отношения P_A/P_B и разности $P_B - P_A$ определяет (из производной $d(l_T - l_{ТК})/dP_A$) при постоянных T_A, P_A оптимальное $P_{опт}$, приводящее к максимальной $l_{цикла}$ ($P_{опт}$ найдено для газов, образующих гидраты I-ой и II-ой структуры); 3. целесообразно использовать для увеличения $l_{цикла}$ гидратообразователи с малыми P_A и K .

Большая крутизна гидратной кривой по сравнению с кривой упругости приводит к циклу КРД в большем интервале давлений (по сравнению с циклом Ренкина в том же интервале температур), получения газа с "избыточным" давлением и вынуждает многоступенчатое расширение пара в турбине с его промежуточным перегревом. КРД целесообразен в малом интервале температур (10+20 К), имеет малое отношение (около 0,2) работ сжатия и расширения $X = l_{ТК} / l_T$. X, однако, для КРД больше, чем для цикла

Рейкина, что несколько понижает (на 10+18 %) его эффективность по сравнению с циклом Рейкина на том же агенте или на водяном паре в том же малом интервале температур. Однако он имеет значительную величину увеличенной объёмной работы $V_v = V_{цикла} / V_A$ ("габаритную" характеристику цикла), увеличение которой целесообразно для снижения габаритов и массы двигателя. Эффективность действительного цикла КРД остаётся всё же довольно высокой ($\eta_{экс} = 30,3\%$ - при использовании разности температур морской воды $T_0 - T_I = 298 - 279 = 18\text{ K}$). КРД целесообразен в комбинированных теплоиспользующих ГТ для попутной выработки работы либо обеспечения их энергетической автономности, например в КО H_4S_NW (рис.9), а также в кватратных аккумуляторах работы, использующих аккумуляцию массы.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Состояние исследований свойств и перспективы применения обширного класса веществ - гидратообразователей, позволяющих с высокой эффективностью осуществить ряд энергосберегающих и безотходных кладотехнологических процессов, определяют своевременность и актуальность разработки термодинамических основ теории газогидратных трансформаторов и характеризуют её как новое и перспективное научное направление. Теория заключается в едином обобщающем подходе к многообразию ГТ, предложению на основе свойств газогидратов и разработке новых процессов, циклов и схем ГТ, установлении новых зависимостей, термодинамическом анализе, разработке методик расчетов и технико-экономического обоснования. Общие принципы и приёмы ГТ позволяют уменьшить объём экспериментальных исследований, количественных соотношений и свести рассмотрение нового ГТ к известному обобщенному.

2. Уникально свойство ГТ - высокая степень пригодности использования их по новому назначению. Использование принципа совмещения создаёт широкие возможности комбинированной выработки различных продуктов в едином технологическом процессе. Использование принципа блокирования при суммировании ГТ повышает глубину превращения обобщенного потока.

3. Кристаллогидратный метод опреснения характеризуется многообразием циклов и схем установок. Свойства газовых гидратов благоприятны для комбинированного получения в опреснителях помимо пресной воды других продуктов - солей, холода, концентрата тяжелой воды, работы. Комбинирование требует коррекции опреснительного цикла и, несколько повышая удельный расход энергии, как правило повышает эксергетический КПД схемы до 15+30 % и экономические показатели по сравнению с отдельным производством.

4. Термодинамический анализ опреснителей, выполненный на основе рассмотрения образцового и затем одностадийных циклов с последователь-

ным учетом причин необратимых потерь, показал, что:

4.1. Контактные кристаллогидратный и замораживающий способы опреснения термодинамически равноценны и значительно благоприятнее дистилляции, у которой вследствие высоких удельных потоков эксергии в зоне разделения велики потери работы из-за необратимости ΔT сверх минимума

4.2. Потери смещения, а также потери из-за ΔT сверх минимума - наибольшие в КО и КОР. Термические потери в КО примерно в 2 раза превышают потери смещения, в КОР эти потери примерно одинаковы. Основной путь их снижения - уменьшение ΔT в аппаратах и приближение процесса кристаллизации гидратов к дифференциальному;

4.3. Оптимальный $T_{I\text{ опт}}$ одностадийных КОК и КОР приблизительно соответствует $T_{I\text{ опт}}$ действительных установок;

4.4. Эксергетическая эффективность теплонасосных КО, КОК, КОР составляет 10+18 %. Наименьшие значения относятся к КО и слабосоленым растворам, наибольшие - к КОК, КОР и концентрированным растворам. Эффективность теплоиспользующих КО, КОК, применяющих теплоту низкого потенциала порядка 313+323 K и разность температур морской воды, составляет 4+10 %.

