

ХОЛОДИЛЬНІ ТА СУПУТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 664.8

Талая облегченная питьевая вода, соли, тяжелая вода – из вымораживающего опреснителя-разделителя со «своей» электростанцией**Л. Ф. Смирнов**

Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Канатная 112, г. Одесса, 65039, Украина

Предлагается проект вымораживающего опреснителя-разделителя, в котором исходный рассол опресняется насухо – без вывода концентрата, загрязняющего окружающую среду. Соли разделяют путем использования различия параметров эвтектических точек (температур и концентраций кристаллизации) и выводят в сухом виде покомпонентно. Отмытый от рассола лед используют для производства талой облегченной от тяжелых изотопов водорода питьевой воды высокого качества и попутного концентрирования тяжелой воды в ректификационной колонне. Электроэнергией вымораживающий опреснитель-разделитель обеспечивает «своя» автономная электростанция, использующая суточную и сезонную разность температур природных тепловых источников (воздуха, воды) и солнечную энергию.

Ключевые слова: Опреснение; Вымораживание; Соли; Тяжелая вода; Электростанция.

Тала полегшена питна вода, солі, важка вода – із виморожуючого опріснювача-роздільника зі «своюю» електростанцією**Л. Ф. Смирнов**

Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна 112, м. Одеса, 65039, Україна

Пропонується проект виморожуючого опріснювача-роздільника, в якому вихідний розсол опріснюється насухо – без виводу концентрату, що забруднює навколишнє середовище. Солі розділюють шляхом використання різниці параметрів евтектичних крапок (температур і концентрацій кристалізації) і виводять в сухому вигляді покомпонентно. Відмитий від розсолу лід використовують для виробництва талої полегшеної від важких ізотопів водню питної води високої якості і попутного концентрування важкої води в ректифікаційній колоні. Електроенергією виморожуючий опріснювач-роздільник забезпечує «своя» автономна електростанція, що використовує добову та сезонну різницю температур природних теплових джерел (повітря, води) і сонячну енергію.

Ключові слова: Опріснення; Виморожування; Солі; Важка вода; Електростанція.

DOI: <http://dx.doi.org/10.15673/ret.v53i4.707>

© The Author(s) 2017. This article is an open access publication

This work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY)

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>**1 Введение**

Технологии опреснения, концентрирования и разделения водных растворов путем перевода воды через лед и газовые гидраты могут иметь многочисленные применения:

1. Получение чистой талой облегченной от тяжелых изотопов водорода – дейтерия и трития питьевой воды высокого качества.

2. Концентрирование пищевых жидкостей – получение концентратов фруктовых соков, винопродуктов, молока и др., производство красителей-ароматизаторов, растворимых и нерастворимых по-

рошков (например, из фруктово-овощного сырья – виноградного, яблочного и др.).

3. Производство сахара взамен энергорасточительной выпарки.

4. Выделение солей из растворов (например, из йодо-бромной рапы, морской воды и др.).

5. Опреснение и концентрирование морской воды (например, с целью использования концентрата морской воды для добычи метана из морских газогидратных залежей, в которых запасы метана в мире превышают ресурсы углеводородов в свободном газе, нефти и углях вместе взятых примерно в 4 раза). В Черном море, например, запасы метана в газогидратах (глуби-

ны воды 200 ÷ 2000 м) – около 100 триллионов м³. Этого количества газа при постоянном потреблении Украиной по 40 млрд. газа/год и при условии, что другие страны не будут этот газ добывать, хватит на $100 \cdot 10^9 / 40 \cdot 10^6 = 2,5 \cdot 10^3$ лет или 25 столетий.

6. Попутное с опреснением извлечение тяжелой воды из морской воды.

7. Концентрирование технологических растворов в промышленности, например, ракетного топлива (гидразина) и др.

