

О. В. Скрипник, канд. техн. наук

Кіровоградський національний технічний університет

В. В. Клименко, проф., канд. техн. наук

Полтавський національний технічний університет

Газогідратна технологія утилізації двооксиду вуглецю із сатураторного газу цукрового виробництва

Розроблено принципову схему та термодинамічний цикл альтернативної газогідратної технологічної установки утилізації двооксиду вуглецю, в якій передбачено отримання CO_2 із відпрацьованого сатураторного газу цукрового виробництва у вигляді льдогазгідратних капсул двооксиду вуглецю і сухого льоду. Отримано розрахункові рівняння, необхідні для проектування газогідратних елементів розглянутої установки, а саме кристалізатора газогідратів і утворювача льдогазгідратних капсул

утилізація, сатураторний газ, газогідрат CO_2 , процес гідратоутворення, льдогазгідратна капсула

Сучасне виробництво бурякового цукру передбачає отримання двооксиду вуглецю для технологічних потреб. CO_2 у складі сатураторного газу застосовується для осадження вапна в бурячному соку в процесі I і II сатурації. Відпрацьований сатураторний газ, який містить 30 ÷ 32 % CO_2 , викидається в атмосферу [1]. Зменшити забруднення атмосфери відходами цукрового виробництва можна шляхом утилізації двооксиду вуглецю із сатураторного газу. Розповсюджені промислові технології

© О. В. Скрипник, В. В. Клименко, 2011

утилізації двооксиду вуглецю із газових сумішей засновані на абсорбційних технологіях. Ці технології, як правило, передбачають використання в якості абсорбентів досить агресивних і екологічно небезпечних речовини, наприклад, моноетаноламін, метилдиетаноламін [2].

Нами запропоновано альтернативну газогідратну технологію утилізації двооксиду вуглецю із сатураторного газу цукрового виробництва. Ця технологія передбачає застосування газогідратів CO_2 [3, 4].

