

Автор ер,
К 48

Д.Т.Н., проф. Гайковскому
Владиславу Феликсови

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ХОЛОДИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

Аспирант КЛЕЩУНОВ Евгений Иванович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
И СХЕМ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ
МОРСКИХ И СТОЧНЫХ ВОД
ХОЛОДИЛЬНЫМ
(КРИСТАЛЛОГИДРАТНЫМ) МЕТОДОМ**

(Специальность 05.04.03—Гидравлические машины,
машины и аппараты холодильной и криогенной техники)

**АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК**

ОДЕССА — 1975

Работа выполнена в Проблемной лаборатории по холодильной технике Одесского технологического института холодильной промышленности.

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ - доктор технических наук,
профессор Л.З. МЕЛЬЦЕР

НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ - кандидат технических наук
Л.Ф. СМИРНОВ

ОФИЦИАЛЬНЫЕ СПОНЕНТЫ: заслуженный деятель науки
и техники УССР, академик
АН УССР, доктор технических наук, профессор Л.А. КУЛЬСКИЙ
кандидат технических наук,
доцент А.П. КУЗНЕЦОВ

ВЕДУЩЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ - ВНИИХОЛОДМАШ, г. Москва

Автореферат разослан "21" января 1975 г.

Защита диссертации состоится "24" февраля 1975 г.
в 10³⁰ часов на заседании Совета факультетов холодильной и
криогенной техники Одесского технологического института
холодильной промышленности.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах с подписью, заверенной печатью учреждения, просим направить в Совет института по адресу: 270000, г. Одесса, ГСП, ул. Петра Великого, 1/3.

Ученый Секретарь Совета
факультетов, доцент

Г.В. ЛИХНИЦКИЙ

Иск. № 03-52

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ

Одной из важнейших задач современности является обеспечение населения, промышленности, сельского хозяйства и других потребителей водой высокого качества. Темпы развития народного хозяйства настолько велики, что потребление пресной воды в СССР к 1980 г. увеличится до 22,8%, а в 2000 г. составит 66,6% от общих ресурсов речного стока.

Одновременно с ростом водопотребления увеличивается количество бытовых и производственных сточных вод, сбрасываемых в реки и озера.

Предотвратить загрязнение водоемов промстоками можно только введением на предприятиях водооборотной системы с деминерализацией сточных вод и предельным концентрированием их вплоть до сухого остатка.

Вопросу охраны природы в нашей стране уделяется большое внимание. Свидетельством тому служат Постановления, принятые ЦК КПСС и Советом Министров СССР.

В связи с увеличивающимся дефицитом пресной воды в настоящее время во многих странах мира ведутся исследования по разработке и усовершенствованию уже известных и поискам новых перспективных методов деминерализации морских, соленых и сточных вод. К числу последних относят холодильные методы — вымораживающий и кристаллогидратный, исследованию которого посвящена данная работа.

В сравнении с другими методами опреснения минерализованных вод кристаллогидратный метод имеет ряд достоинств.

Так по сравнению с дистилляцией отсутствует накипеобразование и отложение солей в аппаратах установки, уменьшается кор-

розия, что позволяет применять более дешевые конструкционные материалы.

Данные "Опытного" завода "ГИРЕДМЕТа" свидетельствуют, что выпарка сточной воды завода приводит к образованию глубоких раковин (6-8 мм) и свищей на теплопередающей поверхности (из стали X18H10T) в течение одного месяца.

Кристаллогидратный метод полностью использует технику замораживающего процесса, сохраняя все его достоинства: контактный теплообмен, низкую теплоту фазового перехода, малые энергозатраты, высокую степень энергетического совершенства. Его преимущество перед замораживанием заключается в работе при температурах близких к температуре окружающей среды. При этом повышается эффективность холодильного цикла и, вследствие уменьшения холодильной нагрузки, значительно снижается стоимость оборудования.

Недостаточная изученность как отдельных процессов, протекающих в аппаратах кристаллогидратной опреснительной установки, так и всей технологии опреснения в целом, не позволяют пока применить его в промышленных масштабах.

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Из литературного обзора выяснено, что до настоящего времени кристаллогидратный метод исследовался (Медведев И.Н., Смирнов Л.Ф., Бардан А., Кнокс В., Хесс М.) только для опреснения морских, соленых и шахтных вод (Чепцов А.С.). Сведения о проводимых исследованиях этого метода с целью его применения для деминерализации сточных вод промышленных предприятий в литературе отсутствуют.

Только после выяснения принципиальной возможности получения кристаллогидратов на основе выбранных агента и сточной воды, определения области температур и давления, в которой образуются гидраты, а также исследования кинетики процесса образования гидратов, целесообразно теоретически и экспериментально исследовать остальные процессы, протекающие в аппаратах установки.

Данные о фазовой диаграмме и влиянии исходного содержания сточной воды на фазовые равновесия, а также степень концентрирования являются необходимой первичной информацией для расчета гидратной деминерализационной установки.

Для создания надежной научной базы при проектировании и внедрении экономичных деминерализационных установок крупной производительности необходимо решить целый комплекс задач. Некоторые из них связаны с изучением частных процессов, протекающих в кристаллогидратной установке и созданием соответствующих аппаратов. Другие же вопросы касаются более общих аспектов внедрения, из которых одним из важнейших является энергоемкость опреснительных систем. С этой точки зрения заслуживает особого внимания методы, использующие для целей опреснения вторичные энергоресурсы, а также природную разность температур.

В связи с этим в работе были поставлены следующие задачи:

I. Выяснение принципиальной и практической возможности применения кристаллогидратного метода в процессах деминерализации сточных вод. Для чего необходимо:

а) выбрать для анализа "представительную" сточную воду предприятия;

б) обосновать выбор наиболее приемлемого гидратообразующего агента с учетом специфических особенностей деминерализационной установки;

в) экспериментально определить возможности концентрирования

сточной воды при гидратообразовании;

а) построить фазовую диаграмму для системы "агент-сточная вода" и определить влияние концентрации примесей сточной воды на фазовую диаграмму;

б) разработать конструкцию опытного кристаллизатора и экспериментально исследовать на нем кинетику стационарного процесса образования гидратов в сточной воде: скорость гидратообразования, выход пресной воды в гидратах, влияние интенсивности перемешивания, а также других факторов на кинетику процесса.

в. Изучить принципиальные возможности использования малых разностей температур, в частности, глубинных и поверхностных слоев морской воды, для ее опреснения.