В мире широко используется опреснение соленых вод с помощью мембранной технологии обратного осмоса, которая пришла на смену дистилляции. В США, Арабских Эмиратах, Катаре, Израиле, Австралии, Африке и других странах работают около 19 тыс. опреснителей больших производительностей. Но есть 3 проблемы, которые пока не разрешены, а именно:

1. Вода как питьевая не качественная

2. Рассол сбрасывается в окружающую среду, загрязняя ее.

3. На опреснение расходуется слишком много электроэнергии.

Ниже на конкретном примере приводим возможные пути преодоления этих проблем.

2 Технология

1. Предлагается проект вымораживающего опреснителя-разделителя, например, йодо-бромного рассола (5% солей, з них (I₂+Br₂) около 500 мг/л) производительностью 1000 т /сут талой облегченной воды, около 52 т/сут солей и около 74 т/год тяжелой воды в пересчете на D₂¹⁶O (ВОР-1000-52-74) с приводом для него электростанции мощностью 1МВт (ЭС-1).

Преимущества ВОР-1000-50-70 + ЭС-1 перед обратнотермическими опреснителями:

1) Качество талой облегченной воды – высокое (по сравнению с водами, полученными выпаркой и мембранными технологиями). Опреснение воды путем образования льда – это природный процесс ее очистки. Талая вода благоприятна для организма человека.

Талая вода (доказано!) повышает урожайность сельхозкультур, привес и продуктивность животных. Пригодна без кипячения для питья и приготовления столовых блюд. Соответствует ГОСТу на питьевую воду. Очищена от солей (минерализация 100÷400 мг/л), ядохимикатов, хлора, радионуклидов, пестицидов, микроорганизмов, органики и др. примесей, грубых и тонких взвесей. Очистка – от свойства водородных связей строить лед из молекул кислорода и водорода, отторгая другие примеси. Талая вода – облегчена (на 20÷25% меньше ядовитой тяжелой воды, чем в исходной воде), обеззаражена льдообразованием и финишно – ультрафиолетом, благоприятна для здоровья (уменьшение холестерина в крови, торможение старению, антираковое и антитромбовое действия, улучшение потенции, ускоренное заживление ран, и др.).

Талая вода с уменьшенным содержанием тяжелых изотопов водорода – «ВОДА БУДУЩЕГО».

Примечание: в США питьевая талая вода, полученная из льда, высверленного с арктических ледников с глубины нескольких десятков метров и образованного

миллионы лет назад (в эпоху мезозоя), продается по цене хорошего коньяка.

2) Пригоден для опреснения рассола любой концентрации. Рассол из опреснителя не сбрасывается в окружающую среду (его нет, кроме, если необходимо, CaCl₂ – который представляет собой коммерческий продукт – хладоноситель, незамерзающий до температур около –50°C), а соли по группам солей выводятся в сухом виде для получения магния, хлоридов калия, натрия, кальция, бромидов, йодидов.

3) Из льда, выработанного в опреснителе и в нем же промытого от рассола, выводится тяжелая вода, при этом затраты на ее получение относятся к опреснителю.

Тяжелая вода – важное сырье для атомной энергетики, эффективный замедлитель быстрых нейтронов. Перспективное топливо. Пригодно для генерации энергии реакции ядерного синтеза. Перспективно для создания весьма мощной плутониевой бомбы.

4) Электроэнергия на опреснение не расходуется из государственной сети, а вырабатывается «своей» электростанцией, использующей суточную и сезонную разность температур природных тепловых источников (воздуха, воды) и солнечную энергию.

2. Продукты, которые предлагается производить на ВОР-1000-52-74:

1) Вода чистая талая питьевая облегченная, расход – 1000 т/сут.

2) Извлекаемые соли сухие, в сумме – 52 т/сут, причем:

• NaBr = 0,1 т/сут + KBr = 0,48 т/сут. Σбромидов = 211,7 т/год.

• NaI = 0,27 т/сут + KI = 0,46 т/сут. Σйодидов = 255,5 т/год.

• MgCl₂ = 1,35 т/сут.

• KCl - 8,5 т/сут., NaCl - 34,7 т/сут.

3) Тяжелая вода в пересчете на D₂O – 74,45 т/год (ректификация 100% льда).

3. Процессы – энергосберегающие, экономически выгодные, экологически чистые:

1) Опреснение: Исходную соленую воду очищают в фильтре грубой очистки от взвешенных частиц, из нее вымораживают лед (в трубках испарителей – льдогенераторов).

И-Л_{1,2,3,4} образуют зародыши кристаллов льда, в баках рециркуляции Б_{рец.1,2,3,4} кристаллы выращивают до 200÷300 мкм) с удалением растворенных солей и др., а также тяжелых изотопов водорода (рисунок 1). Лед промывают от рассола, плавят и расплав обеззараживают ультрафиолетом и окончательно очищают от тонких взвесей (укрупненных льдообразованием) в фильтре тонкой очистки [2,8,9].

2) Выделение солей: Исходный рассол последовательно охлаждают в И-Л₁→И-Л₂→И-Л₃→И-Л₄ (рисунок 1), кристаллизуя лед и соли в баках Б_{рец.1,2,3,4} по мере охлаждения при температурах и концентрациях эвтектических точек (таблица 1), при которых соли выпадают вместе со льдом [5].

На рисунке 2 видно, что температуры и концентрации режимов работы ступеней ВОР отчетливо разне-

На рисунке 1 используются следующие обозначения: Б иск – бак исходного рассола. Б тал – бак талой опресненной воды. Б конц – бак концентрата, Н – насосы, К – компрессоры, Б-бак льдоводяной суспензии, Б рец. 1-4 – баки ступеней рециркуляции льдоводяной суспензии и роста кристаллов льда и солей, Б рец.4 – министупени для выделения хлористого магния, солей брома и йода. И-Л – испарители-льдогенераторы, УФЛ – ультрафиолетовая лампа, Ф – фильтры грубой и тонкой очистки воды от взвесей, СС – сепараторы солей шнековые, Ш –

шнек транспорта льда и его предварительной промывки от рассола, СПК – сепарационно-промывочная колонна для промывки льда и очистки от рассола, Л-КОНД – плавитель льда - конденсатор хладагента, Д-КОНД – дополнительный конденсатор воздушный, Т – теплообменники, РК – ректификационная колонна для фракционирования тяжелой воды из льда, Р-ресиверы, РВ – регулирующие вентили, РС – регулирующий вентиль «после себя».