4.5. Причинный метод термодинамического анализа позволяет учесть вклад и влияние каждой причины потерь на эксергетическую эффективность установки, установить качественную и количественную взаимосвязь между ними.

5. Удельные приведенные затраты для КОР $W_4C_0 - W_4C_0$, выполненного в виде бетонного модуля, в интервале 500+1000 м³ (пресной воды) /сут оцениваются в 1+1,5 руб/м³ (В) в ценах 1988 г.

6. Впервые установленные закономерности скорости гидратообразования при кипении ледяного агента в водосолевом растворе, протекающего в кинетической области (так как выполняется закон действующих масс, скорость зависит от температуры, энергия активации отрицательна, что характерно для кристаллизации водной фазы), в соответствии с разработанными кинетическими уравнениями II-го и III-го порядков, позволяет предсказать влияние S_B и $S_A, N_0/V, \Delta T_I$ и T_A на τ , а также S_I на константу скорости реакции. Обобщения (2), (5) позволяют значительно уменьшить объём трудоёмких экспериментов сложного многофакторного процесса гидратообразования и вместе с фазовой диаграммой (рис.1) и свойствами гидрата R-12 (табл.1) позволяют получить исчерпывающую информацию для проектирования Кр.

7. Работа затопленной вытеснительной СПК, работающей с противодавлением в "треугольном" режиме, показала устойчивость и стабильность сепарации и промывки гидратов от рассола. При производительности 0,23 кг (В) в составе гидратов/с·м² поперечного сечения СПК потери опреснённой воды на промывку составили около 10 %.

8. Экспериментально установленные условия фракционирования дейтерия при многоступенчатой кристаллизации и плавлении гидратов, вывод основных закономерностей гидратообразования и распределения дейтерия в ректификационной отборной колонне, сочетание 2-х принципов ГТ - совмещения и блокирования - создают основы принципиально нового газогидратного метода получения тяжелой (лёгкой) воды, эксергетическая эффективность которого в КО типа $W_4 C_0$ Н составляет не ниже 0,03 %.

9. Термокомпрессия газов дополняет традиционный способ объёмного механического сжатия и при использовании низкопотенциального тепла позволяет при несколько худшей эксергетической эффективности существенно уменьшить расходы электроэнергии. Эффективность ТК увеличивается, а удельная масса уменьшается при снижении начальной плотности газа и увеличении отношения P_2/P_1 . Безмашинный ТК Н-П.С. конструктивно прост и пригоден для получения высоких давлений газа (с большими массовыми расходами), труднодостижимых промышленными компрессорами.

10. Предложенные впервые схема, процессы и конструктивные решения газогидратного газопровода, оценка его гидравлических потерь, использование методик расчетов станций А, В, С и подробная технико-экономическая оценка показали следующие принципиальные преимущества нового газопровода по сравнению с газовыми умеренного и повышенного давлений и жидкостными газопроводами:

10.1. Увеличение пропускной способности в 1,5-3 раза вследствие повышения плотности (по сравнению с газом) "упаковки" газа в гидратах и скорости транспортировки до 12-25 м/с и выше; при $w_1 > 18$ м/с производительность газогидратного газопровода превышает также и производительность жидкостного газопровода.

10.2. Упрощение газоперекачивающих агрегатов путём использования безмашинного термокомпрессионного оборудования большой единичной мощности и уменьшения количества сжимаемого газа на станциях В в 3-5 раз (сжимается только примерно половина количества газа, транспортируемого в интервалах между блоками, а газ в гидратных блоках на станциях В не обрабатывается).

10.3. Неэкстремальные параметры транспортировки - умеренные давления и температуры 276-286 К; при понижении давления транспортировки до 1-2 МПа снижаются требования к качеству стали и не исключена замена металлических труб стеклопластиковыми.