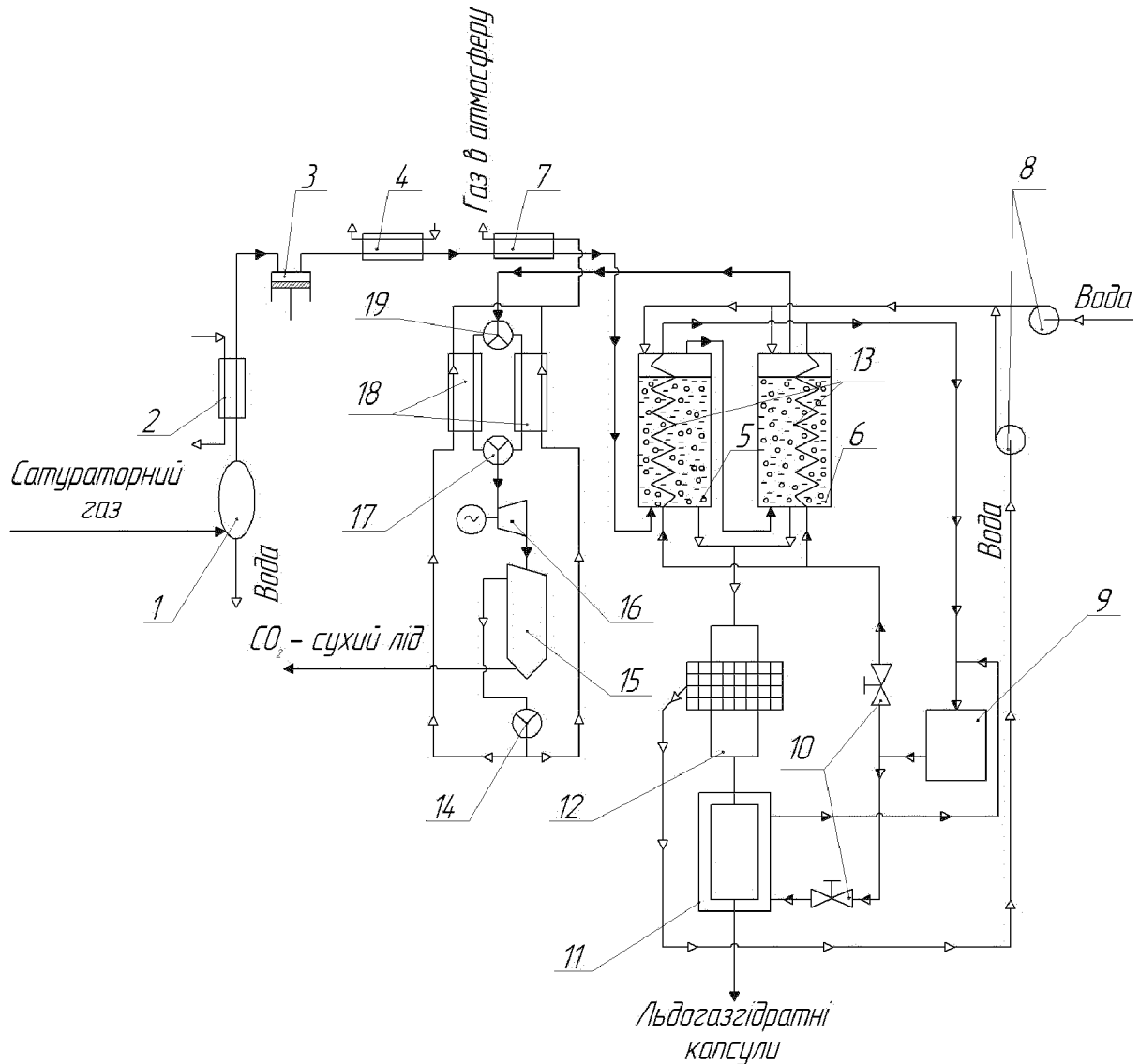
Газогідрат двооксиду вуглецю – супрамолекулярна сполука CO_2 з водою, стійкий при відносно низьких температурах і підвищених тисках. Зовнішнім виглядом кристали гідрату двооксиду вуглецю схожі на сніг. Завдяки своїй клатратній структурі одиничний об'єм газового гідрату може містити до 160 об'ємів чистого газу [5]. Щільність гідрата CO_2 (близько 1200 кг/м³) вища за щільність води і льоду. Для утворення газогідратів досить тиску величиною 1,4 – 2,2 МПа і температури +2 ÷ +7 °С (рис.2). При підвищенні температури або зменшенні тиску гідрат розкладається на газ і воду з поглинанням великої кількості теплоти [6].

Виробництво газогідратів вимагає значно менше енергії, ніж стискування або зрідження газу. Якщо використати ефект “самоконсервації” або “консервації” і покрити газогідрати, сформовані, наприклад, у вигляді циліндричного блоку, тонкою льодяною плівкою, то отримаємо льдогазгідратні капсули, які можна довготривало зберігати при атмосферному тиску і температурах -3 ÷ -5 °С [7, 8].

Це дозволяє використовувати для зберігання і транспорту газогідратів контейнери з простою, легкою і безпечною теплоізоляцією завтовшки в декілька сантиметрів, порушення якої не призведе до катастрофічних наслідків через велику теплову інерційність льдогазгідратних капсул.

На рисунку 1 зображено схему газогідратної установки утилізації двооксиду вуглецю із сатураторного газу цукрового виробництва, а на рисунку 2 - термодинамічний цикл, який здійснює CO_2 при роботі установки.