В результате работы на основе новых теоретических и экспериментальных данных разработать рекомендации, которые можно использовать в проектировании кристаллогидратных деминерализационных установок.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА И АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Выяснена принципиальная и практическая возможность деминерализации и концентрирования промышленных сточных вод сложного химического состава кристаллогидратным методом. Впервые исследована кинетика стационарного процесса гидратообразования в сточной воде и определено влияние различных факторов на основные параметры процесса. Получены уравнения для скорости гидратообразования и выхода пресной воды в гидратах.

Изучены возможности использования малых разностей температур глубинных и поверхностных слоев воды Черного моря для ее опреснения и предложены новые эффективные циклы и схемы, в которых расход электроэнергии уменьшен в 3 раза по сравнению с известными схемами.

Полученные результаты используются в Институте технической

теплофизики АН УССР (Одесское отделение) при расчетах и проектировании опреснительных установок, предназначенных для деминерализации и предельного концентрирования сточных вод металлургических заводов и шахтных вод.

Материалы работы были использованы "Опытным" заводом "ГИРЕДМЕТА" при оценке перспективных методов деминерализации сточных вод завода.

Работа участвовала под девизом "Клатрат" в конкурсе "На лучшую работу по борьбе с загрязнением окружающей среды", проведенном в 1974 г. Северо-Кавказским научным центром высшей школы ИВ и ССО РСФСР, где была удостоена второй премии.

Результаты исследований отражены в 12 публикациях, из которых 4 авторских свидетельства.

СПЕЦИФИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Состав сточных вод многообразен и даже для одного и того же вида производства колеблется в широких пределах. Поэтому объектом исследования были выбраны сточные воды "Опытного" завода "ГИРЕДМЕТА", отличающиеся наиболее сложным химическим составом в системе Министерства цветной металлургии.

Средне-арифметическое содержание примесей в пробах сточных вод завода за 1970 г. приведено в таблице.

Состояние воды перед анализом	Содержание ионов, мг/л										
	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	ТБФ*	F ⁻	Fe ³⁺	РЗЭ*
Сточные воды завода после их обработки Ca(OH) ₂	1060	450	115	3716	2830	4130	262	115	24	5,4	8,8

* ТБФ - трибутилфосфат, РЗЭ - редкоземельные элементы
Основной примесью в сточных водах является аммонийная селитра, на которую приходится от 60 до 85% общего солесодержания.

Свойства гидратообразующего вещества непосредственно влияют на экономичность гидратного процесса. В деминерализационной установке гидратообразующее вещество является одновременно и холодильным агентом. Поэтому при выборе рабочего агента необходимо учитывать кроме термодинамических, физико-химических, физиологических и конструктивно-эксплуатационных свойств, требуемых в холодильной технике, еще и гидратные свойства, обусловленные специфичностью процесса деминерализации.

На основании литературного обзора и сопоставления данных о свойствах 46 гидратообразующих агентов выбран фреон-12, как наиболее полно удовлетворяющий комплексным требованиям. У него относительно высокая температура образования гидратов и сравнительно небольшое давление гидратообразования, малая растворимость в воде, он нетоксичен и взрывобезопасен. По сравнению с другими фреонами у него относительно невысокая стоимость. Фреон-12 получил широкое распространение в холодильной технике.

Для определения условий равновесия термодинамической системы "фреон-12-сточная вода" и выяснения влияния исходного солевого содержания сточной воды на температурную депрессию ВИТ системы были проведены специальные опыты в диапазоне температур 278-284 К и давлении 100-450 кПа.

Методика проведения эксперимента описана в диссертации.

Результаты экспериментов, обработанные на ЭВМ показаны на фазовой диаграмме (рис. 1) в координатах "давление-температура" $A'B'$ - представляет собой линию образования гидратов фреона-12 в сточной воде, для которой получено уравнение

$$\lg P = A - \frac{B}{T}, \quad (1)$$

где A, B - эмпирические коэффициенты, соответственно равные 29,411 и 7604,02.

Как видно из рис. 1, из-за присутствия компонентов сточной

воды ее гидратная линия ($A'B$) сдвигается влево параллельно линии гидратообразования в чистой воде.

Зависимость между концентрацией солей (S_1) в сточной воде и величиной понижения температуры верхней инвариантной точки ($\Delta T_{\text{вум}}$), определенная экспериментально, имеет вид

$$\Delta T_{\text{вум}} = K_c \cdot S_1, \text{ град}, \quad (2)$$

где $K_c = 1,69$ - коэффициент температурной депрессии для сточной воды завода, град/% солей.

Визуально процесс гидратообразования со сточной водой, наблюдаемый в опытном кристаллизаторе через смотровые окна, ничем не отличался от процессов гидратообразования, проводимых с раствором NaCl и водой Черного моря. Также как и в опытах с растворами NaCl процесс гидратообразования в сточной воде начинался лишь при перемешивании и значительном переохлаждении смеси "агент-сточная вода" (порядка $4-6^\circ\text{C}$).

Проведенные нами исследования по определению возможности концентрирования сточных вод при помощи газогидратной технологии показали, что однократный процесс гидратообразования в сточной воде увеличивает концентрацию всех ионов маточного раствора примерно на 30%.

В промышленной деминерализационной установке при наличии рециркуляции конечное солесодержание сточной воды будет значительно более высоким. Для сточной воды "Опытного" завода с низким исходным солесодержанием коэффициент извлечения пресной воды Π увеличивается, достигая величины 0,9, мало отличаясь от оптимального значения $\Pi_{\text{опт}}$. В этом случае конечное солесодержание S_2 оставшейся сточной воды после деминерализации, подсчитанное по полученному уравнению

$$S_2 = \frac{S_1}{1 - \Pi(1 - S_1)}, \quad (3)$$

составляет около 8%, то-есть солесодержание сточной воды увеличивается с 7,7 г/л до 80 г/л. Такое концентрирование в гидратной

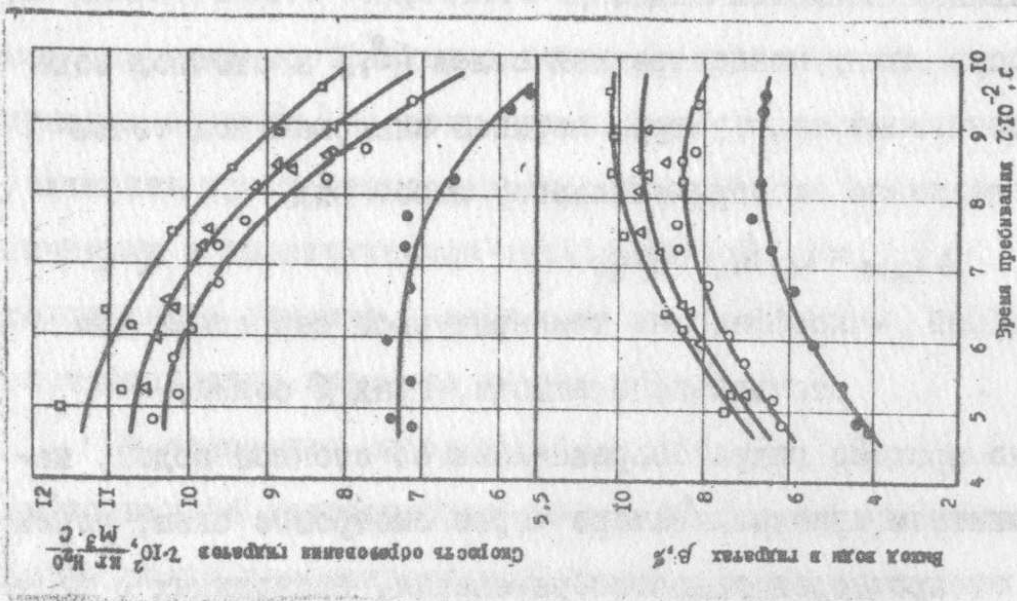


Рис. 2. Зависимость выхода воды в гидратах v и скорости образования гидратов z в кристаллизаторе от основных параметров процесса

\square	$\gamma = 0,5$	$\Delta T = 2$ К;	$n_n = 25$ с ⁻¹	} Сточная вода
\triangle	$\gamma = 0,5$	$\Delta T = 1$ К;	$n_n = 25$ с ⁻¹	
\circ	$\gamma = 0,4$	$\Delta T = 1$ К;	$n_n = 25$ с ⁻¹	
\bullet	$\gamma = 0,4$	$\Delta T = 1$ К;	$n_n = 25$ с ⁻¹	

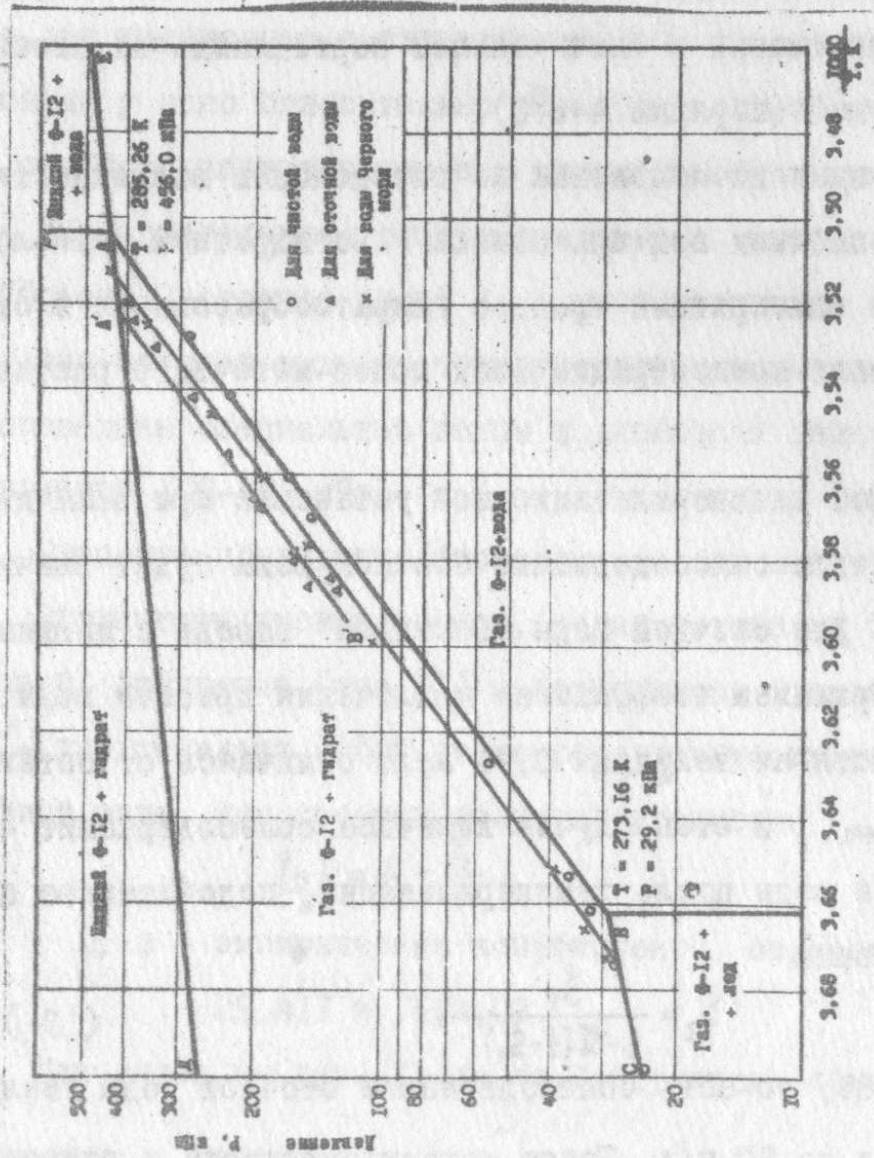


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы "Фреон-12 - вода"

установке можно достичь, обеспечив кратность рециркуляции

$$\psi = \frac{q_{\text{регн}}}{q_{\text{исх}}} = 7,92, \text{ величина которой определяется из выражения}$$

$$\psi = \frac{\pi(1-s_1)}{\beta} - 1. \quad (4)$$

Путем комбинирования газогидратного метода и дистилляции можно получить из сточных вод пресную воду и сухой остаток, используемый в качестве удобрения, сырья для выделения из него ценных компонентов.

В диссертации приведена разработанная нами схема комплексной переработки сточных вод на базе деминерализационной газогидратной установки.

Особенность экспериментального исследования кинетики процесса образования гидратов в сточной воде состоит в выяснении влияния различных факторов на основные параметры процесса:

$$z, \beta, d_0 = f(\psi, \tau, N, \rho_{\text{сус}}, G_{\text{плав}}, X_{\text{см.в}}, L/d_{\text{кр}}, \Delta T, \Delta t \dots) \quad (5)$$

В настоящее время не представляется возможным установить аналитически вид этих сложных зависимостей в обобщенной критериальной форме из-за недостаточного количества опытных данных. Поэтому в процессе эксперимента находились частные зависимости, основываясь на полученных данных и их обработке.

z — скорость образования гидратов, характеризует производительность кристаллизатора

$$z = \frac{1}{V_{\text{кв}}} \frac{dG_{\text{г.г}}}{dt}, \quad \text{кг/м}^3 \cdot \text{с} \quad (6)$$

β — выход гидратной воды

$$\beta = \frac{dG_{\text{г.г}}}{dG_{\text{см.в}}} \cdot 100, \% \quad (7)$$

Величина β характеризует совместно с коэффициентом извлечения пресной воды π кратность рециркуляции сточной воды в кристаллизаторе.

Средний размер кристаллогидратов оценивается приблизительно величиной $d_0 \approx 180 \mu$.

Поиск максимальных значений выхода гидратной воды β при разностях температур $\Delta T = 1-2^\circ\text{C}$, отношении расходов фреона и сточной воды $\Psi = 0,4$ и $0,5$, объема суспензии в кристаллизаторе $V_{\text{сус.}} = 45-48$ л при постоянной частоте вращения вала мешалок $n_m = 25 \text{ с}^{-1}$ производился в диапазоне времени пребывания τ в реакторе от $4 \cdot 10^2 \text{ с}$ до 10^3 с .

Скорость образования гидратов γ и выход гидратной воды β определялись из энергетического баланса кристаллизатора.

В соответствии с методикой исследования была составлена программа испытаний, которая состояла из пяти этапов. В каждом этапе было выявлено влияние отдельных факторов ($\Delta T, \Psi, \tau, N, G_{\text{плав}}$) на основные параметры процесса гидратообразования в сточной воде.

Опыты проводились на установке непрерывного действия. Для экспериментов был выбран кристаллизатор горизонтального типа, так как в нем уменьшено вредное влияние гидростатического столба суспензии, повышающего в нижней части аппарата давление кипения агента, а следовательно, уменьшающего разность температур на теплопередачу при кипении агента. Следует отметить, что для фреона-12, примененного в качестве гидратообразующего агента в сточной воде, $dt/dh = 0,85$ град/м гидростатического столба суспензии.

Опытный кристаллизатор, изготовленный из нержавеющей стали Х18Н10Т, объемом 70 л (длина 1000 мм, диаметр 302 мм), изолирован поролоном в полиэтиленовой пленке. Перемешивание суспензии осуществлялось 5 турбинными мешалками открытого типа с восемью плоскими наклонными лопастями. Мешалки расположены на горизонтальном валу, приводимом через редуктор электродвигателем постоянного тока.

Для сжатия агента использован экспериментальный крейцкопфный компрессор без смазки с пластмассовыми поршнями, разработанный в ОТИХП.

Во время проведения эксперимента в стационарном режиме продолжительностью 2-4 часа фиксировались через каждые пять минут параметры потоков жидкого и газообразного фреона, суспензии и сточной (соленой) воды: давление, расходы, температура, частота вращения вала мешалок, объем суспензии в кристаллизаторе, мощность нагревательных элементов.

Приборы измерения были выбраны такими, что предельная относительная погрешность режимов с β_{\max} составляла 9%.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА.

Результаты, полученные после обработки экспериментальных данных, представлены в виде графиков на рис. 2. Для кривых скорости образования гидратов τ и выхода гидратной воды β получены уравнения

$$\tau = A_1 + B_1\tau - C_1\tau^2, \quad (8)$$

$$\beta = -A_2 + B_2\tau - C_2\tau^2, \quad (9)$$

коэффициенты для которых рассчитаны на ЭВМ "Одра-1204".

Анализ графиков позволил установить, что на скорость образования гидратов и выход пресной воды наибольшее влияние оказывает интенсивность перемешивания и наличие в воде поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Результаты опытов, проведенных на сточной воде "Опытного" завода "ГИРЕДМЕТ" качественно аналогичны результатам, полученным нами при работе на растворе NaCl . Однако количественно значения τ и β для сточной воды выше. Максимальное значение β_{\max} для 2% раствора NaCl составляет около 7%, в то время как для сточной воды при том же режиме работы $\beta \approx 10\%$, причем τ при $\tau = 8,5 \cdot 10^2$ с увеличивается примерно на 30%.

Большая производительность кристаллизатора при работе на сточной воде объясняется наличием в ней ПАВ.

Как известно, наличие ПАВ в воде понижает ее поверхностное натяжение. При перемешивании такой воды уменьшается размер капелек диспергированной водной среды, что существенно увеличивает поверхность тепло- и массопередачи. Кроме того, в присутствии ПАВ рассол свободнее уходит с поверхности образующихся кристаллов и рост их становится интенсивней. В конечном счете это приводит к увеличению скорости процесса гидратообразования.

Значение ψ характеризует объемную долю дисперсной фазы кипящего фреона, с увеличением которой межфазная поверхность при контактировании реагентов становится больше и, следовательно, возрастает скорость кристаллизации и выход воды в гидратах. При повышении ψ от 0,4 до 0,5 β_{\max} увеличивается примерно в 1,1 раза. При перемешивании устраняются местные перегревы суспензии и увеличивается межфазная поверхность контакта вследствие уменьшения среднего диаметра капелек жидкого и парообразного фреона. При повышении интенсивности перемешивания вдвое, результирующее увеличение скорости массопередачи приводит к повышению η примерно в 1,7 раза.

Расход энергии на перемешивание суспензии не превышает $6,5 \text{ МДж/м}^3$ на единицу производительности кристаллизатора по пресной воде, вышедшей в состав гидратов.

При увеличении времени пребывания реагентов в кристаллизаторе растет концентрация кристаллогидратов в суспензии, что приводит к увеличению выхода воды в гидратах β . При этом, однако, скорость гидратообразования η существенно снижается. Этот факт можно объяснить ухудшением массопередачи, вызванным наличием твердых гидратов, уменьшающих объемную поверхность контактирующих реагентов, а также уменьшением скорости обновления контакта фаз. Повышение температурного напора ΔT_1 незначительно увеличивает β и η при всех значениях τ . При возрастании ΔT_1

вдвое β_{\max} повышается примерно в 1,06 раза.

Чтобы началось массовое образование кристаллогидратов в реакторе необходимо появление в смеси "фреон-12-сточная вода" зародышевых кристаллов. Одним из практически удобных способов стимулирования процесса кристаллизации является переохлаждение смеси (примерно на 4-6 град.). Ускорения начала образования кристаллов можно добиться созданием местного переохлаждения в смеси резким кратковременным снижением давления в аппарате. В результате этого жидкий фреон-12, введенный в реактор, вскипает и на поверхности капель агента происходит образование зародышей кристаллов.

АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОГИДРАТНЫХ ЦИКЛОВ И СХЕМ.

В связи с тем, что для крупных опреснительных установок требуется значительный расход ценной электрической энергии, возникает необходимость поиска новых экономичных циклов и схем опреснения.

В природных условиях СССР представляет интерес возможность энергетического использования разности температур воды Черного моря для целей опреснения. Здесь холодная вода с температурой 281 К находится уже на глубине 30-60 м. При использовании термической неравновесности морской воды коэффициент преобразования соответственного цикла Карно, работающего в интервале температур 294К-281К, составляет 4,6%.

При разности температур порядка 13 градусов (294К- на поверхности и 281К - на глубине) "запас" эксергии заключенной в 1 м³ холодной глубинной воды, составляет 1,2 МДж/м³. Показано, что при условии обратимого проведения всех процессов эксергии 2 м³ холодной глубинной воды Черного моря было бы достаточно для получения около 1 м³ пресной воды (при $\eta = 50\%$).

В качестве возможных технических вариантов использования

терической неравномерности морской воды для ее опреснения нами предложены кристаллогидратные схемы и циклы (рис. 3 и 4).

Наиболее приемлемым гидратообразующим агентом для насосно-компрессионной схемы является фреон-40 (хлористый метил), а для насосного варианта - фреон-12.

Газогидратный цикл осуществляется при давлениях 0,1-0,475 МПа, основные надводные аппараты-сепаратор, плавитель и теплообменник работают под давлением около 0,25 МПа и в интервале температур 281-294 К.

На фазовой диаграмме (рис. 4) в координатах "давление-температура" для системы "хлористый метил-вода" условно представлены процессы описываемой установки, а также параметры узловых точек опреснительного цикла.

Давление P_4 определяется главным образом необходимостью проведения процесса сепарации 3-4 в области существования гидратов.

Удельная работа цикла с учетом гидратных характеристик применяемого агента, растворимости его в пресной воде и рассоле, а также принятого коэффициента извлечения определяется выражением

$$l_{гч} = (1+b)(l_{км} + l_{н} + l_{вн}). \quad (10)$$

Работу компрессора можно определить по выражению

$$l_{км} = \frac{\mu_r}{\mu_0 \cdot \eta} \cdot l_{гч} \cdot \frac{1}{\eta_{км}}. \quad (11)$$

Количество гидратообразующего агента в кг, необходимого для перевода 1 кг пресной воды в состав гидратов, равно $\frac{\mu_r}{\mu_0 \cdot \eta}$.

Из уравнения (11) следует, что работа компрессора незначительно зависит от молекулярного веса гидратообразующего агента. С точки зрения понижения энергетических затрат целесообразно применять агенты, имеющие высокое значение η .

Работа насоса суспензии определяется выражением

$$l_{н} = \left[\frac{1}{\beta} - 1 + \frac{\mu_r}{\mu_0 \cdot \eta} + 1 \right] \cdot (P_4 + \Delta P_{3-4} - P_2) \cdot \frac{1}{\eta_n}. \quad (12)$$

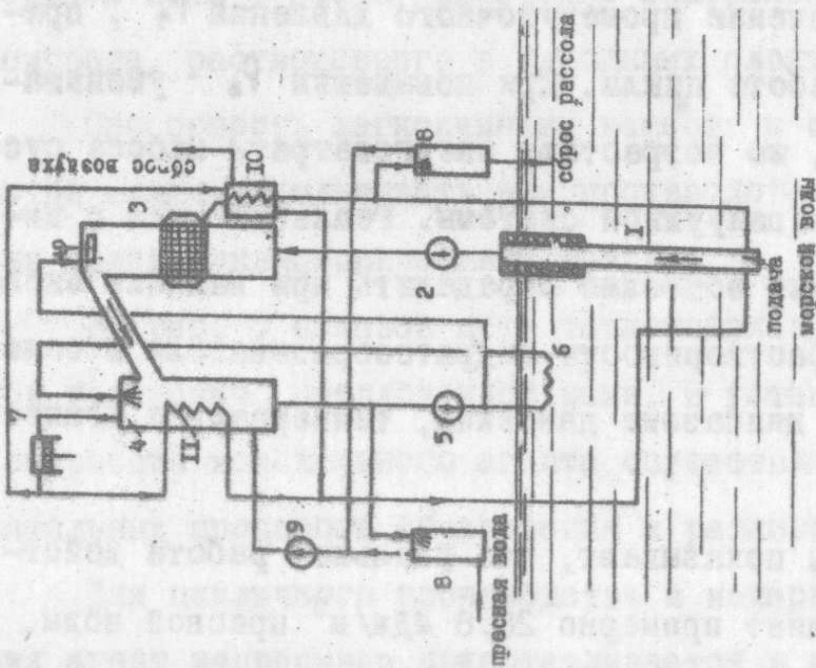


Рис. 3. Схема кристаллогидратной насосно-компрессионной опреснительной установки

1-трубопровод-кристаллизатор; 2-насос суспензии; 3-сепарационно-промывочная колонна; 4-плавитель; 5-насос рециркуляционной и промывочной воды; 6-теплообменник; 7-компрессор; 8-дегазатор; 9-вакуумнасос; 10-конденсатор-воздухоотделитель; II-конденсатор

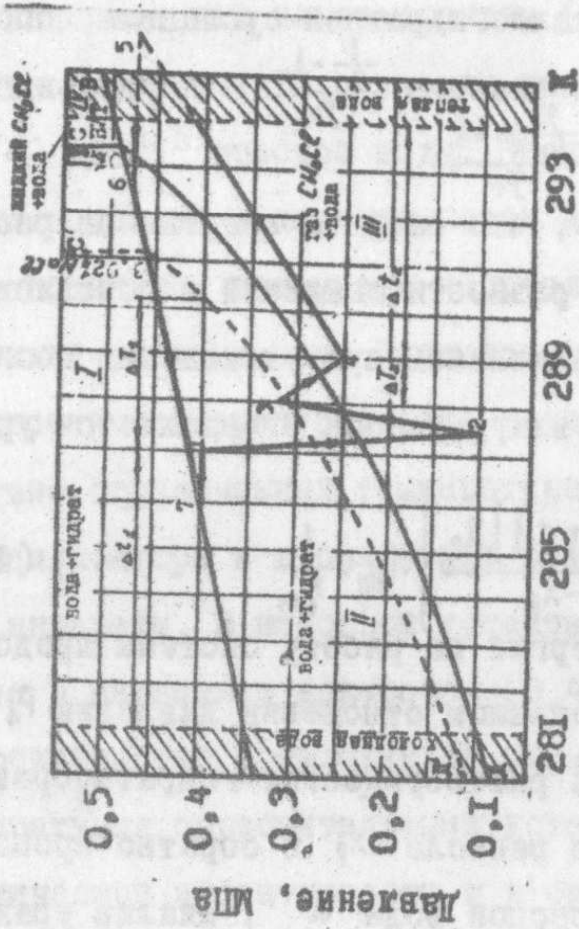


Рис. 4. Кристаллогидратный насосно-компрессионный опреснительный цикл с использованием разности температур морской воды