10.4. Получена транспортная из северных районов газодобывающей пресной воды (2,4-3,6 кг (В)/кг (газа)) и холода, производимого при плавлении гидратов (1,2-1,9 мДж/кг (газа)).

Оценивается, что при $D = 1,42$ м и сравнительно небольшой скорости $w_1 = 12$ м/с газогидратный газопровод сможет транспортировать 59,89 млрд. $м^3$ газа/год, $351,0 \cdot 10^3$ $м^3$ пресной воды/сут и холодопроизводи-

тельность около 2,1 млн. кВт. Экономический эффект внедрения гидратного газопровода длиной 3000 км (учтены нормативы строительства и эксплуатации газовой промышленности) оценивается в 203-368 млн. руб./год (без и с продажей холода), а технический уровень соответственно 3,4-3,5 руб./млн. $м^3$. км (в ценах 1988 г.).

11. Холодильные ГТ производят холод путём испарения агента или плавления гидратов ниже температуры среды. Компенсирующие процессы осуществляют прямые и обратные циклы. В прямых циклах повышена температура теплоиспользования (до 313-323 К). В обратных циклах снижен расход циркулирующего агента (в 5 раз). Производство "гидратного" холода благоприятно при комбинировании с другими ГТ и имеет эксергетическую эффективность порядка 20 %.

12. Клатратные аккумуляторы тепла, холода и массы могут иметь многочисленные применения. Изменения P_A и P_B в газовой области, а также концентрации раствора позволяют сдвигать температуру фазового перехода по сравнению с температурой теплового источника, "зарядившего" аккумулятор. Особенно перспективно использование аккумулятора в знакопеременных тепловых процессах.

13. Крутизна гидратной кривой повышает удельную объёмную работу (благоприятную "габаритную" характеристику) теплового газогидратного цикла. Эффективность цикла увеличивается при использовании гидратообразователя с малыми μ_A и μ_B , уменьшением P_A и приближением P_B к оптимальному.

14. Совокупность научных положений и результатов, новые процессы, циклы и схемы, количественные соотношения, методики расчетов, термодинамический анализ ГТ составили термодинамические основы расчета и проектирования установок принципиально новой газогидратной технологии, использующей газопереносчики в различных хладотехнологических процессах.

Содержание работы отражено в публикациях:

1. Мартиновский В.С., Мельцер Л.З., Смирнов Л.Ф., Клецунов В.И. Определитель морской воды. А.с. № 355068 с приорит. от 21.10.1970.
2. Смирнов Л.Ф., Клецунов В.И. Способ получения холода. А.с. № 355459 с приорит. от 8.2.1971.
3. Смирнов Л.Ф., Клецунов В.И. Холодильная автоматика. А.с. № 360525 с приорит. от 15.2.1971.
4. Смирнов Л.Ф., Дяченко В.К. Холодильная установка. А.с. № 482599 с приорит. от 8.11.1973.
5. Смирнов Л.Ф. Способ охлаждения различных объектов. А.с. № 661114 с приорит. от 26.3.1973.
6. Смирнов Л.Ф. Газообменное устройство. А.с. № 1023010 от 19.5.1976.
7. Смирнов Л.Ф. Способ получения газа высокого давления. А.с. № 737644 с приорит. от 2.9.1976.
8. Смирнов Л.Ф. Термокомпрессор. А.с. № 949225 с приорит. от 2.9.1975.
9. Смирнов Л.Ф. Способ транспортировки природного газа. А.с. № 896854 с приорит. от 17.7.1973.
10. Смирнов Л.Ф. Газопровод для транспортировки природного газа в виде газовых гидратов. А.с. № 711738 с приорит. от 4.1.1976.

