

Invenția se referă la tehnica de concentrare a soluțiilor apoase și poate fi utilizată în instalațiile pentru concentrarea produselor în industriile alimentară, farmaceutică și pentru desalinizarea apei de mare.

Este cunoscut procedeul de desalinizare a apei de mare conform schemei "Coppers-process" care prevede, după procesul de formare a hidraților, separarea lor din masa rămasă de apă, filtrarea și spălarea lor (pentru care se consumă aproximativ 10% de apă provenită din topirea zăpezilor) și avansarea hidraților în aparatul de topire [1].

Dezavantajul procedeeului cunoscut constă în folosirea apei provenite din topirea zăpezilor pentru spălarea hidraților de sare, reducerea productivității instalației cu 10% cauzată de spălarea hidraților cu produsul finit - apa provenită din topire.

Este cunoscut procedeul în care substanța gazoasă formează cu apa soluțiilor la temperaturi pozitive compuși solizi - hidrați [2]. Procesul de formare a hidraților se asociază cu degajare exotermică de căldură care pentru menținerea procesului este supusă evacuării din reactor prin evaporatorul instalației frigorifice.

Combinarea apei în hidrați conduce la ridicarea concentrației părții rămase de soluție apoasă. Tehnologia concentrării prevede separarea hidraților din restul soluțiilor apoase și evacuarea substanței concentrate într-un colector aparte. Hidrații acumulați în separator conțin pe suprafața sa substanțe uscate aderente. Spălarea hidraților se efectuează cu substanță răcită neconcentrată. După încheierea spălării hidrații se supun topirii cu apa provenită din topire care anterior a fost folosită pentru degajarea căldurii de condensare a instalației frigorifice.

Dezavantajul procedeeului cunoscut constă în spălarea necalitativă a hidraților aflați în stare imobilă în procesul spălării. Suprafața mai mare a hidraților creează astfel de forme de legătură a fazelor lichidă și solidă în care pierderile de substanță sunt considerabile. Este stabilit că în cazul dimensiunilor hidraților de $D=0,2+0,5$ mm ei rețin 3+4,5% de concentrat în masă, ceea ce se consideră inadmisibil din raționamente economice.

Conform procedeeului utilizarea frigului acumulat de hidrați nu este suficient de eficientă, întrucât în cadrul proceselor de formare a hidraților și topire se efectuează degajarea de căldură prin instalația frigorifică, ceea ce prevede consum substanțial de energie.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în ridicarea productivității și majorarea eficienței economice a procedeeului.

Procedeul solicitat include combinarea soluțiilor apoase cu un agent hidratogen cu formarea amestecului din hidrați, agentului hidratogen gazos și concentratului de substanțe, separarea hidraților obținuți de concentratul de substanțe, spălarea și topirea lor, colectarea concentratului de substanțe și apei provenite din topire, lichefierea agentului hidratogen, noutatea fiind că spălarea și topirea hidraților se efectuează la presiunea de formare a hidraților, totodată spălarea hidraților se efectuează cu agentul hidratogen lichefiat care în amestec cu concentratul de substanțe se readuce în contact cu soluția apoasă supusă concentrării, iar apa provenită din topire se încălzește pe contul căldurii de condensare a agentului hidratogen și apoi se utilizează pentru topirea hidraților.

Rezultatul invenției constă în reducerea pierderilor de substanță și consumului de energie, precum și în ridicarea productivității instalației.

Prezenta invenție prevede realizarea procesului de spălare a hidraților într-o instalație de spălare nemijlocit cu agentul hidratogen la presiunea de formare a hidraților egală cu cea din reactor; debitarea agentului hidratogen lichefiat după spălarea substanței de pe hidrați în curentul soluției apoase supuse concentrării; efectuarea topirii la temperatura și presiunea egală cu cele ale procesului de formare a hidraților, ceea ce face posibilă reducerea consumului de energie pentru lichefierea agentului hidratogen în condensator; transferarea căldurii de condensare din condensator în instalația de topire prin intermediul apei provenite din topire, care circulă într-un contur închis.

Esența invenției se explică prin schema tehnologică a instalației de concentrare a substanțelor (vezi figura).

