

УДК 621.565

## РАСЧЁТ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАССОЛА В ВАКУУМИРУЕМОМ ОБЪЕМЕ

*И.И.Петухов, канд. техн. наук, Т.П. Михайленко*

*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ»*

Описана неравновесная модель кристаллизации рассола при вакуумировании парового пространства, рассмотрено влияние концентрации соли на ход процесса кристаллизации.

\* \* \*

Описано нерівноважну модель кристалізації розсолу під час вакуумування парового простору, розглянуто вплив концентрації солі на хід процесу.

\* \* \*

The brine crystallisation non-equilibrium model for vapour space vacuumization is described and salt concentration on influence on crystallisation process is surveyed.

В настоящее время все более актуальным становится решение вопросов энергосбережения в сочетании с обеспечением экологической безопасности. В холодильной технике значительный прорыв в этом направлении наметила технология жидкого льда (ЖЛ) [1, 2, 3].

Жидкий лёд (суспензии воды или раствора на её основе и мелких ледяных кристаллов) может быть произведен с использованием любых хладагентов, в том числе самой воды, что полностью снимает проблему разрушения озона некоторыми фреонами. Технология жидкого льда выгодна и экономически. За счёт значительно более высокого хладоресурса ЖЛ удаётся уменьшить мощность и стоимость устанавливаемого холодильного оборудования, эксплуатационные затраты на прокачку теплоносителя [2]. Исключается опасность замораживания продукта. Быстрое плавление мелких кристаллов льда гарантирует точное термостатирование системы.

Существует два основных подхода к производству жидкого льда [1]: соскабливание кристаллов, образующихся на охлаждаемой хладагентом поверхности труб или пластин, и образование кристаллов льда в объеме охлаждаемой жидкости.

В рамках второго подхода наиболее распространены технологии с вакуумированием жидкости, чаще всего водного раствора с дозвтектической

концентрацией растворимого вещества. Отводимый пар далее компримируется, конденсируется и возвращается обратно в виде жидкости. Таким образом реализуется пароконпресссионный холодильный цикл на воде.

В статье рассмотрена модель такого процесса получения ЖЛ, и для случая рассола в сосуде Дьюара исследовано влияние концентрации растворенного вещества на параметры процесса. При вакуумировании рассола кристаллизация начинается и протекает при некотором переохлаждении жидкости, величина которого зависит от степени турбулентности, свойств фаз и наличия в жидкости инородных включений.

Так как давление насыщения при кристаллизации составляет 500...600 Па, то парообразование лимитируется даже гидростатическим давлением жидкости. В силу этого, а также для интенсификации процесса рассол перемешивают механической мешалкой. Давление пара над зеркалом жидкости всегда меньше равновесного, и она охлаждается как за счёт теплообмена, так и из-за испарения.

Вследствие перемешивания температуру рассола считаем одинаковой во всём объеме жидкости. Параметры в паровой подушке ёмкости считаем однородными, а для их расчёта используем модель идеального газа. Теплопритоками из окружающей среды пренебрегаем.

Ввиду малой доэвтктической концентрации соли образующийся лед состоит из чистого растворителя (воды). Кроме того, полагаем, что обе фазы представляют собой идеальный раствор. Так как конденсированная фаза практически несжимаема, а давление невелико, летучесть воды принимаем равной соответствующему давлению насыщения.

С учётом введенных допущений уравнения сохранения энергии и массы в сосуде постоянного объёма для процесса охлаждения рассола до начала кристаллизации имеют вид:

$$dI = (-i_1^{(v)} \cdot \dot{G}^{(v)} - L_{\text{тех}}) dt; \quad (1)$$

$$d(i^{(l)} G^{(l)}) = (-Q_D - Q_K - i_{1H}^{(v)} \dot{G}_D^{(v)} - L_{\text{тех}}) dt; \quad (2)$$

$$dG = -\dot{G}^{(v)} dt; \quad (3)$$

$$dG^{(l)} = -\dot{G}_D^{(v)} dt; \quad (4)$$

$$dG_2 = 0; \quad (5)$$

$$dV = 0, \quad (6)$$

где  $I = i^{(l)} \cdot G^{(l)} + i_1^{(v)} G^{(v)}$ ;  $G = G^{(l)} + G^{(v)}$ ;  $G_2 = g_2^{(l)} G^{(l)}$ .