11. Martynovsky V.S., Smirnov L.F. Experimental research of the crystal hydration method in the water desalination process. Report on the meeting of commission 3 of the International Institute of Refrigeration, 15-20 September, Prague, 1969.
12. Martynovsky V.S., Smirnov L.F. Conversion of saline sea water to fresh by the hydrate method. 12th International Congress of the Refrigeration, Commission 6 B, Madrid, 1967, Bulletin of the International Institute of Refrigeration, 1967, pp.1-7.
13. Martynovsky V.S., Smirnov L.F. On using the temperature difference of sea water for demineralization. 4th International Symposium on Fresh water from the sea, vol.3, pp461-469, September, Heidelberg, 1973.
14. Smirnov L.F., Parkhitko V.M., Zverkhovskiy V.L., Burtov O.A., Razuvaev N.I., Dovzhko F.E., Kleiman M.G., Dzyan V.I. Freeze desalination and concentration apparatus. Patent of USA No. 4112702, Sep. 12, 1978.
15. Smirnov L.F., Parkhitko V.M., Zverkhovskiy V.L., Burtov O.A., Razuvaev N.I., Dovzhko F.E., Kleiman M.G., Dzyan V.I. Appareil de distillation et de concentration par congelation. Patent of France N 7704574, 17, 2.1977.
16. Smirnov L.F. Способ обессоливания воды. А.с. № 487021 с приорит. от 17.2.1971.
17. Мартыновский В.С., Смирнов Л.Ф. Термодинамический анализ основных методов опреснения морских и солёных вод. Теплоэнергетика № 6, 1966, с.74-78.
18. Мельцер Л.З., Смирнов Л.Ф. Гидратные свойства фреона 12. Холодильная техника № 5, с.21-25. 1968.
19. Смирнов Л.Ф. Экспериментальное исследование процесса образования гидратов фреона 12. Холодильная техника, № 2, 1973, с.28-34.
20. Мартыновский В.С., Смирнов Л.Ф. Применение атомной энергии для опреснения морской воды гидратным методом. Известия вузов СССР - Энергетика, № 5, 1967, с.70-76.
21. Смирнов Л.Ф. Минимальная работа опреснения солёной воды. Водоснабжение и санитарная техника, № 2, 1970, с.1-4.
22. Мартыновский В.С., Смирнов Л.Ф., Клецунов Е.И. Использование разности температур морской воды для её опреснения. Известия вузов СССР - Энергетика, № 1, 1974, с.91-96.
23. Смирнов Л.Ф., Клецунов Е.И. Энергозатраты кристаллогидратных опреснительных циклов, использующих природную разность температур морской воды. Известия вузов СССР - Энергетика, № 11, 1974, с.67-72.
24. Смирнов Л.Ф., Клименко В.В. Использование глубоинной морской воды для получения пресной воды и холода. Холодильная техника, № 1, 1975, с.34-37.
25. Клецунов Е.И., Смирнов Л.Ф. Экспериментальное исследование кинетики образования гидратов фреона 12 в сточной воде. Известия Северо-Кавказского научного центра и высшей школы. Химия и химическая технология, № 2, 1976, с.86-89.
26. Смирнов Л.Ф., Клецунов Е.И. О кристаллогидратном способе получения холода. Холодильная техника, № 8, 1973, с.19-21.