I-начало процесса гидратообразования; I-2-процесс образования гидратов и подъем суспензии в кристаллизаторе на поверхность моря; 2-3-сжатие кристаллогидратной суспензии насосом; 3-4-процесс сепарации и отмычки кристаллов от рассола (протекает с понижением давления и повышением температуры); 4-плавление гидратов в плавителе; 4-5-сжатие агента в компрессоре; 5-6-охлаждение и конденсация агента в конденсаторе; 6-7-дресселирование жидкого агента в кристаллизаторе; 7-кипение агента в трубопроводе-кристаллизаторе

Комплекс, представленный в квадратных скобках, представляет объемный удельный расход кристаллогидратной суспензии, состоящий из удельного объемного расхода рассола $\frac{1}{\rho} - 1$ и удельного объемного расхода твердых гидратов $\frac{\mu_r}{\mu_s \cdot n} + 1$.

Из уравнения (12) следует, что затрата энергии на работу насоса суспензии при заданной разности давлений в основном определяется величиной β , увеличиваясь при уменьшении последней.

Расход энергии на работу вакуумнасоса определяется уравнением

$$l_{\text{вн}} = \left\{ \frac{x_{\text{пр.в}}}{100 - x_{\text{пр.в}}} + \frac{\left[\frac{1}{K(1-s)} - 1 \right] x_p}{100 - x_p} \right\} \cdot l_{\text{аг}} \cdot \frac{1}{\eta_{\text{вн}}} \quad (13)$$

Таким образом, расход энергии на работу системы предотвращения уноса агента при фиксированном отношении давлений P_4/P_{q2} и заданном $\eta_{\text{вн}}$ пропорционален растворимостям гидратообразующего агента в пресной воде $x_{\text{пр.в}}$ и в рассоле x_p и обратно пропорционален коэффициенту извлечения пресной воды K . Анализ уравнений (10), (11), (12) и (13) показывает, что в интервале давлений $P_5 - P_2$ для агентов, имеющих достаточно высокую растворимость в воде (выше 1%) существует значение промежуточного давления P_4 , приводящее к минимальной работе цикла. При повышении P_4 уменьшается работа компрессора, но возрастает энергозатраты насоса суспензии и, главным образом, вакуумной системы. Реальный цикл с минимальными энергозатратами возможно определить при наличии экспериментальных данных по растворимости гидратообразователя в солевых растворах в широком диапазоне давлений, температур и концентраций.

Проведенные расчеты показывают, что удельная работа действительного цикла составляет примерно $28,8 \text{ МДж/м}^3$ пресной воды.

Для малорастворимых в воде гидратообразующих веществ минимуму $l_{\text{вн}}$ соответствует равенство $P_4 = P_5$, что означает отсутствие компрессора. В этом случае насосно-компрессионный цикл

превращается в насосный. Схема и цикл насосного варианта приведены в диссертации. Удельная работа действительного насосного цикла, подсчитанная по уравнениям (10), (12) и (13) при работе установки на фреоне-12 с учетом гидратных свойств агента составляет $9,42 \text{ МДж/м}^3$ пресной воды. Несмотря на энергетическое преимущество насосной установки перед насосно-компрессионной, невозможно однозначно, без учета капитальных затрат отдать предпочтение какой-либо из них. Насосная схема требует в принципе большей разности температур теплой и холодной воды. В этой схеме, вследствие ограниченных температурных разностей на теплопередачу в кристаллизаторе и в плавителе, возрастают капитальные затраты на эти аппараты. В насосной установке, кроме того, более высокое давление в надводных аппаратах ($0,475 - 0,55 \text{ МПа}$).

Преимущество предложенных схем, по сравнению с известными газогидратными опреснительными установками, заключается в большей энергетической эффективности и в существенном снижении капитальных затрат на холодильное оборудование. Данные схемы могут быть использованы, помимо опреснения, для попутного концентрирования морской воды с целью извлечения минеральных солей, а также сероводорода, растворенного в глубинных слоях Черного моря.

Способность легкокипящих веществ к образованию газовых гидратов можно использовать для производства холода, пригодного для целей кондиционирования воздуха.

На рис. 5 показан цикл теплоиспользующей гидратной холодильной установки, предложенной нами. В установке термохимическая компрессия холодильного агента осуществляется за счет последовательных процессов образования и разложения газовых гидратов.

Для циклического производства в испарителе холодильного действия агент непрерывно приготавливается в жидкой фазе посредством временного перевода его в "твердое" состояние с последующим плавлением. Компрессор на всасывающей стороне выполнен в виде

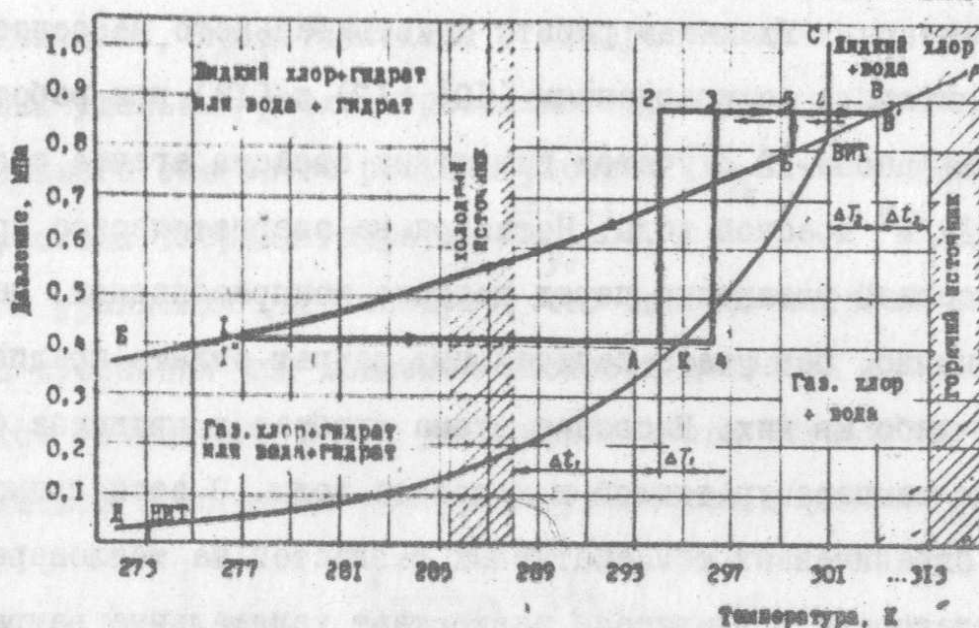


Рис. 5. Цикл кристаллогидратной холодильной установки
 I-I-кипение хлора в испарителе; I-A-нагрев газообразного хлора в переохладителе (A-точка образования гидратов); A-2-сжатие кристаллогидратной суспензии насосом; 2-Л-нагрев суспензии в теплообменнике; Л-B-нагрев суспензии в плавителе; (B-точка плавления гидратов); P-5-переохлаждение жидкого агента в переохладителе; 5-6 и 6-I - дросселирование агента в жидкой фазе и в области влажного пара, соответственно; B'-3-охлаждение рециркуляционной воды в теплообменнике; 3-4-дросселирование воды в кристаллизаторе; 4-A-охлаждение рециркуляционной воды в кристаллизаторе

кристаллизатора для образования кристаллогидратов, а на нагревательной - в виде плавителя-отстойника для разложения образовавшихся кристаллов с непосредственным получением жидкого хладагента и воды.

В качестве гидратообразующего вещества и одновременно холодильного агента в кристаллогидратной установке может быть использован хлор или сероводород.

Энергетический баланс установки в удельных величинах определяется выражением

$$Q_0 + Q_{пл} + Q_{н} + Q_{м} = Q_{кр}. \quad (14)$$

Эксергетическая эффективность холода, произведенного на

температурном уровне 277К оценивается по выражению

$$\eta_{\text{ккс}} = \frac{\eta_{\text{жа}}(1-x)}{\epsilon_{\text{к}}} \cdot \frac{[(\Delta H_{\text{гд}} - \tau_{\text{вип}}) + q_{\text{нег}}] \cdot \eta_{\text{к}} + \rho_{\text{н}} + \rho_{\text{м}}}{\quad} \quad (15)$$

К преимуществам кристаллогидратной холодильной установки можно отнести более низкую температуру горячего источника (313К по сравнению с 343–373К для абсорбционных установок), меньшую металлоемкость и капитальные затраты в связи с исключением из схемы конденсатора, дефлегматора и ректификатора.

Хотя для кристаллогидратной установки необходимы значительные количества ($0,95 \text{ м}^3/\text{ч} \cdot \text{кВт}$ холодопроизводительности) холодной воды с температурой 286К, отводящей теплоту гидратообразования в кристаллизаторе, но для этой цели можно использовать холодную глубинную морскую воду. Одним из экономичных вариантов может быть компоновка холодильной установки с кристаллогидратной опреснительной установкой, использующей природную разность температур морской воды. В этом случае холодная глубинная вода последовательно охлаждает кристаллизаторы опреснительной и холодильной установок.

Варианты новых циклов и схем рассмотрены в диссертации на уровне первичного обоснования их эффективности. Дальнейшая исследовательская работа в этом направлении должна создать базу для надежного определения всех технико-экономических характеристик и определения оптимальных инженерных решений.

ВЫВОДЫ.

I. На примере сточных вод "Опытного" завода "ГИРЕДМЕТА" экспериментально доказана принципиальная возможность деминерализации сбросных вод сложного химического состава кристаллогидратным методом с использованием фреона-12 в качестве гидратообразующего агента.

2. Экспериментально определена фазовая диаграмма для системы "фреон-12-сточная вода" "Опытного" завода "ГИРЕДИМЕТА", получено уравнение для гидратной кривой, рассчитан коэффициент температурной депрессии ВИТ данной системы, который составляет $1,69^{\circ}\text{C}/\% \text{соле}$.

Выведено, что процесс гидратообразования со сточной водой качественно сходен с процессом гидратообразования в растворах NaCl или в морской воде.

3. Однократное гидратообразование увеличивает концентрацию выходящей из деминерализационной установки проточек примерно на 30%. В промышленной деминерализационной установке, перерабатывающей сточные воды соленосодержанием до 10 г/л можно достичь их концентрирование примерно в 10 раз.

4. Установлено, что на выход пресной воды в гидратах наибольшее влияние оказывает присутствие в сточной воде поверхностно-активных веществ (ПАВ), затем степень турбулизации раствора и относительные расходы фреона и сточной воды.

Разность температур на гидратообразование незначительно влияет на основные параметры процесса.

5. Сравнение результатов опытов по скорости гидратообразования в сточной воде и растворе NaCl при одинаковых условиях позволило выделить лимитирующий процесс — массопередачу на поверхности "агент-раствор".

6. Кристаллизатор деминерализационной установки для уменьшения энергозатрат необходимо компоновать в горизонтальном положении для уменьшения вредного влияния гидростатического столба суспензии.

В опытном кристаллизаторе выход гидратной воды $\beta_{\text{max}} = 10,2\%$, причем скорость гидратообразования составляла $0,1 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{с}$ при объемном коэффициенте теплопередачи $K_v = 22,1 \text{ кВт/м}^3 \cdot \text{град}$ и

расходе энергии на перемешивание равном $5,2 \text{ МДж/м}^3$ пресной воды.

7. Проведенная теоретическая и экспериментальная работа позволяет рассматривать кристаллогидратный метод как один из перспективных методов деминерализации сточных вод предприятий Министерства цветной металлургии.

8. Предложены и теоретически обоснованы новые эффективные схемы и циклы, использующие вторичные энергоресурсы, а также природную разность температур (Черного моря) с целью получения пресной воды и холода:

а) расход электроэнергии для осуществления насосно-компрессионного опреснительного цикла составляет $28,8 \text{ МДж/м}^3$ пресной воды;

б) расход электроэнергии для насосного варианта опреснительной установки составляет $9,42 \text{ МДж/м}^3$ пресной воды;

в) в кристаллогидратной холодильной установке в качестве источника тепла может быть использована вода при температуре $313-323 \text{ К}$. При этом возможно получить холод на уровне 277 К при $\eta_{\text{экс}} \cong 0,17$.