$$V = \frac{G^{(l)}}{\rho^{(l)}} + \frac{G^{(v)}}{\rho^{(v)}}.$$

Для процесса кристаллизации

$$dI = (-i_1^{(v)} \cdot \dot{G}^{(v)} - L_{\text{тех}}) dt; \quad (7)$$

$$d(i^{(l)} G^{(l)} + i^{(s)} G^{(s)}) = (-Q_D - Q_K - i_{1H}^{(v)} \dot{G}_D^{(v)} - L_{\text{тех}}) dt; \quad (8)$$

$$dG = -\dot{G}^{(v)} dt; \quad (9)$$

$$dG^{(l)} = -\dot{G}_D^{(v)} dt; \quad (10)$$

$$dG_2 = 0; \quad (11)$$

$$dV = 0, \quad (12)$$

где  $I = i^{(l)} G^{(l)} + i_1^{(v)} G^{(v)} + i^{(s)} G^{(s)}$ ;

$$G = G^{(l)} + G^{(v)} + G^{(s)};$$

$$G_2 = g_2^{(l)} G^{(l)};$$

$$V = \frac{G^{(l)}}{\rho^{(l)}} + \frac{G^{(v)}}{\rho^{(v)}} + \frac{G^{(s)}}{\rho^{(s)}}.$$

Здесь  $I$  – энтальпия,  $i$  – удельная энтальпия;  $Q_D$ ,  $Q_K$  – тепловые потоки за счёт массоотдачи и теплообмена;  $L_{\text{тех}}$  – техническая работа;  $G$ ,  $G^{(l)}$ ,  $G^{(v)}$ ,  $G^{(s)}$  – масса системы, жидкой, паровой и кристаллической фаз, соответственно;  $\dot{G}_D^{(v)}$ ,  $\dot{G}^{(v)}$  – массовый расход пара за счёт массоотдачи и вакуумирования;  $g_2^{(l)}$  – массовая доля соли в растворе;  $\rho^{(l)}$ ,  $\rho^{(v)}$ ,  $\rho^{(s)}$  – плотность жидкой, паровой и кристаллической фаз;  $V$  –

объем системы. Нижний индекс "1" отмечает параметры растворителя (воды), "2" – соли, н и тр – параметры на линии насыщения и в тройной точке вещества; верхние индексы (l), (s), (v) – параметры жидкой, кристаллической и паровой фаз, соответственно.

С учетом проводимости вакуумного трубопровода массовый расход пара за счёт вакуумирования

$$\dot{G}^{(v)} = V' \rho^{(v)}(p, T) dt, \quad (13)$$

$$\text{где } \dot{V}' = \frac{1}{\frac{1}{U_\tau} + \frac{1}{U_{\text{кр}}} + \frac{1}{\dot{V}}}.$$

Здесь  $\dot{V}'$  – объёмный расход (быстродействие) вакуумного насоса;  $U_\tau$ ,  $U_{\text{кр}}$  – проводимость трубопровода и крана, которые для вязкостного режима течения рассчитываются по соотношениям [4]

$$U_\tau = \frac{\pi r^4 \bar{p}}{8 l \eta}, \text{ или } U_\tau = \frac{1360 d^4 \bar{p}}{l} \beta;$$

$$U_{\text{кр}} = A_d \frac{\gamma^{1/k}}{1 - \gamma} \sqrt{(1 - \gamma^{k-1}) \frac{2k}{k-1} \frac{RT^{(v)}}{\mu}},$$