27. Смирнов Л.Ф., Рашковский В.М., Клецунов Е.И. Вымораживающая опреснительная установка. А.с. № 347247 с приорит. от 23.10.1970.
28. Смирнов Л.Ф., Рашковский В.М., Клецунов Е.И. Способ перемещения монтажного разъема бетонных строительных конструкций. А.с. № 337599 с приорит. от 26.10.1970.
29. Смирнов Л.Ф., Рашковский В.М. Вымораживающий опреснитель. А.с. № 395331 с приорит. от 9.6.1971.
30. Смирнов Л.Ф., Рашковский В.М. Способ аккумуляирования холода. А.с. № 438648 с приорит. от 7.6.1972.
31. Смирнов Л.Ф., Цевелев О.В. Опреснитель морской воды. А.с. № 564868 с приорит. от 29.5.1973.
32. Смирнов Л.Ф., Клименко В.В. Опреснитель морской воды. А.с. № 608767 с приорит. от 29.11.1976.
33. Пархитко В.М., Смирнов Л.Ф. Вымораживающая опреснительная установка. А.с. № 602750 с приорит. от 23.2.1976.
34. Смирнов Л.Ф., Пархитко В.М., Зверховский В.И., Буртов О.А., Рazuvaev Н.И., Довжко Ф.Е., Клейман М.Г., Дзыан В.И. Вымораживающая опреснительная установка. А.с. № 602751 с приорит. от 23.2.1976.
35. Смирнов Л.Ф., Пархитко В.М. Вымораживающий опреснитель-концентратор. А.с. № 613171 с приорит. от 23.2.1976.
36. Смирнов Л.Ф., Бондарев И.Т. Использование авиационных турбоагрегатов для опреснения воды. Водоснабжение и санитарная техника, № 6, 1969, с.36.
37. Мельцер Л.З., Смирнов Л.Ф., Клецунов Е.И., Рашковский В.М., Файнберг М.А., Блязи Е.Н., Козлов В.Н., Ривкин М.Н., Райкова И.Г. Очистка сточной воды при помощи кристаллогидратной технологии. Водоснабжение и санитарная техника, № 12, 1973, с.12-18.
38. Мартыновский В.С., Мельцер Л.З., Смирнов Л.Ф., Файнберг М.А. Технико-экономические характеристики современных опреснительных установок. Холодильная техника, № 3, 1967, с.10-14.
39. Рашковский В.М., Смирнов Л.Ф., Троицкий П.А. Переоборудование компрессора ФВ-6 для работы без контакта агента со смазкой. Холодильная техника, № 3, 1969, с.45-46.
40. Мартыновский В.С., Мельцер Л.З., Смирнов Л.Ф., Бондарев И.Т., Файнберг М.А. Использование авиационных ГТУ в крупных опреснительных установках. Холодильная техника, № 11, 1970, с.11-15.
41. Смирнов Л.Ф., Блязи Е.Н., Рашковский В.М., Пархитко В.М., Дяченко В.К., Краснощекнов В.В., Егорова Л.Е. Вымораживающий опреснитель малой производительности. Холодильная техника и технология, вып. 25, 1977, с.26-29.
42. Смирнов Л.Ф. Способ опреснения воды. А.с. № 755755 с приорит. от 15.11.1971.
43. Алексеев В.П., Смирнов Л.Ф. Кристаллизационные методы опреснения морских и соленых вод та очищения сточных вод. Вестник АН УССР, № 2, 1978, с.41-46.
44. Смирнов Л.Ф. О предотвращении уноса агента из контактных кристаллогидратных опреснителей. Холодильная техника и технология, вып. 23, 1979, с.80-85.
45. Смирнов Л.Ф., Рашковский В.М., Душко В.Ф. Особенности работы сепарационно-промывочной колонны кристаллогидратного опреснителя. Холодильная техника и технология, вып.27, 1978, с.61-71.
46. Смирнов Л.Ф. О повышении давления метана и природного газа путём перевода их через гидратное состояние. Газовая промышленность, № 2, 1979, с.62. Депонирована во ВНИИГазпроме за № 233 Д.
47. Смирнов Л.Ф., Мельцер Л.З., Клецунов Е.И. Кристаллогидратный способ опреснения солёной воды и установка для его осуществления. А.с. № 672845 с приорит. от 2.2.1977.
48. Смирнов Л.Ф., Клименко В.В. Опреснитель морской воды. А.с. № 709547 с приорит. от 3.1.1973.
49. Смирнов Л.Ф. Способ предотвращения уноса агента. А.с. № 766612 с приорит. от 16.7.1973.
50. Смирнов Л.Ф., Бакум Э.А. Минимальная работа разделения солёной воды. Депонирована ВНИИС ГОСстроя СССР, Реферат-Библиограф. указа-