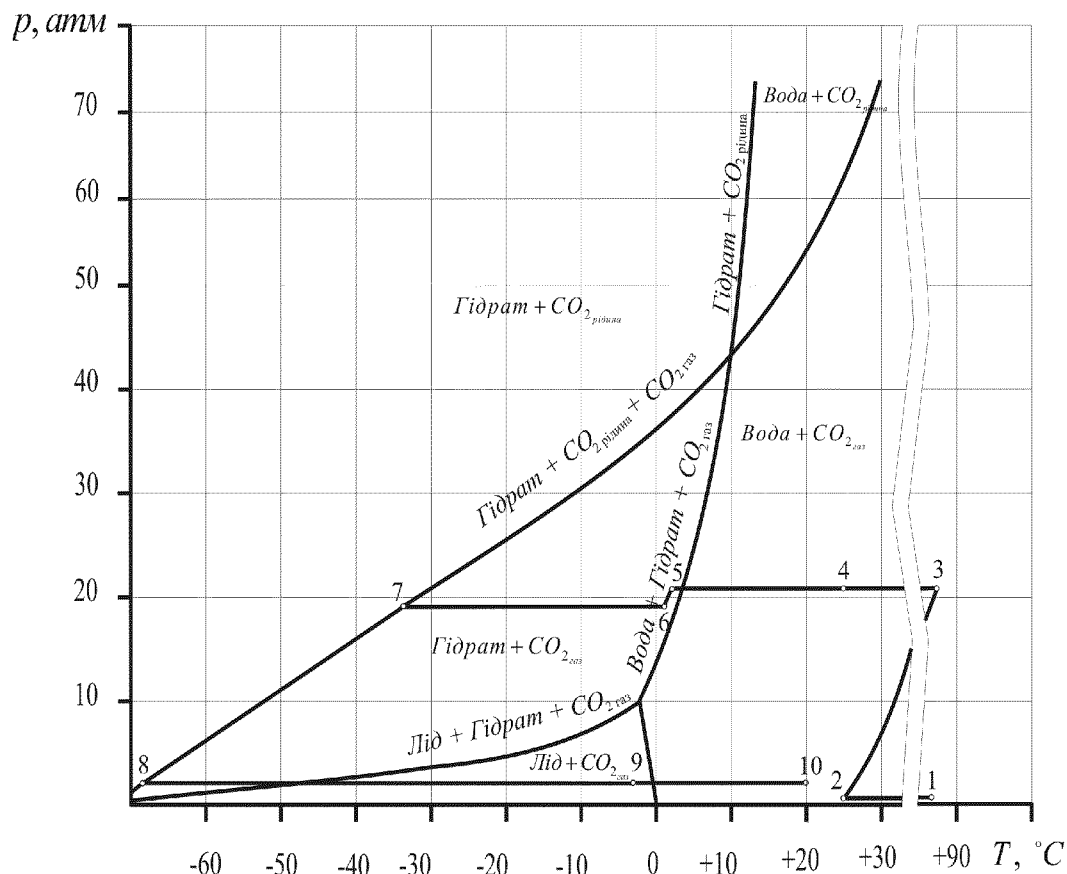
У запропонованій установці передбачене отримання CO_2 з відпрацьованого газу у вигляді льдогазгідратних капсул двооксиду вуглецю і сухого льоду [3]. Установка працює в такий спосіб: сатураторний газ (надалі газ) із вмістом CO_2 30÷32 % при температурі 85 °С надходить у відділювач води 1, де відбувається відділення краплинної вологи від потоку газу. Потім газ через теплообмінник 2, в якому він охолоджується до температури 25 °С і частково осушується, направляється в триступінчатий компресор із проміжним охолодженням 3 та стискується до тиску 7 МПа (парціальний тиск $P_{\text{CO}_2} \approx 2,15$ МПа).



1 – відділювач води; 2, 4, 7 – теплообмінники; 3-триступінчатий компресор; 5, 6 – I та II ступінь кристалізатора; 8 – водяні насоси; 9 – компресорно-конденсаторний холодильний агрегат; 10 – терморегулюючі вентиля; 11 – утворювач льдогазгідратних капсул; 12 – сепаратор газогідратів; 13 – випарники; 14, 17, 19 – триходові вентиля; 15 – відділювач твердого CO_2 ; 16 – детандер; 18 – теплообмінники

Рисунок 1 - Принципова схема газогідратної технологічної установки утилізації двооксиду вуглецю із сатураторних газів

Стиснений газ у теплообміннику 4 охолоджується до температури 25 °С, в теплообміннику 7- до температури + 3 °С і направляється в I ступінь кристалізатора 5, а з неї в II ступінь кристалізатора 6. У ступінях кристалізаторах 5 та 6, в яких розміщені випарники 13 за допомогою аміачної холодильної машини 9 підтримується температура води + 3 °С і +1,5 °С. При контакті газу з водою утворюються гідрати двооксиду вуглецю: в I ступені при $P_{CO_2} \approx 2,15$ МПа (т.5 на рис. 2), в II ступені при $P_{CO_2} \approx 1,85$ МПа (т.6 на рис. 2).