где  $R$ ,  $T^{(v)}$ ,  $\mu$  – соответственно, газовая постоянная, температура и молекулярная масса откачиваемого газа;  $r$ ,  $d$ ,  $l$  – радиус, диаметр и длина трубопровода;  $A_d$  – площадь проходного сечения крана;  $\bar{p}$  – среднее значение давления в трубопроводе;  $\gamma = p_1/p_2$  – отношение давлений на кране ( $p_2 < p_1$ );  $\eta$  – динамическая вязкость откачиваемого газа;  $k$  – показатель адиабаты;  $\beta$  – коэффициент, учитывающий различие динамической вязкости откачиваемого газа и воздуха, который для водяного пара равен 1,94.

Исходя из условия адиабатического расширения пара от состояния насыщения до параметров в паровой подушке температура и скорость пара определяют из соотношений (14), (15). Так как на межфазной поверхности пар находится в равновесии с жидкой фазой, которая в целом неподвижна, то скорость направленного движения насыщенного пара принималась равной нулю.

$$T^{(v)} = T^{(l)} + \frac{w^{(v)^2}}{2c_1^{(v)}}, \quad (14)$$

$$w^{(v)} = \sqrt{2T^{(l)}c_1^{(v)} \left(1 - \left(\frac{p}{p_{н1}}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right)}, \quad (15)$$

где  $p_{н1}$ ,  $p$  – давление насыщения (на межфазной границе) и в паровом пространстве, соответственно;  $k$  – показатель адиабаты ( $k=1,33$ ).

Поток пара в результате массоотдачи определяют из соотношения

$$\dot{G}_D^{(v)} = \alpha_d A_{гор} (\rho_\sigma - \rho^{(v)}) K_{гор}. \quad (16)$$

Здесь  $\alpha_d$  – коэффициент массоотдачи;  $A_{гор}$  – площадь зеркала жидкости в сосуде;  $\rho_\sigma$ ,  $\rho^{(v)}$  – плотность пара на межфазной поверхности и вдали от нее;  $K_{гор}$  – коэффициент увеличения площади межфазной поверхности вследствие перемешивания. Коэффициент массоотдачи  $\alpha_d$  находили, используя аналогию процессов тепло- и массообмена [5].

Тепловые потоки за счет массоотдачи и конвективного теплообмена определяют как

$$Q_D = \dot{G}_D^{(v)} \psi_{lv}, \quad (17)$$

$$Q_k = A_{гор} \alpha (T^{(l)} - T^{(v)}). \quad (18)$$

Здесь и далее  $\psi_{j \rightarrow k}$  – теплота фазового перехода  $j \rightarrow k$ ,  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи (его находят из соответствующих критериальных уравнений).

После преобразований соотношений (1)-(12) получена система дифференциальных уравнений (19)-(23) для расчета процесса охлаждения рассола до начала кристаллизации

$$dG^{(l)} = -\dot{G}_D^{(v)} d\tau; \quad (19)$$

$$dG^{(v)} = (\dot{G}_D^{(v)} - \dot{G}^{(v)}) d\tau; \quad (20)$$

$$dg_2^{(l)} = -\frac{g_2^{(l)}}{G^{(l)}} dG^{(l)}; \quad (21)$$

$$dT^{(l)} = \frac{1}{G^{(l)}c^{(l)}} (-Q_D + Q_k) - (\psi_{lv1} + c_1^{(v)}(T^{(l)} - T_{Tp}) - c_1^{(l)}(T^{(l)} - T_{Tp})) \dot{G}_D^{(v)} - L_{mex} d\tau; \quad (22)$$

$$dp = p \left( \frac{dT^{(v)}}{T^{(v)}} + \frac{\rho^{(v)}}{\rho^{(l)}} \frac{dG^{(l)}}{G^{(v)}} + \frac{dG^{(v)}}{G^{(v)}} \right) \quad (23)$$