- тель депонированных рукописей, вып. 3, 1981, с.6.
51. Смирнов Л.Ф., Бакум Э.А., Нейкова Л.В., Дяченко В.К. О кристаллогидратной схеме вредительного разделения солевых растворов. Холодильная техника и технология, вып. 30, 1980, с.66-73.
 52. Денисов Ю.П., Смирнов Л.Ф. Промежуточная станция установки для транспортирования по газопроводу гидратных блоков. А.с. № 809783 с приорит. от 14.8.1978.
 53. Смирнов Л.Ф., Бакум Э.А. Способ компрессии гидратообразующих газов. А.с. № 802604 с приорит. от 23.4.1978.
 54. Смирнов Л.Ф., Рашковский В.М. Термокомпрессор. А.с. № 840463 с приорит. от 22.3.1978.
 55. Смирнов Л.Ф., Дяченко В.К., Рашковский В.М. Главный модуль кристаллогидратного опреснителя. А.с. № 791391 с приорит. от 4.1.1979.
 56. Смирнов Л.Ф. Устройство для термостатирования объектов. А.с. № 821873 с приорит. от 5.6.1979.
 57. Смирнов Л.Ф., Денисов Ю.П. Способ подготовки гидратных блоков к транспортированию в магистральном газопроводе. А.с. № 1036636 с приорит. от 20.12.1978.
 58. Марков А.Ф., Смирнов Л.Ф., Денисов Ю.П. Конечная станция кристаллогидратного газопровода. А.с. № 799577 с приорит. от 25.5.1979.
 59. Смирнов Л.Ф., Бакум Э.А. Термокомпрессор. А.с. № 845523 с приорит. от 12.3.1980.
 60. Смирнов Л.Ф., Денисов Ю.П. Технико-экономические показатели и некоторые схемные и конструктивные решения кристаллогидратных опреснителей. Холодильная техника, № 8, 1980, с.20-25.
 61. Смирнов Л.Ф., Денисов Ю.П., Горшков В.А., Федосеев В.И., Шутов Л.С. Вспомогательные процессы в контактных кристаллизационных опреснителях. Холодильная техника и технология, № 35, 1982, с.109-115.
 62. Смирнов Л.Ф. Газоконвертер для формирования из газовых гидратов переохлажденных блоков. А.с. № 851877 с приорит. от 19.3.1980.
 63. Смирнов Л.Ф., Бакум Э.А., Горшков В.А., Федосеев В.И., Шутов Л.С. Способ отделения кристаллов от суспензии и колонна для отделения кристаллов от суспензии. А.с. № 866309 с приорит. от 3.1.1980.
 64. Смирнов Л.Ф., Бакум Э.А. Способ компрессии гидратообразующих газов. А.с. № 931956 с приорит. от 11.2.1980.
 65. Смирнов Л.Ф., Денисов Ю.П. Стрелочный перевод для установок трубопроводного пневмотранспорта грузов. А.с. № 882133 с приорит. от 22.5.1975.
 66. Бакум Э.А., Смирнов Л.Ф. Способ производства холода и установка для его осуществления. А.с. № 956933 с приорит. от 11.3.1981.
 67. Денисов Ю.П., Смирнов Л.Ф. Способ обессоливания минерализованных вод. А.с. № 861331 с приорит. от 6.3.1979.
 68. Бондаренко Л.Ф., Ильченко А.И., Красноокский С.И., Роговский Т.А., Семдянов И.Л., Смирнов Л.Ф., Шульгин С.П. Способ трубопроводного транспорта жидкости и система для его осуществления. А.с. № 1027467 с приорит. от 14.11.1980.
 69. Смирнов Л.Ф., Бакум Э.А. Способ опреснения воды и установка для его осуществления. А.с. № 1006387 с приорит. от 20.7.1981.
 70. Денисов Ю.П., Смирнов Л.Ф. Кристаллогидратная установка для обессоливания воды. А.с. № 997715 с приорит. от 6.12.1978.
 71. Смирнов Л.Ф., Денисов Ю.П., Горшков В.А., Федосеев В.И., Шутов Л.С. Газогидратный опреснитель. А.с. № 1006378 с приорит. от 1.12.1980.
 72. Бакум Э.А., Смирнов Л.Ф., Дяченко В.К., Мелязко Ф.С., Горшков В.А., Федосеев В.И., Шутов Л.С. Установка для опреснения соленой воды. А.с. № 1011659 с приорит. от 12.1.1981.
 73. Смирнов Л.Ф. Газопровод для транспортировки природного газа в виде газовых гидратов. А.с. № 1076371 с приорит. от 26.2.1979.
 74. Смирнов Л.Ф., Бакум Э.А., Дяченко В.К. Фазовая диаграмма фреона 12 - растворы NaCl околоэвтектических концентраций.
 75. Денисов Ю.П., Смирнов Л.Ф. Способ предотвращения уноса агента. А.с. № 982716 с приорит. от 24.9.1980.
 76. Денисов Ю.П., Смирнов Л.Ф. Способ транспорта природного газа в виде газовых гидратов и установка для подготовки природного газа к

77. Бакум Э.А., Смирнов Л.Ф., Мелязко Ф.С., Сафонов Ю.М. Установка для опреснения воды. А.с. № 1053894 с приорит. от 20.12.1981.
78. Денисов Ю.П., Смирнов Л.Ф. Способ остановки и пуска кристаллогидратного газопровода. А.с. № 1030277 с приорит. от 3.5.1979.
79. Клименко В.В., Смирнов Л.Ф., Владимирский А.В., Говорущенко В.Т. Способ осушки скатого газа и установка для его осуществления. А.с. № 1117434 с приорит. от 16.3.1982.
80. Бакум Э.А., Смирнов Л.Ф. Способ транспортировки природного газа. А.с. № 1170216 с приорит. от 6.5.1983.
81. Бакум Э.А., Смирнов Л.Ф., Сафонов Ю.М., Орлов Г.Д., Агапова Р.П. Кристаллизационная установка для опреснения минерализованных вод. А.с. № 1243762 с приорит. от 17.10.1984.
82. Мельдер Л.Э., Смирнов Л.Ф. Опреснение соленой воды, гл. IX, с. 242-260. - В справочнике "Различные области применения холода", Москва, Агропроиздат, 1985, 271 с.
83. Смирнов Л.Ф., Орлов Г.Д. Кристаллогидратный опреснитель. А.с. № 1323970 с приорит. от 29.10.1985.
84. Смирнов Л.Ф., Мелязко Ф.С. Установка для концентрирования растворов. А.с. № 1330421 с приорит. от 22.7.1985.
85. Смирнов Л.Ф., Орлов Г.Д., Андреев В.И. Модуль кристаллизационного опреснителя. А.с. № 1327905 с приорит. от 29.10.1985.
86. Смирнов Л.Ф. Кинетические закономерности процесса образования газовых гидратов. Теоретические основы химической технологии, № 6, 1986, т.20, с. 755-765.
87. Смирнов Л.Ф., Орлов Г.Д., Андреев В.И. Сепаратор для отделения кристаллов солей от суспензии. А.с. № 1378887 с приорит. от 30.4.1986.
88. Чумак И.Т., Смирнов Л.Ф., Новиков И.И., Федосеев В.Д. Вымораживающий опреснитель-концентратор. А.с. № 1390109 с приорит. от 26.11.1986.
89. Смирнов Л.Ф. Способ кристаллизации газогидратов Смирнова. А.с. № 1421300 с приорит. от 23.12.1986.
90. Смирнов Л.Ф. О новых технологиях, использующих газогидраты. Теоретические основы химической технологии, № 6, 1989, т.23, с.308-322.
91. Смирнов Л.Ф., Чумак И.Т., Коляка В.В., Мелязко Ф.С. Способ переработки плодового, ягодного и овощного сырья. Патент России № 1576125 с приорит. от 23.3.1987.
92. Смирнов Л.Ф., Дяченко В.К., Черныш А.С., Бакум Э.А., Ветштейн В.И. Поисковые исследования газогидратного способа обогащения воды тяжелой водой. Журнал прикладной химии, № 7, 1989, с. 1479-1484.
93. Марков А.Ф., Смирнов Л.Ф., Сысоев В.А., Захаренко В.Т. Способ кондиционирования воздуха и устройство для его осуществления. А.с. № 1088112 от 18.9.1980.
94. Смирнов Л.Ф., Свененберг В.И. Домашний холодильник. Патент России № 1808077 от 8.6.89.
95. Смирнов Л.Ф. Способ гравитационного разделения потока суспензии. А.с. № 1706672 от 24.3.1989.
96. Смирнов Л.Ф. Технологическое использование газовых гидратов, с.137-165. - В сборнике научных трудов Государственного газового концерна НПО "Совгазтехнология" и ВНИИГАСА "Природные и техногенные газовые гидраты", Москва, 1990, 210 с.
97. Смирнов Л.Ф. Способ опреснения воды кристаллизацией и устройство для его осуществления. А.с. № 1795593 от 10.8.90.
98. Марков А.Ф., Нестеров А.Н., Смирнов Л.Ф. Способ кристаллизацией газовых гидратов. Исход. реш. о выдаче А.с. по заявке № 4869903 от 25.9.89.
99. Бакум Э.А., Смирнов Л.Ф., Дяченко В.К. Способ получения и хранения газовых гидратов. А.с. № 1723407 от 9.7.1989.
100. Смирнов Л.Ф. О колонной кристаллизации при концентрировании тяжелой воды газогидратным методом. Журнал прикладной химии, том 65, № 1, январь 1992., вып.1, с. 133-144.
101. Смирнов Л.Ф., Королева В.Н. Газогидратный способ опреснения минерализованной шахтной воды и установка для его осуществления. По-

док.реш. по заявке № 5051660 от 10.7.1992.
ЮЗ. Бакули В.А., Смирнов Л.С. Способ работы газобаллонной установки двигателя внутреннего сгорания. А.с. № 1795140 от 8.7.1989.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

ГТ - газогидратный трансформатор; КО, КОК, КОР - кристаллогидратные опреснители, опреснители-концентраторы, опреснители-разделители; Кр - кристаллизатор; П - плавитель; П-КОНД - плавитель-конденсатор; Д-КОНД - дополнительный конденсатор; СМК - сепарационно-промывочная колонна; К - компрессор; ТК - термокомпрессор; Н - насос; ВН - вакуум-насос; Т - теплообменник; Г - газатор; ДГ - дегазатор; Д - деаэратор; ГО - газораспределитель; ВЗО - воздухоотделитель; О - отстойник; И - испаритель; Тр - турбина; БАУ - блок адсорбционной установки; ВЗОХ - воздухоохладитель; ПМ - гидромотор; Ф - фильтр; В - вентилятор.

А, В - агент и вода, постоянные в уравнениях газогидратных превращений, точки образования и плавления гидратов в циклах на диаграммах Р-Т; Г - гидрат; m , M - масса, кг; μ - молекулярная масса, кг/кмоль; Т - температура, К; Р - давление, кПа; t - время, с; c - теплоёмкость, кДж/(кг·К); n - состав газогидрата, моль(В)/моль(А); τ - коэффициент извлечения пресной воды; V, v - объём и удельный объём, м³, м³/кг; ρ - плотность, кг/м³; $\Delta H, \Delta h$ - теплоты гидратообразования, кДж/кмоль(А), кДж/кг(В); λ_A, λ_a - теплоты таяния агента и льдообразования воды, кДж/кг(А), кДж/кг(В); q_p - удельная холодопроизводительность КО, кДж/кг(В); l - работа КО, кДж/кг(В) или ТК, кДж/кг(А); q - расход тепла в ТК, кДж/кг(А); τ - скорость гидратообразования, кг(В)/с·м³(Кр) или кмоль(В)/с·т³(Др); \dot{M}_p - мощность перемешивания в Кр, кВт; γ - отношение подачи агента и солёного раствора в Кр; S - концентрация соли, воды, агента, масс. доля, %, кмоль/м³, эквивалент, кДж/(кг·К); γ_X - концентрация H₂O в воде и кристаллах газогидратов, кг(H₂O)/кг; η - КПД, коэффициент преобразования; Φ - потери по причине, кДж, коэффициент диффузии, м²/с.

Разности температур, К; $\Delta T_1, \Delta T_3$ - на гидратообразование в I и III ступенях КОР и ГТ; ΔT_2 - на плавление гидратов во II ступени; $\Delta t_1, \Delta t_3$ - при теплопередаче при отводе теплоты гидратообразования в I и III ступенях; Δt_2 - то же при подводе теплоты плавления гидратов во II ступени; $\Phi T_1, \Phi T_3$ - "ушильные" потери в ступенях I и III.

ИНДЕКСЫ

А - агент, параметр гидратообразования; В - вода, параметр плавления гидратов; Г - гидрат; Л - лёд; ВПТ (ЛПТ) - верхняя (нижняя) инвариантная точка; С - массовый поток, параметр смеси, параметр при μ и ν ; Ф - величина; d_e - контактная величина; 1, 2 - параметры солёного раствора на входе-выходе из КО; I, II, III - ступени КОР; экс - эксцентрический; мех - перемешивание; н - насос; пр - прессовое устройство; тр - турбина.

Сид
3