т.1 – початковий стан газу ($T_{газ} = 85^\circ C$; $p_{CO_2} = 0,03$ МПа);

1 – 2 – охолодження газу ($p_{CO_2} = 0,03$ МПа); 2 – 3 – стиснення газу ($T_{газ} = 85^\circ C$; $p_{CO_2} = 2,15$ МПа); 3 – 4, 4 – 5 – охолодження газу; т.5 – утворення гідратів CO_2 в I ступені кристалізатора; 5 – 6 – перехід газогідратної суспензії в II ступінь; т.6 – утворення гідратів CO_2 в II ступені кристалізатора; 6 – 7 – охолодження газу після кристалізатора ($p_{CO_2} = 1,85$ МПа); 7 – 8 – адиабатний процес в детандері; 8 – 9 – нагрів газу після детандеру в теплообміннику 18 ($p_{CO_2} = 0,13$ МПа); 9 – 10 – нагрів газу в теплообміннику 7; т.10 – стан газу на виході з установки ($T_{газ} = 20^\circ C$; $p_{CO_2} = 0,11$ МПа)

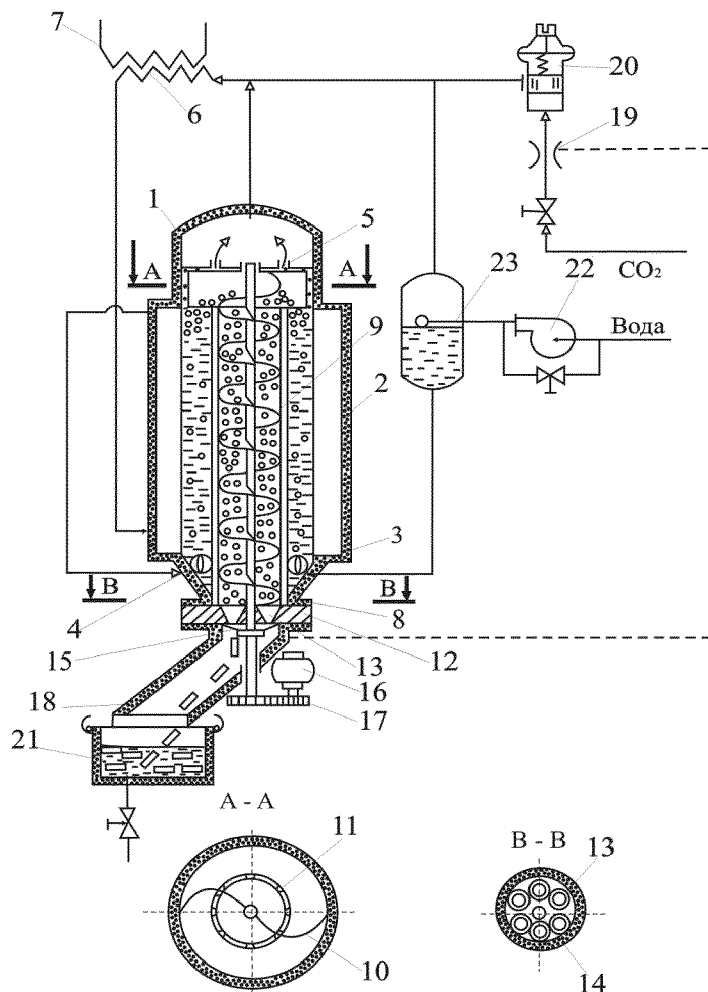
Рисунок 2 - Термодинамічний цикл газогідратної установки утилізації CO_2

Газ із кристалізатора 6 через триходовий вентиль 19 поступає в один із теплообмінників 18, де охолоджується зустрічним потоком газу до температури $-35^\circ C$ і потім розширюється до тиску $\sim 0,3$ МПа ($P_{CO_2} \approx 0,13$ МПа) та температури $\sim -70^\circ C$ з отриманням роботи в детандері 16. В процесі розширення (7 - 8 на рисунку 2) частина CO_2 переходить в твердий стан – сухий лід.

Після сепарації у відділювачі 15 твердий CO_2 формується у бруски й відправляється споживачам. Газ зі зменшеним вмістом CO_2 після відділювача 15 направляється через триходовий вентиль 14 в один із теплообмінників 18, охолоджує зустрічний потік газу, потім охолоджує стиснений газ в теплообміннику 7 і скидається в атмосферу.

Суспензія " $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ " з концентрацією газових гідратів від 10 до 15 % надходить для відділення води у сепаратор 12, де ущільнюється приблизно до 50 % вмісту кристалогідратів внаслідок дренажу води. Збагачена газовими гідратами суспензія направляється в утворювач льдогазгідратних капсул 12. В процесі заморожування підтримується тиск газоподібного CO_2 $P_{\text{CO}_2} \approx 1,1$ МПа, рівний рівноважному тиску гідратоутворення при $t = 0^\circ\text{C}$.

У випадку можливості застосування одноступінчатого кристалізатора доцільно його конструктивно виконати поєднаним з сепаратором газогідратів 12 та утворювачем льдогазгідратних капсул 11 в одному пристрої, що значно спростить в цілому схему установки утилізації CO_2 . Принципова схема такого запропонованого нами пристрою зображена на рисунку 3 [8].



1 - кристалізатор; 2 - охолоджуюча рубашка; 3, 4 - патрубки із сопловими насадками; 5 - сепаратор; 6 - конденсатор; 7 - холодильна установка; 8 - віджимна камера; 9 - шнек; 10 - направляючі лопатки; 11 - поздовжні ребра; 12 - торцева плита; 13 - калібровані отвори; 14 - вал; 15 - відрізний пристрій; 16 - електродвигун; 17 - редуктор; 18 - холодильна камера; 19 - ежектор; 20 - регулятор тиску; 21 - зйомні приймачі; 22 - насос; 23 - регулятор рівня

Рисунок 3 - Схема установки для виробництва льодяних капсул наповнених газовими гідратами двооксиду вуглецю

Пристрій працює в такий спосіб. За допомогою насоса 22 і регулятора рівня 23 в кристалізаторі 2 підтримують рівень води трохи нижче входного перетину віджимної камери 8 (на 1...2 мм) для того, щоб при запуску установки, у відсутності гідратів, вода не заливала віджимну камеру і з'єднаний з нею приймач 23. Шляхом введення двооксиду вуглецю з ємності 28 через регулятор тиску 20 у кристалізаторі підтримують тиск гідратоутворення, рівний $10 \div 15$ бар. В умовах відводу теплоти гідратоутворення

при температур плюс 1 °С за допомогою холодильної установки 20 і при інтенсивному барботажному перемішуванні газогідратної суспензії в кристалізаторі 29 утворюються гідрати двооксиду вуглецю, які під дією газових бульбашок, що обертово рухаються по спіралі вгору і концентруються у верхній та центральній зоні кристалізатора на рівні входу у віджимну камеру 8. При цьому напрямні лопатки 10, виконані загнутими вперед, обертаючись, переміщують назустріч газові гідрати на вхід віджимної камери 8, де вони, потрапляючи під дію шнека 7, переміщуються вниз й ущільнюються з відводом води по кільцевому зазору уздовж внутрішньої поверхні камери назад у кристалізатор.

Гідрати, віджаті від води, надходять із віджимної камери 8 у калібровані конфузорні отвори 13 торцевої плити 12, звідки у вигляді спресованих пористих поршнів попадають під лопаті відрізного пристосування 15.

Утворені гідратні заготовки направляються в холодильну камеру 18 і далі в приймач 21, де підтримується тиск $1 \div 1,1$ бар шляхом відкачування газу за допомогою ежектора 19 у порожнину конденсатора 6.

При такому тиску гідрати на поверхні пористого поршня знаходяться нерівноважному стані й розкладаються з виділенням газу і води, що супроводжується поглинанням тепла та викликає зниження температури поверхні пористого поршня і її зледеніння. Процес розкладання поверхневого шару газових гідратів у результаті адіабатного скидання тиску, відповідно до принципу Ле-Шательє, спрямований у бік досягнення рівноважного стану, що відповідно до фазової діаграми $P-T$ знизить температуру поверхні до мінус 40 ÷ мінус 50 °С при тиску $1 \div 1,1$ бар. По мірі промерзання поверхні поршня на глибину, приблизно відповідному герметичному перекриттю водяних пор поршня льодяною оболонкою й формуванню капсули, більша частина гідратів залишається у її середині без розкладання. Кількість газових гідратів усередині ЛГ капсули може регулюватися зміною діаметра й довжини капсули, наприклад, шляхом зміни торцевої плити, постаченої каліброваними отворами заданої геометрії. Отримані льодяні капсули з газовими гідратами двооксиду вуглецю можна зберігати при атмосферному тиску й температурі трохи нижче 0 °С.

Щоб отримати розрахункові рівняння, необхідні для проектування газогідратних елементів розглянутої установки, а саме кристалізатора газогідратів і утворювача льдогазгідратних капсул, нами були проведено теоретичні та експериментальні дослідження швидкості утворення газогідратів CO_2 та часу утворення льдогазгідратних капсул CO_2 [7 - 11].

Для розрахунку швидкості утворення газогідратів CO_2 отримано наступне рівняння [9]:

$$r = A \cdot a_s \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\alpha}{\Delta T^\beta}\right) \cdot p^\gamma, \quad (1)$$

де r – швидкість гідратоутворення, $\text{см}^3/\text{хв}$;

$A = 2,165 \cdot 10^{-28}$ - передекспоненційна константа, $\text{см}^3/(\text{см}^2 \times \text{хв} \times \text{бар})$;

a_s - площа поверхні контакту газ - вода, см^2 ;

$\Delta E = -125,856$ - енергія активації утворення газових гідратів, кДж/моль ;

R - газова постійна, $\text{кДж}/(\text{моль} \times \text{К})$;

p - тиск в системі, бар;

T - температура в системі, К;

$\gamma = 2,38$ - загальний порядок реакції по відношенню до тиску в системі;

$\alpha = 0,054$ - константа;

$\beta = 2,38$ - константа.

Для визначення часу утворення льдогазгідратних капсул CO_2 отримано таке рівняння [6, 9, 10]:

$$Fo = A Bi^\alpha (1 - m)^\beta \theta^\gamma, \quad (2)$$

де $Fo = (a\tau)/R_0^2$ - критерій Фур'є;
 $Bi = (\alpha_{эф} R_0)/\lambda$ - критерій Біо;
 $\Theta = (T_c - T_{кр})/(T_c - T_0)$ - безрозмірна температура;
 a - коефіцієнт теплопровідності, $a = \lambda/(c\rho)$, м²/с;
 c , ρ - відповідно, теплоємність, Дж/(кгК), і густина суміші "лід + газові гідрати CO₂",
 кг/м³;
 τ - час утворення (заморожування), с;
 $l = d$ - визначальний розмір капсули, м;
 $\alpha_{эф} = 1/[(1/(\bar{\alpha} d_{зв}) + 1/(2\lambda_3) \cdot \ln(d_{зв}/d_{внут}))\pi d_{зв}]$ - ефективний коефіцієнт тепловіддачі,
 виражений у Вт/(м² К);
 $d_{внут}$ $d_{зв}$ - відповідно, внутрішній і зовнішній діаметри капсулоутворюючого
 пристрою, м;
 λ_3 - коефіцієнт теплопровідності матеріалу стінки, Вт/(м К);
 α - коефіцієнт тепловіддачі від капсулоутворюючого приладу холодоносію, Вт/(м² К);
 λ - коефіцієнт теплопровідності суміші "лід + газові гідрати CO₂", Вт/(м К);
 T_c , $T_{кр}$ T_0 - відповідно, температури холодоносія, кристалізації й початкова суміші
 "H₂O + газові гідрати CO₂".

Діапазони застосування виразу (2) наступний: $0,1 \leq m \leq 0,5$; $0,94 \leq \theta \leq 0,31$. При $Bi > 1$ рекомендуємо приймати $A = 1,323$; $\chi = -0,326$; $\beta = 1,341$; $\gamma = -0,057$, а при $Bi \leq 1$ $A = 1,508$; $\chi = -0,922$; $\beta = 1,317$; $\gamma = -1,002$.

При продуктивності підприємства 3000 т/добу цукрового буряка установка дозволяє одержувати до 10 т/добу льдогазгідратних капсул CO₂ і до 0,5 т/добу твердого двооксиду вуглецю.