Schema instalației conține un reactor 1, care include un cristalizator 2 în partea de sus, un separator interior 3 în partea din mijloc, un vas 4 pentru colectarea în partea de jos a concentratului de substanțe, un separator în consolă 5, o instalație de spălare 6 și o instalație de topire 7 a hidraților, colectoare 8, 9 și 10 ale soluției apoase, concentratului de substanțe și apei provenite din topire, pompe 11 și 12 de debitare a concentratului de substanțe și apei provenite din topire, un injector 13, un tub-cristalizator 14, un evaporator-condensator 15, condensator 16, un rezervor 17, o instalație frigorifică 18 și un compresor 19.

Separatoarele interior 3 și în consolă 5 formează separatorul 20.

Separatorul în consolă 5 și instalația de spălare 6 sunt utilizate cu un dispozitiv mecanic 21, un mecanism de acționare 22 și racorduri de descărcare 23. Reactorul 1, instalația de spălare 6 și instalația de topire 7 sunt unite cu o conductă compensatoare 24 cu evaporatorul-condensator 15 și compresorul 19. Racordul de descărcare 23 al separatorului 20 este unit cu conducta 25 prin ventilul 26 cu injectorul 13. Vasul 4 prin intermediul conductei de scurgere 27 este unit prin ventilele 29, 29 și 30 cu colectoarele 8 și 9. Pompa 12 este unită cu conducta 31 prin condensatorul 16 cu instalația de topire 7 utilizată cu un injector 32. Părțile de jos ale evaporatorului-condensator 15 și condensatorului 16 sunt unite prin conducta 33 cu rezervorul 17, care prin hidroconducta 34 și ventilul de reglare 35 este unit cu instalația de spălare 6. Evacuarea apei provenite din topire din instalație se efectuează prin florul 36.

Schema descrisă a instalației funcționează în modul următor.

După umplerea reactorului 1 până la nivelul necesar cu soluția apoasă și a instalației de spălare 6 cu agent hidratogen lichefiat, funcționarea instalației se începe prin deschiderea ventilelor 26 și 28, conectarea pompei 11 și instalației frigorifice 18.

Soluția apoasă din vasul 4 al reactorului 1 prin conducta 27 și ventilul 28 intră în pompa 11 care refulează această soluție apoasă prin injectorul 13 în tubul-cristalizator 14. În injectorul 13 soluția apoasă aspiră în curentul său o parte

din agentul hidratogen lichefiat din instalația de spălare 6, în care nivelul se menține constant. În tubul-cristalizator 14 agentul hidratogen lichefiat de la contactul direct cu soluția apoasă începe să fiarbă, răcind-o astfel cu câteva grade ($2\pm 4^{\circ}\text{C}$), ceea ce produce amestecarea intensă a soluției apoase cu fazele gazoasă și lichidă ale agentului hidratogen. Acest curent de mediu hidrogazos devine ideal pentru formarea hidraților, în care o moleculă, de exemplu, de propan atrage și cuplează 17 molecule de apă din soluția apoasă și formează hidratul la o temperatură pozitivă. Procesul de formare a hidraților este însoțit cu degajare de căldură exotermică în urma căreia temperatura întregii mase crește.

Din tubul-cristalizator 14 în cristalizatorul 2 al reactorului 1 se erupe amestecul hidrogazos împreună cu hidrații. În cristalizatorul 2 procesul de formare a hidraților continuă atât prin formare de hidrați noi, cât și în urma măririi dimensiunilor hidraților formați anterior în tubul-cristalizator 14. În cristalizatorul 2 agentul hidratogen gazos se separă de la restul masei de soluție apoasă și prin conductă compensatoare 24 se evacuează din reactorul 1.

Concentratul de substanțe se scurge în separatorul interior 3 din care masa lichidă parțial prin pereții perforați se scurge în jos, iar cealaltă masă împreună cu hidrații intră în separatorul în consolă 5, în care separarea masei lichide din hidrați continuă. În separatorul în consolă 5 hidrații se eliberează de la masa concentratului de substanțe datorită amestecării lor permanente și deplasării pe distanța lungimii. Concentratul de substanțe separat din hidrați se scurge în vasul 4 al reactorului 1. Hidrații cu substanța aderată pe ei se aruncă prin racordul de descărcare 23 în instalația de spălare 6. Temperatura hidraților în separatorul 20 corespunde cu temperatura la care se desfășoară procesul de formare a hidraților în reactorul 1.

Luând în considerare faptul că mediul lichid în reactorul 1 reprezintă o substanță concentrată și hidrați, iar în instalația de spălare 6 - agentul hidratogen lichefiat, în cazul presiunii egale în aceste aparate temperatura în instalația de spălare 6 a agentului hidratogen va fi cu câteva grade mai joasă decât temperatura mediului în reactorul 1. De aceea hidrații aruncați din separatorul 20 în instalația de spălare 6 provoacă fierberea agentului frigorific - agentului hidratogen lichid. Procesul de fierbere se efectuează direct de la suprafețele hidraților în procesul de spălare. Bulele de gaze formate pe suprafața hidraților în procesul de fierbere produc deplasarea lichidului în stratul limită și contribuie la desprinderea particulelor mici ale substanței și separarea lor de la suprafața hidratului. Procesul de fierbere a agentului hidratogen de pe suprafața hidraților într-o măsură substanțială intensifică procesul de spălare. Transmiterea căldurii în procesul de fierbere conduce la suprarăcirea hidraților până la temperatura agentului hidratogen lichid. Utilizarea agentului hidratogen lichid în calitate de substanță de spălare a devenit cauza a două efecte - intensificarea spălării și suprarăcirea hidraților.

Hidraților în instalația de spălare 6 li se comunică o mișcare și ei deplasându-se astfel unii față de alții, distrug legăturile stabilite anterior ale soluției apoase cu suprafața solidă a hidraților, mai întâi în mediul lichid, pe porțiunea medie a instalației de spălare - în cazul stării parțial topite, iar înaintea descărcării - în cazul lipsei totale a agentului hidratogen lichid. Evacuarea gazelor agentului hidratogen din instalația de spălare 6 se efectuează prin conducta compensatoare 24. Agentul hidratogen lichid îmbogățit cu concentratul de substanță se evacuează prin conducta 25 și ventilul 26 în injectorul 13.

Hidrații spălați din instalația de spălare 6 prin racordul de descărcare 23 se descarcă în instalația de topire 7.

Agentul hidratogen lichefiat în prezenta invenție se aplică pentru formarea hidraților în tubul-cristalizator 14 și reactorul 1; în calitate de agent frigorific pentru suprarăcirea hidraților în instalația de spălare 6 și tubul-cristalizator 14 pentru răcirea soluției apoase; în calitate de lichid de spălare pentru curățirea hidraților în instalația de spălare 6 de substanțele alipite; în calitate de mediu de transportare a substanței spălate de pe hidrații din instalația de spălare 6 în injectorul 13.

La etapa inițială de pornire în instalația de topire 7 are loc acumularea simplă a hidraților, ceea ce corespunde acumulării în ea a frigului. La etapa de pornire hidrații nu sunt topiți. Toată căldura recepționată de agentul hidratogen gazos din reactorul 1 și instalația de spălare 6 se evaporă prin evaporatorul-condensator 15 în instalația frigorifică 18. Această perioadă de lucru a instalației este mai puțin economică, întrucât pentru producerea frigului se consumă un volum mai mare de energie.

După crearea unei anumite resurse de frig în formă de hidrați în instalația de topire 7 regimul energetic de lucru al instalației se modifică.

Pentru acest scop se include în lucru pompa 12 care pompează din colectorul 10 apa provenită din topire prin conducta 31 în condensatorul 16 și compresorul 19 care ajustează presiunea agentului hidratogen gazos până la presiunea condensării.

Instalația frigorifică 18 este deconectată.

În cadrul funcționării instalației în al doilea regim (principalul) toată căldura se evacuează din gazele comprimate ale agentului hidratogen în condensatorul 16. De la perceperea căldurii de condensare apa provenită din topire se încălzește și se evacuează pe conducta 31 prin injectorul 32 pentru irigarea hidraților în instalația de topire 7. Ca rezultat al irigării cu apa caldă provenită din topire hidrații se topesc la temperatura corespunzătoare temperaturii procesului de formare a hidraților, întrucât presiunea gazelor în procesul topirii corespunde presiunii de formare a hidraților. Procesul de topire este însoțit cu degajarea agentului hidratogen gazos și apei provenite din topire. În cadrul funcționării în acest regim procesul de formare a hidraților în reactorul 1 și spălării hidraților în instalația de spălare 6 continuă. Prin urmare în instalația de topire 7 permanent vor fi avansați hidrații pentru topire în cantitate corespunzătoare cantității formate în reactorul 1.

Luând în considerare egalitatea temperaturilor și presiunii în procesele de formare a hidraților și de topire raportul de compresiune a gazelor cu compresorul 19 este minim și constituie 1,2...1,4. De aceea consumul de energie pentru formarea hidraților este de asemenea minim.

Evacuarea produselor finite din vasul 4 în colectorul 9 de concentrat se efectuează periodic prin deschiderea ventilului 30, iar evacuarea apei provenite din topire se efectuează practic continuu prin flotorul 36.

Exemplu de realizare a invenției

Pentru concentrarea sucului de mere în cantitate de 5000 kg cu conținutul de 10% de substanțe solide până la concentrația de 50% de substanțe solubile va trebui de separat din produs în formă de hidrați 4000 kg de apă. Greutatea produsului finit constituie 1000 kg. Procesul de concentrare în tubul-cristalizator 14 și în cristalizatorul 2 folosind propanul (C_3H_8) în calitate de agent hidratogen se realizează prin cuplarea fiecărei molecule de propan cu 17 molecule de apă.

$$C_3H_8 - (17 \cdot H_2O) = (3 \cdot 12 + 1 \cdot 8) + 17(2 + 16) = 44 + 306 = 350 \text{ g/moli.}$$

În consecință, fiecare 44 g de propan se cuplează cu 306 g de apă, formând 350 g de hidrați.

În cazul separării din produs a 4000 kg de apă cantitatea hidraților constituie:

$$4000 \cdot 350 = 4575,16 \text{ kg,}$$

inclusiv 575,16 kg de propan, care participă nemijlocit la formarea hidraților.

Grație procedurilor prevăzute în invenția de spălare a hidraților din produsul finit, se poate spera la reducerea bruscă a pierderilor de produs finit cu cca 80%, ceea ce pentru acest caz concret va constitui:

$$g = 1000 \text{ kg} \cdot 0,04 \cdot 0,8 = 32 \text{ kg,}$$

în care 0,04 este procentul mediu de pierderi de concentrat prezentat în soluția apropiată.

Procesul de formare a hidraților se efectuează la temperatura de 3,5...4,0°C, adică la presiunea de 4,0...4,5 kg/cm². Această presiune se menține la prima etapă cu instalația frigorifică 18 funcționând, iar la a doua etapă cu compresorul 19, presiunea indicată este comună pentru reactorul 1, instalația de spălare 6 și instalația de topire 7. Luând în considerare faptul că în instalația de spălare 6 se debitează propan lichid, temperatura lui va fi de la minus 2,5 până la 5,0°C. Deci hidrații debitați din reactorul 1, la temperatura de 3,5...4°C vor produce în instalația de spălare fierberea propanului, ceea ce va influența pozitiv asupra spălării lor de produsul alipit.

Dacă procesul de concentrare se va efectua timp de 4 h, cantitatea propanului lichid debitat pentru spălarea hidraților va constitui 1230 kg/h sau 2290 kg/h, ceea ce va constitui 2 L la un kg de hidrați spălați. Urmează de menționat că cantitatea apei folosite pentru spălarea sării cu hidrați în procesul desalinizării apei de mare constituie sub 0,1 L/kg (ceea ce poate fi determinat din datele soluției [1]).

Calculule efectuate au arătat că pentru separarea din produs a 4000 kg de apă se consumă 130 kW de energie electrică, ceea ce constituie câte cca 30 kg de apă separată din produs pentru fiecare kW. Acest indice, foarte înalt, de eficiență vorbește despre performanța procedurii și utilizării eficiente a frigului acumulat în hidrați.

Realizarea practică a procedurii propus face posibil de a efectua spălarea hidraților foarte calitativă, de a reduce pierderile de substanță (folosirea apei provenite din topire), de a ridica productivitatea instalației, de a realiza un consum minim de energie.