и (24)-(30) – для расчета процесса кристаллизации

$$dG^{(l)} = -\frac{G^{(l)}}{g_2^{(l)}} f'(T) dT^{(l)}; \quad (24)$$

$$dG^{(v)} = (\dot{G}_D^{(v)} - \dot{G}^{(v)}) d\tau; \quad (25)$$

$$dG^{(s)} = \frac{G^{(l)}}{g_2^{(l)}} f'(T) dT^{(l)} - \dot{G}_D^{(v)} d\tau; \quad (26)$$

$$dg_2^{(l)} = -\frac{g_2^{(l)}}{G^{(l)}} dG^{(l)}; \quad (27)$$

$$dT^{(l)} = (-Q_f + Q_k - (\psi_{lv1} + \psi_{sl1} + c_1^{(v)}(T^{(l)} - T_{Tp})) \dot{G}_D^{(v)}) d\tau / \quad (28)$$

$$/(G^{(l)}c^{(l)} - \frac{G^{(l)}}{g_2^{(l)}} f'(T)(\psi_{sl1} + c_1^{(l)}(T^{(l)} - T_{Tp})));$$

$$dp = p \left( \frac{dT^{(v)}}{T^{(v)}} + \frac{\rho^{(v)}}{\rho^{(l)}} \frac{dG^{(l)}}{G^{(v)}} + \frac{\rho^{(v)}}{\rho^{(s)}} \frac{dG^{(s)}}{G^{(v)}} + \frac{dG^{(v)}}{G^{(v)}} \right); \quad (29)$$

$$f'(T) = dg_2^{(l)} / dT^{(l)}. \quad (30)$$

Уравнение (30) выражает связь температуры кристаллизации с концентрацией соли.

Результаты расчета процесса охлаждения раствора за счет испарения с поверхности представлены на рисунках. С увеличением исходной концентрации соли в растворе для начала процесса кристаллизации необходимо отвести больше теплоты от системы, т.е. отвести больше пара (рис. 1, 2). При этом снижаются температура и давление начала процесса кристаллизации (рис. 3, 4).

Соль не содержится ни в паровой, ни в кристаллической фазах. Поэтому при охлаждении и кристаллизации концентрация соли в растворе увеличивается (рис.2), что приводит к соответствующему уменьшению температуры замерзания рассола и давления над ним (рис.3, 4). Причём темп снижения температуры заметно увеличивается с ростом концентрации кристаллов (рис.3).

При достижении определённой доли кристаллов в жидкой фазе раствора достигается концентрация соли, соответствующая эвтектической точке (23,1 % по массе).

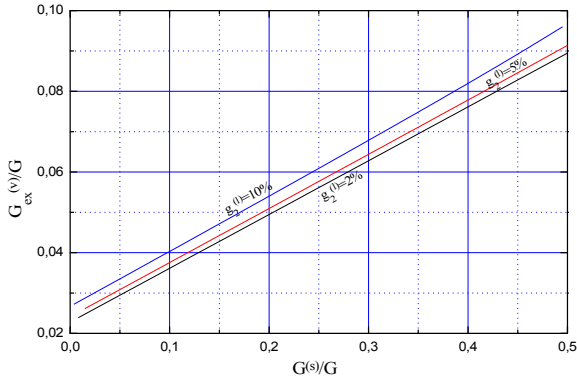


Рис. 1. Потери на испарение при образовании ЖЛ из рассола,  $T_{нач}^{(l)}=293$  К

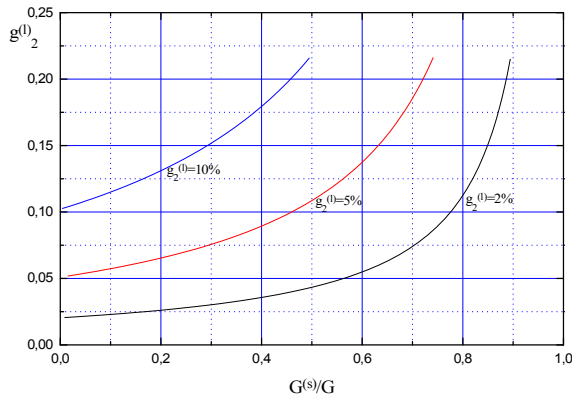


Рис. 2. Изменение концентрации соли в рассоле при образовании ЖЛ,  $T_{нач}^{(l)}=293$  К