Список літератури

1. Азрилевич М. Я. Оборудование сахарных заводов / М. Я. Азрилевич. - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. - 392 с.
2. Лавренченко Г.К. Оптимизация состава аминовых абсорбентов для извлечения диоксида углерода из технических газов /Лавренченко Г.К., Копытин А.В., Пятничко А.И., Иванов Ю.В. //Енергоефективність - 2010: Тези доповідей міжнародної науково- практичної конференції (19 - 21 жовтня 2010 р., Київ, Україна). - К.: Інститут газу НАНУ, 2010. - С. 44 - 45.
3. Корниенко В.Н. Технологическое применение льдогазгидратных капсул диоксида углерода в отраслях АПК / В. Н. Корниенко, В. В. Клименко, А. В. Скрипник // Сборник научных трудов к 80-летию ВНИХИ «Научное и техническое обеспечение холодильной промышленности» – М.: ВНИХИ, 2010. – С. 249 – 258.
4. Жук Г.В. Применение гидратов в технологиях хранения CO₂ / Жук Г. В., П'яничко А. И., Гожик П. Ф., Клименко В. В. // Енергоефективність - 2010: Тези доповідей міжнародної науково - практичної конференції (19 - 21 жовтня 2010 р., Київ, Україна) - К.: Інститут газу НАНУ,2010 - С. 48 - 51.
5. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases. 2-nd ed. NY: Marcel Dekker,1998. - 705 p.
6. Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование / Ю.Ф. Макогон. - М.: Недра, 1985. - 232 с.
7. Скрипник А. В., Клименко В. В. Экспериментальная оценка процессов замораживания смеси "H₂O + газовые гидраты CO₂" // Холодильна техніка і технологія. – 2007. – № 1 (105). – С. 87 – 89.
8. Патент 23179 А Україна, F25D 3/00, F25C 1/18. Установка для производства ледяных капсул, які наповнені газовими гідратами діоксиду вуглецю / Клименко Василь Васильович, Корнієнко Володимир Миколайович, RU, Клименко Віталій Васильович, Денісов Юрій Павлович, Чумак Ігор Григорович; заявник і патентовласник Клименко Василь Васильович. – № 96093438; заявл. 03. 09. 96; опубл. 19.05.98. Бюл. № 19.
9. Скрипник А. В. Экспериментальная оценка кинетики образования гидратов диоксида углерода в системе "H₂O + CO₂" / Скрипник А. В., Клименко В. В. // Холодильна техніка і технологія. – 2006. – № 4 (102). – С. 50 – 54.

10. Клименко В. В., Миронов В. С., Скрипник А. В. Моделирование процесса замораживания газгидратных цилиндрических капсул / Разработка и технология производства сельскохозяйственных машин: Сборник научных трудов КИСМ. - Кировоград. - 1994. - С. 61 - 64.
11. Скрыпник А. В., Клименко В. В., Корниенко В. Н. Аналитический метод определения времени образования капсулы газовых гидратов диоксида углерода в замкнутой полости // Холодильна техніка і технологія. - 2001. -№ 2 (71) - С. 20 - 23.

А. Скрипник, В. Клименко

Газогидратная технология утилизации диоксида углерода из сатураторного газа сахарного производства

Разработана принципиальная схема и термодинамический цикл альтернативной газгидратной технологической установки утилизации диоксида углерода, в которой предусмотрено получения CO_2 из отработанного сатураторного газа сахарного производства в виде льдогазгидратных капсул диоксида углерода и сухого льда. Получены расчетные уравнения, необходимые для проектирования газгидратных элементов рассмотренной установки, а именно кристаллизатора газгидратов и образателя льдогазгидратных капсул

A. Skrypnyk, V. Klymenko

Gas hydrates technology of recycling carbon dioxide from the carbonator sugar production gas of sugar manufacture

The circuit diagramme and thermodynamic cycle of alternative gas hydrates the fabrication system of a utilizations of carbon dioxide in which one it is envisioned productions CO_2 from completed the carbonator sugar production gas in an aspect capsule of carbon dioxide gas hydrate and dry ice sheaths is developed. The rated equations indispensable for projection gas hydrates of units of observed installation, namely a crystallizer pan gas hydrates and installation for building capsule of carbon dioxide gas hydrate sheaths are gained.

Одержано 28.03.11