ПУБЛИКАЦИИ ПО МАТЕРИАЛУ, ИЗЛОЖЕННОМУ В ДИССЕРТАЦИИ

1. Мартыновский В.С., Мельцер Л.З., Смирнов Л.Ф., Клецунов Е.И. Опреснитель морской воды. Авторское свидетельство № 355068. Бюлл. изобр., 1972, № 31, с.61.
2. Смирнов Л.Ф., Клецунов Е.И. Способ получения холода. Авторское свидетельство № 355459. Бюлл. изобр., 1972, № 31, с.136.
3. Смирнов Л.Ф., Клецунов Е.И. Холодильная установка. Авторское свидетельство № 360525. Бюлл. изобр., 1972, № 36, с.100.
4. Смирнов Л.Ф., Ращковский В.М., Клецунов Е.И. Способ герметизации бетонных строительных конструкций. Авторское свидетельство № 337599, Бюлл. изобр., 1972, № 15, с.134.
5. Клецунов Е.И., Файнберг М.А. Опреснение воды. В сб. "Человек и стихия", Л., Гидрометеиздат, 1971, с.109.

6. Клецунов Е.И., Смирнов Л.Ф. К очистке сточной воды при помощи кристаллогидратной технологии. В сб. тезисов докладов Республиканской (УССР) конференции "Комплексные проблемы опреснения соленых и очистки сточных вод", Одесса, 1973, с.82-83.
7. Смирнов Л.Ф., Клецунов Е.И. О кристаллогидратном способе получения холода. "Холодильная техника", 1973, № 8, 19-22.
8. Клецунов Е.И., Рашковский В.М., Файнберг М.А. Энергозатраты в кристаллогидратных опреснительных установках. В сб. "Холодильная техника и технология", Киев, "Техника", 1973, № 17, с. 30-33.
9. Мельцер Л.З., Смирнов Л.Ф., Клецунов Е.И., Рашковский В.М. и др. Очистка сточной воды при помощи кристаллогидратной технологии. "Водоснабжение и санитарная техника", 1973, № 12, с. 12-15.
10. Мартыновский В.С., Смирнов Л.Ф., Клецунов Е.И. Использование разности температур морской воды для ее опреснения. "Изв. вузов СССР - Энергетика", 1974, № 1, с.91-96.
11. Клецунов Е.И., Мельцер Л.З., Смирнов Л.Ф., Дяченко В.К. Малая кристаллогидратная холодильная машина. В сб. тезисов докладов на Всесоюзном совещании "Проблемы развития малых холодильных машин", Одесса, 1974, с.29-30.
12. Смирнов Л.Ф., Клецунов Е.И. Энергозатраты кристаллогидратных опреснительных циклов, использующих природную разность температур морской воды. "Изв. вузов СССР - Энергетика", 1974, № 11, с.67-72.

Результаты работы докладывались на III Национальной научно-технической конференции "Холодильная и автономная техника кондиционирования" (Варна, 1974), на научно-техническом Совете

"Опытного" завода "ГИРЕДМЕТА" (г.В.Пышма Свердловской области, 1970), на научно-технической конференции "Молодые ученые и специалисты - научно-техническому прогрессу области", Институт центр АН УССР (Одесса, 1972), на Республиканской (УССР) конференции "Комплексные проблемы опреснения соленых и очистки сточных вод" (Одесса, XII.1973), на Всесоюзном совещании "Проблемы развития малых холодильных машин" (Одесса, X.1974), на научных конференциях ОТИХП (1970-1973 гг.), на научной конференции Краснодарского политехнического института (1974).

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A, B, C - эмпирические коэффициенты уравнений;
 $b=0,05-0,1$ - доля пресной воды, потерянной в сепарационно-промывочной колонне при промывке гидратов;
 d - диаметр, м;
 ϵ - холодильный коэффициент;
 G - массовый расход вещества, кг/ч;
 g - удельный массовый расход вещества, кг/ч·м³ пресной воды;
 $\gamma = \frac{S_1 - S_2}{S_2}$ - доля пресной воды полученной в результате разделения единицы массы сточной воды;
 ΔH - теплота образования кристаллогидратов, кДж/кмоль;
 l - удельная работа сжатия, кДж/м³ пресной воды;
 l_{ad} - удельная адиабатическая работа сжатия, кДж/м³ пресной воды;
 L - длина кристаллизатора, м;
 M - молекулярная масса, кг/кмоль;
 n - состав гидрата, молей H₂O/моль агента;
 n_m - частота вращения вала мешалок, с⁻¹;
 N - расход энергии на перемешивание, Вт;
 P - давление, кПа;
 $\eta = \frac{y}{1-y}$ - коэффициент извлечения, %;
 q - удельное количество теплоты, эквивалентное работе устройства, кДж/кг;
 q_0 - удельная холодопроизводительность агента, кДж/кг;
 r_{ad} - скрытая теплота парообразования агента, кДж/кг;
 ρ - плотность, кг/м³;
 δ - солесодержание сточной (морской) воды, %;
 $\Delta T_1, \Delta T_2$ - соответственно температурный напор процессов образования и разложения гидратов, град;
 $\Delta t_1, \Delta t_2$ - соответственно разность температур в процессе теплопередачи при образовании и разложении гидратов, град;
 τ - время пребывания реагентов в кристаллизаторе, с;
 V - объем, м³;
 X - растворимость агента, % вес;
 x - степень сухости пара агента;
 η - эффективный к.п.д. устройства;
 η_k - термический коэффициент прямого обобщенного цикла;
 $\Psi = \frac{G_a}{G_b}$ - массовое отношение расхода агента к расходу сточной воды (степень орошения);
 η_{exc} - эксергетический к.п.д.

И Н Д Е К С И

- | | |
|----------------------------------|--------------------------------------|
| а - агент | м - мешалка |
| в - вода | н - насос |
| вг - вода в гидрате | нед - недорекуперация |
| вит - верхняя инвариантная точка | пав - поверхностно-активное вещество |
| вк - вакуумнасос | пл - плавитель |
| г - гидрат | р - рассол |
| га - газообразный агент | рец - рециркуляция |
| дг - дегазатор | ств - сточная вода |
| дц - действительный цикл | сус - суспензия |
| иск - исходное состояние | э - эквивалентный |
| к - Карно | 1 - начальное состояние |
| км - компрессор | 2 - конечное состояние |
| кр - кристаллизатор | 1...7 - точки цикла |