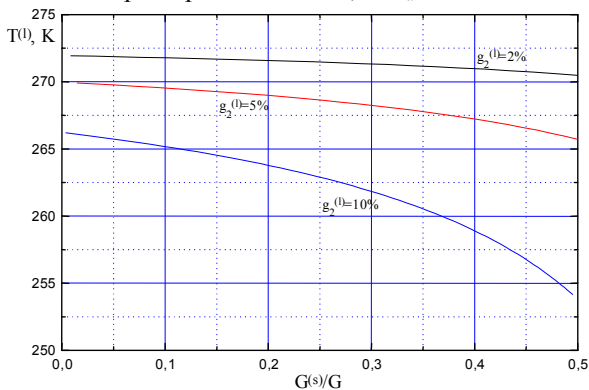


Рис. 3. Изменение температуры жидкости в процессе образования ЖЛ из рассола,  $T_{нач}^{(l)}=293$  К

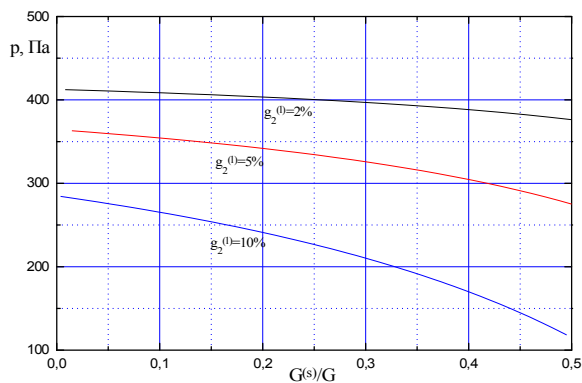


Рис. 4. Изменение давления в процессе образования ЖЛ из рассола,  $T_{нач}^{(l)}=293$  К

Принятые допущения о составе кристаллов перестают отвечать физическому процессу, и дальнейшие расчёты на основе изложенной модели неправомерны. Однако даже при начальной концентрации соли 10% такие условия реализуются только при доле кристаллов в смеси более 50%.

#### Литература

1. Дворжак З. Бинарный лёд // Холодильный бизнес. 2000. № 3. С. 7-10.

2. Sam P. Gladis, Member ASHRAE. ICE SLURRY THERMAL ENERGY STORAGE FOR CHEESE PROCESS COOLING. - April 15, 1999, American Society of Heating, Refrigeration, and Air-Conditioning Engineers, Inc. from ASHRAE Transactions. 1997. Volume 103. Part 2. <http://www.muel.com/products/thermalstorage/docs/cheese/default.htm>

3. Slurry-ice based cooling systems Submission Form - POST ARTICLE Subject: From: Comments [http://www.virtual-conference.com/cibse97-offer5/offer5\\_post.htm](http://www.virtual-conference.com/cibse97-offer5/offer5_post.htm)

4. Вакуумная техника: Справочник/Е.С. Фролов, В.Е. Минайчев, А.Т. Александрова и др.; под общ. ред. Е.С. Фролова, В.Е. Минайчева. –М.: Машиностроение, 1985. – 360 с.

5. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. – М.: Энергоиздат, 1981. – 417 с.

6. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972.

*Поступила в редакцию 7.04.03.*

**Рецензенты:** д-р физ.-мат. наук, профессор Бастеев А.В., Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «ХАИ», г. Харьков; канд. физ.-мат. наук, ст. научн. сотр. Карнаевич Л.В., Институт физики твёрдого тела, материаловедения и технологий Национального Научного Центра «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков.