

ОДЕССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ХОЛОДА

На правах рукописи

БАКУМ Эдуард Арестарфович

**РАЗРАБОТКА ХОЛОДИЛЬНЫХ ГАЗОГИДРАТНЫХ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Специальность 05.04.03 – Холодильная и криогенная техника, системы кондиционирования

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Одесса-1996



Работа выполнена в Одесской государственной академии холода и Научно-исследовательском и конструкторско-технологическом институте холодильной техники и технологии "Агрохолод"

Научный руководитель :

Официальные оппоненты : доктор технических наук, профессор Недоступ В.И.  
доктор технических наук, профессор Магур В.А.

Ведущая организация : Одесская государственная академия пищевых технологий.

Защита состоится "30" сентября 1996 г. в 11 часов "00" мин.  
на заседании специализированного Совета Д.05.20.01. при  
Одесской государственной академии холода по адресу:  
270100, Украина, г.Одесса, ул.Дворянская, 1/3,  
- ученый совет ОГАХ

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОГАХ.

Автореферат разослан "29" августа 1996 г.

Ученый секретарь  
специализированного Совета  
доктор технических наук,  
профессор

В.А.Календерьян

" " 1996 г.

Исх N

## Актуальность проблемы

Мировое сообщество столкнулось с проблемой истощения невозобновляемых источников энергии, затрагивающей интересы потомков.

Частичное решение этой проблемы возможно путем уменьшения потерь при производстве, передаче и потреблении энергии. Для решения ряда задач этого класса представляются перспективными технологии, использующие гидраты газов и органических жидкостей.

Возможности использования гидратов в различных отраслях хозяйства исследуются в центрах и лабораториях США, Канады, Японии и других стран.

В странах СНГ газовые гидраты изучались, в основном, для прогнозирования естественной аккумуляции природных газов, их добычи и предотвращения аварий при добыче и транспорте газа в Северных районах (Макогон Ю.Ф., Бухгалтер Э.Б., Бык С.Ш., Черский Н.В., Царев В.П., Трофимчук А.А.), для опреснения соленых вод (Мартыновский В.С., Мельцер Л.З., Смирнов Л.Ф., Клещунов Е.И.), для аккумуляирования холода (Клименко В.В., Корниенко В.Н.) и др.

Газогидраты могут применяться в энергосберегающих технологиях очистки и разделения водных растворов, при транспорте газа, в клатратных аккумуляторах тепла, холода и массы, для сжатия газов, производства холода и работы, изотопного обогащения веществ. Эти технологии могут быть реализованы как отдельно, так и в комбинации друг с другом.

Цель работы - разработка процессов новых кристаллогидратных технологий.

### Задачи исследований :

1. Получить экспериментальные данные для определения принципиальной возможности создания разделительных газогидратных установок.
2. Экспериментально определить скорость гидратообразования в концентрированных рассолах околоэвтектических концентраций.
3. Определить технологические приемы повышения эффективности концентрирования растворов с помощью газогидратных технологий.

### Основные научные положения, защищаемые в работе

1. В газогидратных технологиях, реализующих процессы гидратообразования, могут использоваться крепкие рассолы околоэвтектических и эвтектических концентраций.
2. Газогидратные технологии позволяют проводить глубокое концентрирование растворов, вплоть до предельного их разделения.

### Наиболее существенные научные результаты, полученные в работе

1. Доказано, что: образование газогидратов в крепких растворах сопровождается повышением концентрации рассола вплоть до его насыщения, с последующим раздельным образованием двух твердых фаз - кристаллов га-

зовых и солевых гидратов (или соли); суспензия из крепкого рассола и кристаллов газовых гидратов может быть обогащена по кристаллам путем отстаивания либо фильтрации крепкого рассола; кристаллы двух твердых фаз - газовые и солевые гидраты (или соль) разделимы в насыщенном рассоле; движение суспензии, наличие жидкого агента и пронизывающее движение газообразного агента интенсифицируют процесс разделения.

2. Установлено, что процесс образования газогидратов в крепких растворах может быть осуществлен с технической приемлемой скоростью.

3. Показано, что проточной фильтрацией можно осуществлять обогащение газогидратной суспензии на основе крепких растворов NaCl до  $S \sim 40$

4. Экспериментально определены параметры фазовой диаграммы R12 - растворы NaCl околоэвтектической и эвтектической концентраций, позволившие получить эмпирические зависимости для расчетов тепловых эффектов образования гидратов газа и гидратов соли в крепких рассолах. Установлено, что  $n$  изменяется с изменением  $g$  раствора и для околоэвтектических  $g$  раствора NaCl составляет 14,8 моль.в/моль а. против 16,78 при образовании гидратов вблизи ВИТ для пресной воды. Экспериментально определенное изменение  $T_{ВИТ}$  для солевых растворов NaCl аппроксимировано уравнением (с точностью  $\pm 0,26K$ ) для диапазона изменения  $g$  от 0 до  $g_3$ .

5. Кинетическими исследованиями образования газогидратов в крепких растворах с отводом теплоты за счет кипения гидратообразующего агента определены количественные значения  $\tau$  и  $\beta$  для температурных напоров  $\Delta T_1 = (1...2)K$  и аппроксимированы уравнениями изменения  $\tau$  с изменением времени пребывания реагентов и тепловых нагрузок в кристаллизаторе.

6. Исследования систем R12 - дейтерат - тяжелая вода позволили получить уравнения равновесной кривой дейтератообразования и рассчитать теплоту фазового перехода, определить параметры ВИТ для дейтератов R12 и теплоту дейтератообразования R12 вблизи ВИТ.

7. Установлено, что: степень обогащения дейтерием воды, вошедшей в состав газогидратов, по сравнению с водой, не вошедшей в газогидрат, зависит от кинетических условий проведения процесса гидратообразования. Повышение степени обогащения достигается, если фракционирование при образовании газогидратов дополнить фракционированием при плавлении их.

8. Определен фактор разделения необогащенной дейтерием природной воды при переводе ее через газогидратное состояние при относительно больших  $\Delta T = 3,5 K$ . Доказано, что перевод воды через газогидратное состояние концентрирует тритий, фактор разделения однократной операции составляет 1,045...1,060.

9. Получены зависимости значений минимальной работы дифференциального процесса разделения растворов от исходного солевого содержания и коэф-

фициента извлечения воды, минимальной работы многоступенчатого холодильного и двухступенчатых холодильного и, альтернативного, комбинированного (холодильный + дистилляционный) методов предельного разделения раствора, необходимые при термодинамических расчетах схем разделителей.

10. Предложена зависимость для расчета потерь продуктового газа, возникаемых при компримировании его в газогидратном термокомпрессоре, учитывающая, наряду с изменением объема реагентов, еще и наличие мертвого пространства, сжимаемость рабочего вещества и растворимость газа.

11. Показано, что по хладоемкости и объемным показателям клатратные аккумуляторы холода (КАХ) находятся на уровне льдоводяных, однако более экономичны, т.к. позволяют в широком диапазоне варьировать величиной движущих сил в процессах зарядки, разрядки и хранения. Проанализированы потери при эксплуатации КАХ и указаны пути их снижения. Разделение объема аккумуляторов на зоны образования и накопления гидратов повышает  $\eta$ , снижает расходы энергии на перемешивание и обеспечивает высокую скорость зарядки. Эта скорость нами оценивается величиной 25...30 кВт/м<sup>3</sup> объема гидратообразования (против 40...90 кВт/м<sup>3</sup> - указанной Клименко В.В. и Корниенко В.И.). Целесообразность такого разделения предложено определять введенным критерием  $Ba = (\rho_{гг} * S * n * \mu_a) / [(r * t_z * (n * \mu_a + \mu_a)]$ .

12. Указанные результаты исследований позволили разработать газогидратные технологии многофункционального назначения и технические средства для их реализации.

#### Научная новизна :

- установлена возможность предельного разделения растворов с использованием газовых гидратов;
- предложены циклы теплонасосных и теплоиспользующих установок, расширяющие возможности газогидратных технологий разделения растворов, производства холода, сжиженной и твердой углекислоты и др.
- исследованы и табулированы некоторые термодинамические характеристики газогидратов, образующих кристаллы II структуры в крепких растворах, на основе модельного вещества R12;
- экспериментально определены и аппроксимированы кинетические зависимости образования газогидратов в концентрированных растворах;
- определены динамические коэффициенты разделения при концентрировании дейтерия и трития с использованием газовых гидратов;
- определены величины объемной доли газогидратной массы в гидраторасольной суспензии при ее проточной фильтрации.

Новизна разработок подтверждена 68 авторскими свидетельствами и положительными решениями на изобретения.

**Практическая ценность.** Работа выполнялась в соответствии с Координационным планом Минвуза УССР (приказ № 51/36/16 от 20.01.81 г.), совместными приказами Минудобрений СССР и Минвуза УССР №27/31 и №48/36 1986 г. и планами предприятий Минхимпрома СССР. Результаты исследований служат основой для расчета и проектирования газогидратных установок различного назначения. В частности, разработаны способы и устройства разделения соленых вод, вывода солей из установок, компрессии гидратообразующих газов, транспорта газа, преобразования тепла в работу, аккумуляции энергии и массы, производства сжиженных и твердых газов, концентрирования и газирования напитков и др.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались и обсуждались на семинарах в ВНИМОСУГОЛЬ, 1979, 1980 гг., г. Пермь; ВНИПСЕРА, 1981...1983 гг., г. Львов; ГИПХ, 1985...1988 гг., г. Ленинград; ГОСКАРБАМИД-ПРОЕКТ, 1989 г., г. Дзержинск; на республиканской научно-технической конференции "Разработка и внедрение высокоэффективных ресурсосберегающих технологий, оборудования и новых видов пищевых продуктов в пищевой и перерабатывающей отраслях АПК" (г. Киев, 1991), изложены в 74 статьях и авторских свидетельствах на изобретения.

**Структура диссертации.** Работа состоит из введения, четырех глав выводов, списка использованных литературных источников (181 наименований). В ней содержится страниц основного текста, в том числе 33 рисунка и 18 таблиц.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ

Для реализации газогидратных технологий, расчета, анализа и проектирования газогидратных установок необходимо установить: принципиальную возможность проведения процессов, равновесные параметры существования гидратов, теплоты фазовых переходов, состав гидратов, образованных в крепких и насыщенных рассолах, особенности разделения тяжелой и легкой воды, скорость гидратообразования в рассолах, степень обогащения газогидратной суспензии по твердой фазе.

Исследования проводили на установке (рис.1). Ось Кр наклонена под углом к горизонту. Параметры смеси в Кр измеряли:  $T$  - лабораторным термометром с ценой деления  $0,1^{\circ}\text{C}$ ,  $p$  - ртутным дифференциальным манометром 5, образцовым манометром 7 с ценой деления  $0,01 \text{ кг/см}^2$ , атмосферное - барометром-анероидом. Концентрацию рассола определяли по плотности денсиметрами с ценой деления  $0,001 \text{ кг/л}^3$  и рефрактометром.

Приготовленный раствор заданной в (20,22 и 25,00 % масс. NaCl) в количестве 600...700 мл заливали в Кр при комнатной  $T$ , дегазировали и

заправляли газообразным агентом до  $p$  500...550 кПа, после чего перемешивали и охлаждали исследуемую смесь, наблюдая темп понижения  $T$ . Образование гидратов фиксировали по резкому замедлению темпа понижения  $T$  в Кр, с последующим быстрым понижением  $p$ , и визуально, через крышки Кр из оргстекла. Выключив холодильную машину и мешалку наблюдали прекращение образования гидратов по стабилизации  $p$  и  $T$  во времени. Повышение  $T$  приводило к избыточному повышению  $p$ , что свидетельствовало о разложении гидратов. Наличие кристаллов соли не препятствовало гидратообразованию.

Разделение газогидратных систем исследовали в Кр, в который заправляли исследуемую смесь, термостатировали, интенсивно перемешивали, после чего останавливали мешалку и наблюдали процесс отстаивания компонентов. В опытах фиксировали время появления четкой поверхности раздела и осветления жидких фаз при различных  $T$ ,  $p$  и составах систем. Исследовались системы, состоящие из рассолов (солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), жидкого R12, кристаллов газовых гидратов и солей (либо гидратов солей). Предварительные опыты по отстаиванию позволили установить условия, соблюдение которых обеспечивает разделение двух жидких и двух твердых фаз, а также

зависание твердой фазы в объеме жидкости. Наличие жидкого агента облегчает процесс разделения двух твердых фаз (гидратов газа и гидратов соли) в растворе, что можно объяснить уменьшением вязкости жидкой фазы.

Для изучения условий фазового равновесия фреона R12 с растворами в околосубэвтектической области были определены параметры: 27 равновесных точек в системах газ - гидрат - крепкий рассол  $\text{NaCl}$ ; 13 точек систем газ - гидрат - насыщенный рассол  $\text{NaCl}$  - дигидрат  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 6 точек в растворах УПО "Галоген", содержащих смесь солей  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  общей минерализацией 5,17 и 6,69 % и 8 точек в системе газ R12 - тяжелая вода. Исследуемые системы более инерционны по сравнению с системами из слабосолёных растворов. Данные по фазовым равновесиям представлены на рис.2.

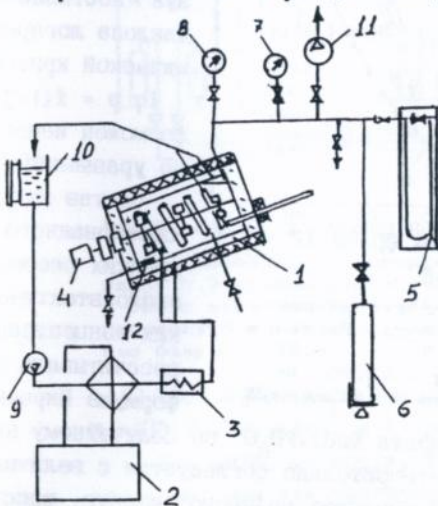


Рис.1. Схема установки периодического действия

1-кристаллизатор;2-холодильная машина;3-термостат;4-двигатель мешалки;5-дифференциальный манометр;6-баллон;7,8-манометры;9-насос;10-бачок;11-вакуум-насос;12-фильтр.

Экспериментальные точки для фазовых превращений обрабатывали по

методу наименьших квадратов. Получены уравнения для кривых в виде  $\lg p = A - B/T$ . Совместным решением уравнения для полученных равновесных кривых гидратообразования и кривой АВ, определены параметры ВИТ для исследуемых систем и газогидратной эвтектики.

После обработки данных в координатах  $\lg p - 1/T$  по уравнению Клайберна-Клаузиуса вычислены изменения энтальпии при фазовых переходах

$$\Delta H_1 = \mu \cdot p \cdot v \cdot d \lg p / (T \cdot d(1/T)) \quad (1)$$

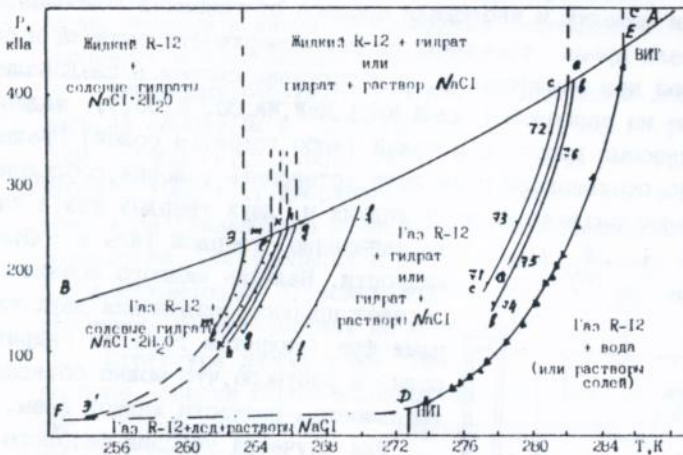


Рис.2. Фазовая диаграмма для систем фреон 12 - газогидрат - растворы солей

(AB - кривая упругости паров R12 с учетом давления водяных паров. СЕД - пресная вода; Растворы % масс.: УПО "Галоген" вв - 5.17, сс - 6.67, NaCl: аа - 5.88, ff - 19.90, gg - 22.70, hh - 23.00, kk - 23.10, ll - 23.75, mm - насыщенный раствор).

а теплоту образования солевого гидрата  $NaCl \cdot 2H_2O$  по полученному нами выражению (3). Эта величина удовлетворительно согласуется с величиной стандартного теплового эффекта образования солевого гидрата, рассчитанного по закону Гесса и, согласно закона Кирхгофа, приведенного к  $T_{грэ}$ .

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + z_2/z_1 \quad (2)$$

$$Q = z \cdot R \cdot \{ [d \lg p / d(1/T)]_{z-z_1} - [d \lg p / d(1/T)] \} \quad (3)$$

Равновесные кривые гидратообразования для многокомпонентных растворов УПО "Галоген" расположены вблизи кривой для 5,88 % раствора NaCl.

По равновесным значениям точек образования дейтратов R12 в тяжелой воде построена дейтратная кривая и определены координаты ВИТ для них. Определена теплота дейтратообразования R12 в  $D_2O$  в точке ВИТ.

Обогащение воды тяжелой водой исследовали в шести сериях опытов, проводя образование гидратов как в дистиллированной, так и в обогащен-

и табулированы, применительно к определенным характерным точкам фазовой диаграммы. Для более точных расчетов, используя постоянство наклона логарифмической кривой

$$\lg p = f(1/T),$$

возможен пересчет по уравнению (2).

Состав гидрата, образованного в крепких рассолах околоэвтектических концентраций рассчитывали по формуле Пироена,

ной до 10% дейтерием дистиллированной и водопроводной водах.

Кинетика гидратообразования исследовалась в стационарных условиях на установке непрерывного действия (рис.3). При испытаниях в установившемся режиме поддерживали постоянными:  $T$  солевого раствора и жидкого фреона перед  $Kp$ ,  $T$  суспензии,  $n_H$  и уровень жидкости в  $Kp$ ,  $p$  кипения и конденсации фреона. Для определения в рассоле отбирали пробы до и после  $Kp$ . На основе полученных экспериментальных данных определяли: количества агента и воды, вошедших в гидраты, жидкого агента в суспензии на выходе из  $Kp$ , условные время пребывания реагентов и плотность орошения раствора агентом ( $t_y$  и  $Y_y$ ),  $\beta$  и  $\gamma$  в  $Kp$ . Результаты приведены на рис.4. Эксперименты проведены на крепких рассолах  $NaCl$  в околоэвтектической области и с иммитатом раствора ПВС.

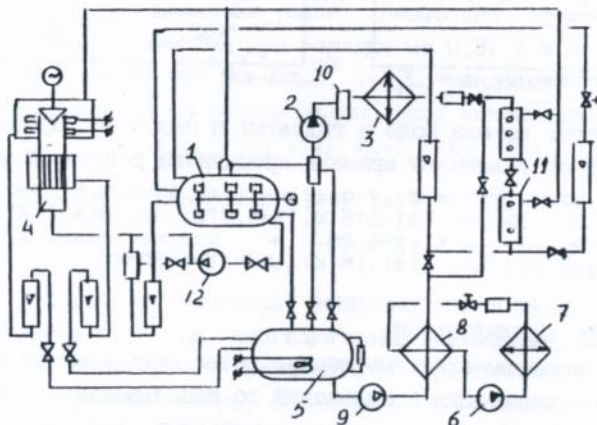


Рис.3. Схема установки непрерывного действия

1-кристаллизатор;2-компрессор без смазки цилиндрический;3,7-конденсаторы;4-промывочная колонна;5-бак с электронагревателем;6-компрессор;8-испаритель;9,12-насосы;10-водоотделитель;11-нервные бабки.  
 $(NaCl=1,228 \%, MgSO_4 = 0,3072 \%, CaSO_4=0,07\%)$  при:  $\Delta T$  на гидратообразование (1...2) К,  $Y = (0,20...0,35)$ , объем суспензии в  $Kp$  (0,040...0,042) м<sup>3</sup>, постоянных  $n_H=(23,2...24,6)с^{-1}$  и  $t$  пребывания реагентов в  $Kp$  480...784с.

Как видно из рис.4,  $\gamma$  в рассоле с  $w = 21,00 \%$   $NaCl$  в (3,6...4,5) раз ниже, чем для раствора с  $w = 2,00 \%$   $NaCl$ . При увеличении  $t$  пребывания реагентов в  $Kp$ ,  $\gamma$  понижается. В диссертации приведены уравнения, аппроксимирующие изменение  $\gamma$  с изменением  $t_y$ ,  $\Delta T$ ,  $\sum Q$  и  $Q_{охл.p}$

Полученные нами значения  $\gamma$ , для иммитата пластовой воды ПВС, ниже значений  $\gamma$ , полученных Клещунным Е.И. для однокомпонентного раствора  $NaCl$ , ( $w = 2,00 \%, \Delta T_1 = 1,0$  К,  $Y = 0,21$ ).

Поисковые опыты по оценке обогащения гидратной суспензии по твердой фазе проводили на промывочной колонне установки (рис.3). Методика опытов и обработка данных процесса гидратообразования были такими же, как и при исследовании кинетики. Контроль за работой колонны осуществляли замером  $T$ ,  $p$  и  $w$  на входе, выходе и в средней части ее.

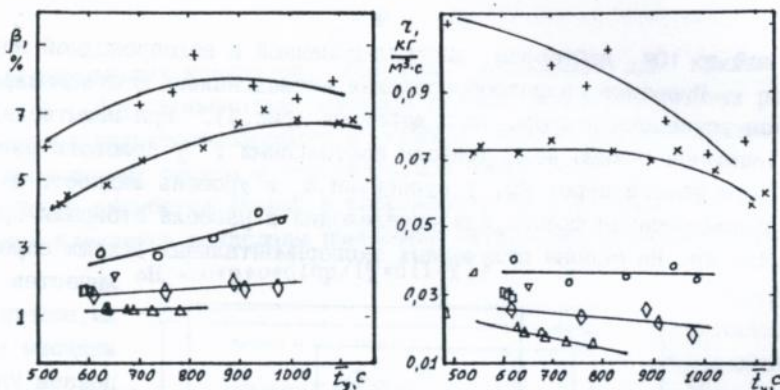


Рис. 4. Зависимость выхода воды в гидратах и скорости образования гидратов от условного времени пребывания реагентов в Кр.

Растворы NaCl: X - 2%,  $\Delta T=1.0$  К,  $Y=0.4$ ; o - 14%,  $\Delta T=0.5$  К,  $Y=0.4$ ;  $\diamond$  - 14%,  $\Delta T=0.5$  К,  $Y=0.2$ ;  $\nabla$  - 19.35%,  $\Delta T=2.5$  К,  $Y=0.275$ ;  $\square$  - 21%,  $\Delta T=2.0$  К,  $Y=0.25$ ;  $\Delta$  - 22.30%,  $\Delta T=1.0$  К,  $Y=0.25$ . + - сточная вода,  $\Delta T=1.5$  К,  $Y=0.4$ . Растворы ПВС:  $\Delta$  -  $\Delta T=1.15$  К,  $\Delta$  -  $\Delta T=1.30$  К.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Проведенные экспериментальные исследования подтверждают принципиальную возможность реализации предложений по использованию газогидратного метода для глубокой очистки минерализованных вод вплоть до их предельного разделения на соль и воду в многоступенчатых установках.

Ввиду сложности проведения процесса разделения двух твердых фаз после вывода суспензии из автектической ступени кристаллизации, при разделении некоторых растворов, альтернативным может быть комбинированный термический двухступенчатый метод предельного разделения (кристаллогидратный и вымораживающий либо холодильный и дистилляционный).

В работе приведены расчеты  $W_{\min}^{06} = f(\beta, \tau)$  для растворов NaCl и CaCl<sub>2</sub> при  $T_0 = 298$  К. Получены зависимости для расчета  $W_{\min}$  многоступенчатых разделителей и  $W_{\min}$  двухступенчатого холодильного (4) и комбинированного термического (холодильный+дистилляционный) (5) разделения растворов.

$$W_{\min}^x = \{\tau_1 \cdot h_{\text{вит}_p} \cdot [T_{\text{пл}}/T_{\text{вит}_p} - 1] + [(1 - \tau_1) \cdot h_a + h_c \cdot \beta_1 / (1 - \beta_1)] \cdot [T_{\text{пл}}/T_a - 1]\} \cdot T_0 / T_{\text{пл}} \quad (4)$$

$$W_{\min}^{x-D} = \tau_1 \cdot h_{\text{вит}_p} \cdot (T_0 / T_{\text{вит}_p} - T_0 / T_{\text{пл}}) + [(1 - \tau_1) \cdot h_d + h_c \cdot \beta_1 / (1 - \beta_1)] \cdot [T_0 / T_{\text{кд}} - T_0 / T_d] \quad (5)$$

Проведен анализ влияния разнонаправленных факторов на коэффициент извлечения первой ступени ( $\tau_1$ ) двухступенчатой разделительной установки.

В работе получены зависимости для определения теоретической емкости КАХ, а также действительные удельные количества затраченной при зарядке и аккумулярованной энергии. Для расчета потерь энергии, возникающих из-за термической неравновесности ( $\Delta T$ ), предложены уравнения: (6) - при зарядке и (7) - при разрядке КАХ. Проведенные расчеты показали, что потери с ростом общего перепада  $T$  в процессах разрядки и зарядки растут примерно в одинаковом темпе. Повышение  $\Delta T$  на каждый градус приводит к перерасходу энергии при зарядке на 0,37 % и к недополучению ее при разрядке на 0,39 %. Показано, что по хладоемкости и объемным показателям КАХ находятся на уровне льдоводяных аккумуляторов.

$$l_3 + l_4 = (q + [\mu_a * S * \rho_{гг} * C_{p_a} / (n * \mu_b + \mu_a) + [(1 - S) \rho_b + S * \rho_{гг} * n * \mu_b / (n * \mu_b + \mu_a)] * C_{p_b}] * \Delta T_3) * (\Delta T_3 + \Delta T_4) / (T - \Delta T_3 - \Delta T_4) \quad (6)$$

$$l_1 + l_2 = \left\{ q + [S * \rho_{гг} * C_{p_{гг}} + [1 - S] * \rho_b * C_{p_b}] * \Delta T_2 \right\} * (\Delta T_2 + \Delta T_1) / T \quad (7)$$

В работе приведены зависимости, позволяющие установить конечное давление газа при газогидратной термокомпрессии; результаты расчетов предложенных ГТК непрерывного и периодического действия при сжатии метана с учетом потерь, обусловленных изменением объема реагентов при разложении гидратов. Из анализа потерь при термокомпрессии газов получена зависимость для расчета массы газа, выдаваемого потребителю ГТК.

$$g^r = 1 - \{ A^r / \rho_{гг} * [1 + (1 - S) / S * ((\rho_b^{P_1} - \rho_b^{P_2}) / \rho_b^{P_0})] - (A^r - 1) / \rho_b^{P_0} \} - 1 / \rho_b^{P_0} * \{ (1 - S) * A^r * (\rho_b^{P_2} * b^{P_2} - \rho_b^{P_1} * b^{P_1}) / (S * \rho_{гг}) + (A^r - 1) * b^{P_2} \} - * * A^r * (\rho_{гг}^{P_2} - \rho_{гг}^{P_1}) / (\rho_{гг} * S) \quad (8)$$

Установлено, что для снижения потерь при газогидратном сжатии газов необходимо проводить обогащение суспензии по твердой фазе. Проведенные расчеты показывают, что темп сокращения потерь продуктового газа с ростом  $S$  замедляется и его целесообразно ограничить величиной  $\sim 0,4 \dots 0,7$ , что может быть достигнуто в несложных по конструкции аппаратах, обеспечивающих дренаж воды. Если величины  $a$  можно уменьшить, а  $S$  увеличить, совершенствуя конструкцию ГТК, то уменьшение  $b$  предложено достигать использованием вместо воды водных растворов солей.

#### СХЕМЫ И ЦИКЛЫ УСТАНОВОК, РЕАЛИЗУЮЩИХ ГАЗОГИДРАТНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Нами предложены: ряд способов и установок для разделения, вплоть до предельного, растворов, в том числе и путем раздельной кристаллизации воды и соли в растворе эвтектических концентраций; технические ре-

шения, направленные на повышение  $\tau$  в теплоиспользующих установках и эффективности холодильных методов разделения совершенствованием способов отмывки кристаллов от рассола, способов вывода кристаллов солей из разделителей и комбинаций газогидратных и обратноосмотических методов.

На основании исследований разработаны технические решения производства и аккумуляции холода с помощью газовых гидратов для  $T < 273$  К. Предложены различные схемы холодильных установок, совмещенных и объединенных с КАХ, в которых разложение гидратов и производство холода на одном или нескольких температурных уровнях проводятся одновременно либо разделены во времени.

Доказано, что сохраняя любую из схем, рассмотренных выше, можно осуществлять аккумуляцию и производство холода на более низком температурном уровне заменой воды водными растворами спиртов, электролитов и их различных смесей. При этом необходимо учитывать так называемый "гистерезис"  $T$ , обусловленный изменением в рассоле в КАХ при его работе

$$\Delta S = S_2 - S_1 = S_1 * S * \rho_{гг} * n * \mu_v / (1 - S) * \rho_{p_2} * (n * \mu_v + \mu_a) \quad (9)$$

Уменьшить температурный "гистерезис" и даже свести его к нулю предложено путем работы КАХ аккумуляторов в режимах, соответствующих параметрам газогидратных аэтектик.

Предложены способы и установки для: производства холода на основе эндотермического процесса плавления гидратов в крепких и насыщенных растворах солей, реализующие как разомкнутые, так и замкнутые циклы; получения тепла низкого потенциала как отдельно, так и в комбинированных установках совместно с опреснением воды; повышения эффективности работы ГТК путем секционирования плавителя, а также совмещения производства газа высокого давления с опреснением воды и с производством растворов и соли.

Предложено использовать газовые гидраты для: преобразования тепла в работу совместно с аккумуляцией массы, при аккумуляции массы топлива можно повышать его теплотворную способность обогащением газа, переводимого в гидраты, тяжелыми компонентами; транспорта газа совместно с опресненной водой при образовании гидратов из соленых вод; технологий по производству сжиженной двуокиси углерода и сухого льда; газирования жидкостей; способов производства концентрированных напитков; способов, позволяющих в одном технологическом процессе, попутно с производством концентрированного напитка производить и сжиженную углекислоту; способов и установок приготовления рассолов, позволяющих помимо производства рассолов получать еще и холод; добычи полезных ископаемых, например солей, при этом для повышения эффективности выделения солей предложены способы отделения кристаллов от суспензии.

## ВЫВОДЫ

1. На основе результатов экспериментальных и теоретических исследований разработаны циклы газогидратных технологий различного назначения, аппараты и установки для их реализации и создана методика их расчета.

2. Эффективная устойчивая работа Кр вытеснения при образовании газогидратов в крепких рассолах с оптимальными движущими силами на гидратообразование  $\Delta T = (1...2)$  К достигается ограничением  $\beta$  величиной  $(2,5...3,5)$  % и подпиткой Кр по длине жидким агентом.

3. Интенсивное перемешивание суспензии, при образовании гидратов в крепких и насыщенных рассолах в аппаратах с бесконтактным отводом теплоты кристаллообразования, предупреждает образование твердой фазы на теплопередающей поверхности.

4. Эксергетический КПД предложенных теплонасосных и теплоиспользующих КОР при разделении 2% раствора NaCl составляет  $(3,8...11,4)$  %, причем с повышением коэффициента извлечения воды он возрастает.

5. Газогидратные технологии технически возможно и целесообразно применять в многоцелевых установках.

6. Образование газовых гидратов с небольшой скоростью дополненное фракционированием при плавлении газогидратов повышает эффективность газогидратной технологии концентрирования тяжелой воды. Обогащение воды тяжелой водой экономически целесообразно осуществлять в комплексе с другими газогидратными технологиями, предусматривающими рециркуляцию воды из зоны разложения газогидратов в зону их образования.

7. Снижение содержания дейтерия в опресненной воде достигается при образовании газогидратов с большими движущими силами.

8. При высоких степенях сжатия газогидратный термокомпрессор непрерывного действия требует больших затрат работы, периодического действия - больших затрат тепловой энергии, сокращение которых можно достичь обогащением суспензии твердой фазой. Потери продуктового газа уменьшаются снижением растворимости газа и ростом объемной доли твердой фазы, которую целесообразно ограничить величиной  $0,4...0,7$ .

9. Энергетическая эффективность эжекторных холодильных установок, использующих тепло горячего источника низкого потенциала (на уровне  $\sim 313...323$  К), повышается при комбинировании их с теплоиспользующими клатратными холодильными установками.

Публикации по материалу, изложенному в диссертации.

1. А. с. 802604. Способ компрессии гидратообразующих газов. / Л. Ф. Овдьянов, З. А. Баюм. Заявл. 28. 04. 79; Опубл. 1981.
2. А. с. 866809. Способ отделения кристаллов от суспензии и колонна для отделения кристаллов от суспензии. / Л. Ф. Овдьянов, З. А. Баюм, В. А. Горшков и др. Заявл. 3. 01. 80;
3. А. с. 845523. Термокомпрессор. / Л. Ф. Овдьянов, З. А. Баюм. Заявл. 12. 03. 80;
4. А. с. 931956. Способ компрессии гидратообразующих газов. / Л. Ф. Овдьянов, З. А. Баюм. Заявл. 11. 07. 80; Опубл. 1982.

5. А. с. 1011559. Контактный кристаллизационный способ опреснения соленой воды и установка для его осуществления. / Э. А. Баюм, Л. Ф. Смирнов, В. К. Дыченко и др. Заявл. 12. 01. 81; Опубл. 1983.
6. А. с. 956933. Способ производства холода и установка для его осуществления. / Э. А. Баюм, Л. Ф. Смирнов. Заявл. 11. 03. 81; Опубл. 1982.
7. А. с. 1170216. Способ транспортировки природного газа. / Э. А. Баюм, Л. Ф. Смирнов. Заявл. 06. 05. 81; Опубл. 1985.
8. А. с. 1006387. Способ опреснения воды и установка для его осуществления. / Э. А. Баюм, Л. Ф. Смирнов. Заявл. 20. 07. 81; Опубл. 1983.
9. А. с. 1058894. Установка для опреснения воды. / Э. А. Баюм, Л. Ф. Смирнов, Ф. С. Желязко и др. Заявл. 28. 12. 81; Опубл. 1983.
10. А. с. 1052704. Способ компрессии гидратообразующих газов. / Э. А. Баюм. Заявл. 09. 03. 82; Опубл. 1983.
11. А. с. 1027480. Установка для производства холода. / Э. А. Баюм. Заявл. 02. 04. 82; Опубл. 1983.
12. А. с. 1038754. Способ получения холода. / Э. А. Баюм. Заявл. 02. 04. 82; Опубл. 1983.
13. А. с. 1041826. Установка для производства холода. / Э. А. Баюм. Заявл. 28. 04. 82; Опубл. 1983.
14. А. с. 1097567. Способ опреснения воды и установка для его осуществления. / В. П. Алексеев, Э. А. Баюм, Ф. С. Желязко и др. Заявл. 27. 07. 82. Опубл. 1983.
15. А. с. 1070394. Способ производства холода. / Э. А. Баюм. Заявл. 03. 12. 82; Опубл. 1984.
16. А. с. 1087751. Установка для производства холода. / Э. А. Баюм. Заявл. 20. 12. 82; Опубл. 1984.
17. А. с. 1112202. Способ производства сухого льда. / Э. А. Баюм. Заявл. 14. 01. 83; Опубл. 1984.
18. А. с. 1183787. Способ обогрева грунта под холодильником. / Э. А. Баюм. Заявл. 09. 06. 83; Опубл. 1985.
19. А. с. 1130532. Способ опреснения воды и установка для его осуществления. / Э. А. Баюм, Ю. М. Сафонов, Ю. И. Головлев и др. Заявл. 27. 06. 83; Опубл. 1984.
20. А. с. 1204222. Установка для опреснения воды. / Э. А. Баюм, Ю. М. Сафонов. Заявл. 21. 12. 83; Опубл. 1986.
21. А. с. 1212457. Способ разделения минерализованных вод и установка для его осуществления. / Э. А. Баюм. Заявл. 21. 12. 83; Опубл. 1986.
22. А. с. 1160206. Холодильная установка. / Э. А. Баюм. Заявл. 23. 03. 84; Опубл. 1985.
23. А. с. 1206583. Способ производства сухого льда. / Э. А. Баюм. Заявл. 23. 03. 84; Опубл. 1986.
24. А. с. 1186811. Способ производства электроэнергии на тепловых электростанциях. / Э. А. Баюм. Заявл. 29. 04. 84; Опубл. 1985.
25. А. с. 1243762. Кристаллизационная установка для опреснения минерализованных вод. / Э. А. Баюм, Л. Ф. Смирнов, Ю. М. Сафонов и др. Заявл. 17. 10. 84; Опубл. 1986.
26. А. с. 1284590. Способ приготовления рассолов щелочных и щелочноземельных металлов и установка для его осуществления. / Э. А. Баюм. Заявл. 06. 11. 84; Опубл. 1987.
27. А. с. 1295031. Термокомпрессор. / Э. А. Баюм. Заявл. 06. 11. 84; Опубл. 1987.
28. А. с. 1286745. Способ добычи солей. / Э. А. Баюм. Заявл. 14. 06. 85; Опубл. 1987.
29. А. с. 1339362. Способ производства холода. / Э. А. Баюм. Заявл. 21. 06. 85; Опубл. 1987.
30. А. с. 1276841. Способ работы тепловой электростанции. / Э. А. Баюм. Заявл. 26. 06. 85; Опубл. 1986.
31. А. с. 1333977. Способ обогрева грунта под холодильником. / Э. А. Баюм. Заявл. 29. 10. 85; Опубл. 1987.
32. А. с. 1370097. Установка для опреснения соленой воды. / Э. А. Баюм. Заявл. 17. 12. 85; Опубл. 1988.
33. А. с. 1328298. Установка для опреснения минерализованной воды. / Э. А. Баюм. Заявл. 04. 03. 86. Опубл. 1987.
34. А. с. 1328299. Кристаллизационный способ опреснения соленой воды и установка для его осуществления. / Э. А. Баюм. Заявл. 04. 03. 86; Опубл. 1987.
35. А. с. 1469258. Способ производства холода и установка для его осуществления. / Э. А. Баюм. Заявл. 16. 02. 87; Опубл. 1989.
36. А. с. 1469259. Установка для производства холода. / Э. А. Баюм. Заявл. 16. 02. 87; Опубл. 1989.
37. А. с. 1451489. Холодильная установка. / Э. А. Баюм. Заявл. 02. 03. 87; Опубл. 1989.
38. А. с. 1537983. Холодильная установка. / Э. А. Баюм. Заявл. 22. 06. 87; Опубл. 1990.
39. А. с. 1590880. Устройство для получения тепла. / Э. А. Баюм. Заявл. 22. 06. 87; Опубл. 1990.
40. А. с. 1585321. Способ производства концентрованных нашпиков и линия для его осуществления. / Э. А. Баюм. Заявл. 01. 07. 87; Опубл. 1990.
41. А. с. 1527397. Способ обогрева грунта под полом холодильника. / Э. А. Баюм. Заявл. 16. 03. 88; Опубл. 1989.
42. А. с. 1534193. Способ работы энергетической установки на природном газе и энергетическая установка на природном газе. / Э. А. Баюм. Заявл. 16. 03. 88; Опубл. 1990.
43. А. с. 1561996. Модуль кристаллизационного опреснителя. / Э. А. Баюм. Заявл. 16. 03. 88; Опубл. 1990.
44. А. с. 1535834. Установка для опреснения минерализованной воды. / Э. А. Баюм. Заявл. 12. 04. 88; Опубл. 1990.
45. А. с. 1585295. Способ разделения соленых вод. / Э. А. Баюм. Заявл. 15. 06. 88; Опубл. 1990.
46. А. с. 1579903. Кристаллизационный способ опреснения минерализованных вод. / Э. А. Баюм. Заявл. 15. 06. 88; Опубл. 1990.

47. А. с. 1725946. Установка для разделения минерализованных вод. /З. А. Баюм. Заявл. 29.07.88; Опубл. 1992.
48. А. с. 1612098. Слюсб работы тепловой энергоустановки для выработки электроэнергии. /З. А. Баюм. Заявл. 22.12.88; Опубл. 1990.
49. А. с. 1615491. Слюсб охлаждения продукта и устройство для его осуществления. /З. А. Баюм. Заявл. 05.01.89; Опубл. 1990.
50. А. с. 1615492. Холодильная установка. /З. А. Баюм. Заявл. 12.01.89; Опубл. 1990.
51. А. с. 1829156. Слюсб Баюма Э.А. разделения растворов и устройство для его осуществления. /З. А. Баюм. Заявл. 13.03.89;
52. А. с. 1666886. Система для получения теста. /З. А. Баюм. Заявл. 11.04.89; Опубл. 1991.
53. А. с. 1673152. Установка для опреснения минерализованных вод. /З. А. Баюм. Заявл. 11.04.89; Опубл. 1991.
54. А. с. 1775467. Слюсб газирования напитков. /З. А. Баюм. Заявл. 22.04.86; Опубл. 1992.
55. А. с. 1825944. Холодильная установка. /З. А. Баюм. Заявл. 10.05.89; Опубл. 1993.
56. А. с. 1825944. Холодильная установка. /З. А. Баюм. Заявл. 10.05.89; Опубл. 1993.
57. А. с. 1795140. Слюсб работы газобаллонной установки двигателя внутреннего сгорания и газобаллонная установка. /З. А. Баюм, Л. Ф. Омирянов. Заявл. 08.06.89; Опубл. 1993.
58. А. с. 1723107. Слюсб получения и хранения газовых гидратов. /З. А. Баюм, Л. Ф. Омирянов, В. К. Лыченко. Заявл. 08.06.89. Опубл. 1992.
59. А. с. 1698595. Установка для производства холода. /З. А. Баюм. Заявл. 23.10.89; Опубл. 1992.
60. А. с. 1725945. Слюсб вытеснения кристаллов солей и устройство для его осуществления. /З. А. Баюм. Заявл. 23.10.89; Опубл. 1992.
61. А. с. 1643036. Кристаллизационная установка Баюма. /З. А. Баюм. Заявл. 12.12.89; Опубл. 1991.
62. А. с. 1816874. Слюсб резервирования природного газа на тепловых электростанциях с газовой котлоагрегатом и система для его осуществления. /З. А. Баюм. Заявл. 18.07.90; Опубл. 1992.
63. А. с. 1752994. Слюсб работы тепловой энергоустановки для выработки электроэнергии и тепловой энергоустановки для выработки электроэнергии. /З. А. Баюм. Заявл. 23.10.89; Опубл. 1992.
64. А. с. 1789550. Слюсб производства концентрированных напитков и ливия для его осуществления. /З. А. Баюм. Заявл. 23.10.90; Опубл. 1993.
65. А. с. 1768892. Устройство для охлаждения жидкостей. /З. А. Баюм, П. Г. Красноянец, К. М. Сафонов и А. И. Крыжинский. Заявл. 27.12.90; Опубл. 1992.
66. Баюм Э. А., Крыжинский В. В., Рефрут В. Ф. Слюсб газирования напитков и устройство для его осуществления. Полож. реш. по заявке N 4728451 от 27.09.91.
67. Баюм Э. А., Крыжинский В. В., Рефрут В. Ф. Слюсб укладки сосудов при производстве газированных напитков. Полож. реш. по заявке N 4728451/13/108507 от 30.03.92.
68. Баюм Э. А., Сафонов К. М., Охсен Р. Д. Слюсб деминерализации соленых вод и кристаллизационная установка для его осуществления. Полож. реш. по заявке N 4815683/26/044608 от 17.04.90.
69. Красноянец П. Г., Крыжинский А. И., Баюм Э. А. и др. О барозамогаживании элюидию ферментного сырья. // Материалы республи. научно-техн. конф. "Разработка и внедрение высокоэффективных ресурсосберегающих технологий, оборудования и новых видов пищевых продуктов в пищевую и перерабатывающую отрасли АПК". К.: КТИП, 1991 С. 510... 511.
70. Омирянов Л. Ф., Баюм Э. А. Миявильная работа разделения соленой воды. Депонировано НИИС Госстроя СССР. Реферат см. в библиографическом указателе депонированных рукописей, вып. 3, 1981, С. 6
71. Омирянов Л. Ф., Баюм Э. А., Лыченко В. К. Диаграмма R12 - растворы NaCl для расчета кристаллизационных опреснительных установок //Холодильная техника.-1982, N 10, С. 31... 36.
72. Омирянов Л. Ф., Баюм Э. А., Пешкова Л. В. и др. О кристаллогидратной схеме предельного разделения соленых растворов. //Сб. Холодильная техника и технологии. - Киев, 1980. - Вып. 30. С. 66... 73.
73. Омирянов Л. Ф., Лыченко В. К., Петлин А. С., Баюм Э. А., Ветштейн В. Е. Поисковые исследования газодиффузионного способа обогащения воды тяжелой водой. // ЖТХ.-1989, Т. 52, N 7, С. 1479... 1484.
74. Омирянов Л. Ф., Орлов Г. Д., Баюм Э. А. и др. О газодиффузионной технологии опреснения, концентрирования и разделения минерализованных растворов. //Разработка методов обезвреживания отходов химических производств. Л. 1988. С. 3... 12.

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ :

$A^r$  - удельная масса гидрата, кг гр/кг грр; Q - теплода, Дж; R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль\*К); S - объемная доля твердой фазы; T - температура, К; W - работа разделения растворов, кДж/м<sup>3</sup>;  $\Delta$  - разность; Y - отношение подачи жидкого агента и соленого раствора в Кр; Ср - изобарная теплоемкость, кДж/(кг\*град);  $\Delta H$  - изменение энтальпии при фазовом переходе, кДж/кг; b - растворимость газа в растворе, кг/м<sup>3</sup>;

288 1485

$g$  - удельная масса, кг/кг;  $h$  - удельная  
 $\xi$  - потери энергии, Дж;  $\mu$  - молекуляр  
 рата, моль а/моль в;  $\rho_n$  - частота вра

$q$  - удельная тепловая емкость клатрат  
 рост гидратообразования, кг вгг/(м<sup>3</sup>\*с);  $v$  - концентрация, % масс.;  
 $t$  - время, с;  $v$  - удельный объем, м<sup>3</sup>/кг;  $z$  - коэффициент сжимаемости  
 агента;  $\beta$  - выход гидратной воды, %;  $\alpha$  - доля объема плавителя не за-  
 нятая суспензией перед плавлением гидратов;  $\tau$  - коэффициент извлечения  
 пресной воды, %;  $W_a$  - критерий целесообразности совещения зон образо-  
 вания и накопления гидратов; Кр - кристаллизатор; ВИТ - верхняя инва-  
 риянтная точка; ГТК - газогидратный термокомпрессор; КАХ - клатратный  
 аккумулятор холода.

### ИНДЕКСЫ :

а - агент; в - вода; д - дистилляция; г - газ; з - зарядка; о - окружа-  
 ющая среда; р - рассол; с - соль; у - условное; э - эвтектика; гв - га-  
 зовый гидрат; кд - конденсация; пл - плавление; об - обратимый; агв, вгг,  
 ггг - соответственно агент, вода и газ в составе гидратов газа; охл.р -  
 охлаждение рассола.

### АНОТАЦІЯ

Бакум Е.А. "Розробка холодильних газогідратних технологічних процесів"

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.04.03 - холодильна та криогенна техніка, системи кондиціювання.

Захищається наукова робота, яка включає результати досліджень процесів газогідратних технологій та технічних засобів їх реалізації. Отримані дані підтверджують принципову можливість створення установок для реалізації газогідратних технологій, в яких утворення гідратів проводять у міцних розсолах. Визначені технічні заходи підвищення ефективності концентрування важкої води. Розроблені та досліджені нові схеми систем для реалізації газогідратних технологій.

Ключові слова: газогідрат, збагачення, концентрування, розділення (поділ), розклад, розсіл, технологія, енергія.

### SUMMARY

Bakum E.A. "Elaboration of refrigerantings gas hydrate technologies processes".

Candidate of Technical Sciences Thesis in the speciality 05.04.03. - refrigeranting and cryotechnik, systems of condition. Odessa 1996.

Scientific papers are presented for consideration, which contain the results of the study the processes of gas hydrate technologies and technical means their application. The given data confirm the principle possibility for creating of plants realized gas hydrate technologies, in which the formation of gas hydrate was accomplished in strong water-salt solutions. The technical methods of increasing effectiveness concentration of heavy water were determined. In presented work were elaborated and investigated the new scheme for realization gas hydrate technologies.

Key words : gas hydrate, concentration, enrichment, separation, decomposition, technology, brine, energy.