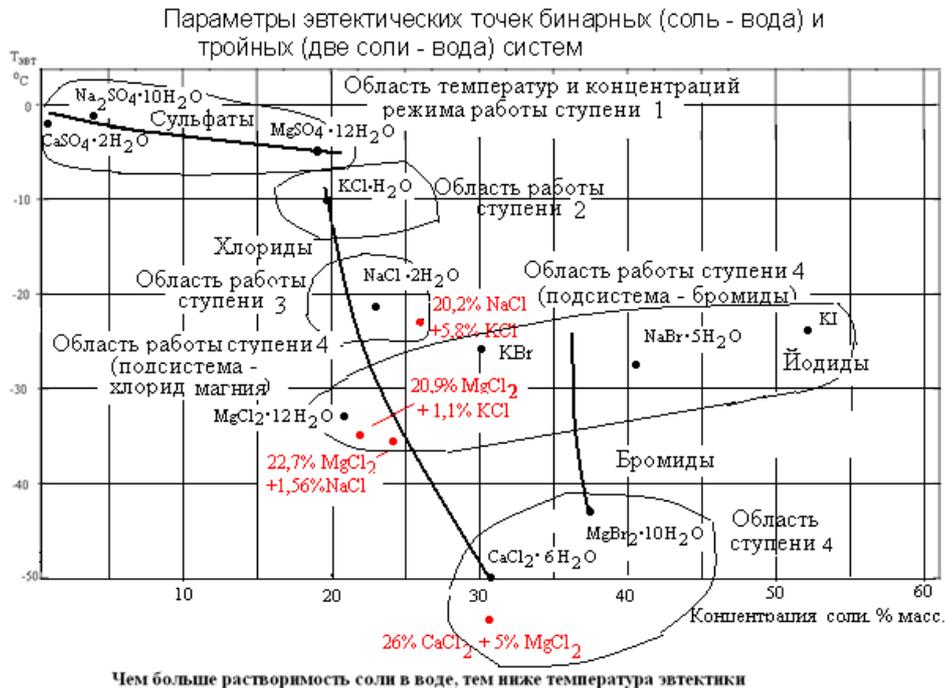


Рисунок 2 – Температура и концентрация равновесия водосолевых систем различных солей в эвтектических точках и области режимов работы ступеней ВОР-1000.

Таблица 1 – Параметры эвтектических точек некоторых бинарных (соль-вода) и тройных (две соли - вода) растворов, разделяемых в ступенях ВОР

Ступени ВОР	Соли	T _{эвт} , °C	S _{эвт} , % масс.	Плотность ρ, $\frac{кг}{м^3}$
	1			
Ступень 1	MgSO ₄ · 12H ₂ O	-4,8	18,6	2660 / ? /
	CaSO ₄ · 2H ₂ O	~ -2	~0,1	2960/CaSO ₄ /
	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	-1,2	4,0	
	Na ₂ CO ₃	-2,05	6,06	
	NaF	-5,6 ÷ -3,5	3,7 ÷ 3,92	
Ступень 2	KCl · H ₂ O	-10,6 ÷ -11,4	19,7 ÷ 20,03	1984 /KCl/
Ступень 3	NaCl · 2H ₂ O	-21,13	23,1	2165 /NaCl/
	NaCl · 2H ₂ O + KCl	-22,9	20,2% NaCl, 5,8% KCl	
	NaCl + Na ₂ SO ₄	-21,7	22,8% NaCl, 0,3% Na ₂ SO ₄	
	NaCl · 2H ₂ O + NaF	-21,19	23,69% NaCl, 0,24% NaF	
Ступень 4	MgCl ₂ · 12H ₂ O	-33,6	20,8	
	MgCl ₂ · 12H ₂ O + NaCl · 2H ₂ O	-35	22,7% MgCl ₂ , 1,56% NaCl 16,13% MgCl ₂ , 1,7% NaCl	
	MgCl ₂ · 12H ₂ O + KCl	-34,5	20,9% MgCl ₂ , 1,1% KCl	
	KBr	-25,1	30	
	NaBr	-28	40,3 NaBr · 5H ₂ O	3210
	KI	-23,1	52,2	3130
	MgBr ₂ · 10H ₂ O	-42,7	36,79 % MgBr ₂ · 10 H ₂ O	3720
	CaCl ₂ · 6 H ₂ O	-49,8	30,22	2150 /CaCl ₂ /
	CaCl ₂ + NaCl	-52	26,2% CaCl ₂ , 3,1% NaCl 30% CaCl ₂ , 1,6% NaCl	
	CaCl ₂ + MgCl ₂	-55	26% CaCl ₂ , 5% MgCl ₂	

Примечание: Плотности в колонке 4 указаны для безводной соли (например, /KCl/), а не к ее кристаллогидрату KCl · H₂O. Для кристаллогидратов плотность меньше.

Разделение рассола в вымораживающем опреснителе-разделителе

Состав исходного йодо-бромного рассола, % масс.:

NaCl -3,2979, KCl-0,8075, CaCl₂ -0,3893, сульфаты-0,2644,

MgCl₂ -0,1283, KBr-0,0454, NaBr -0,0099, KI - 0,0043, NaI -0,0025.

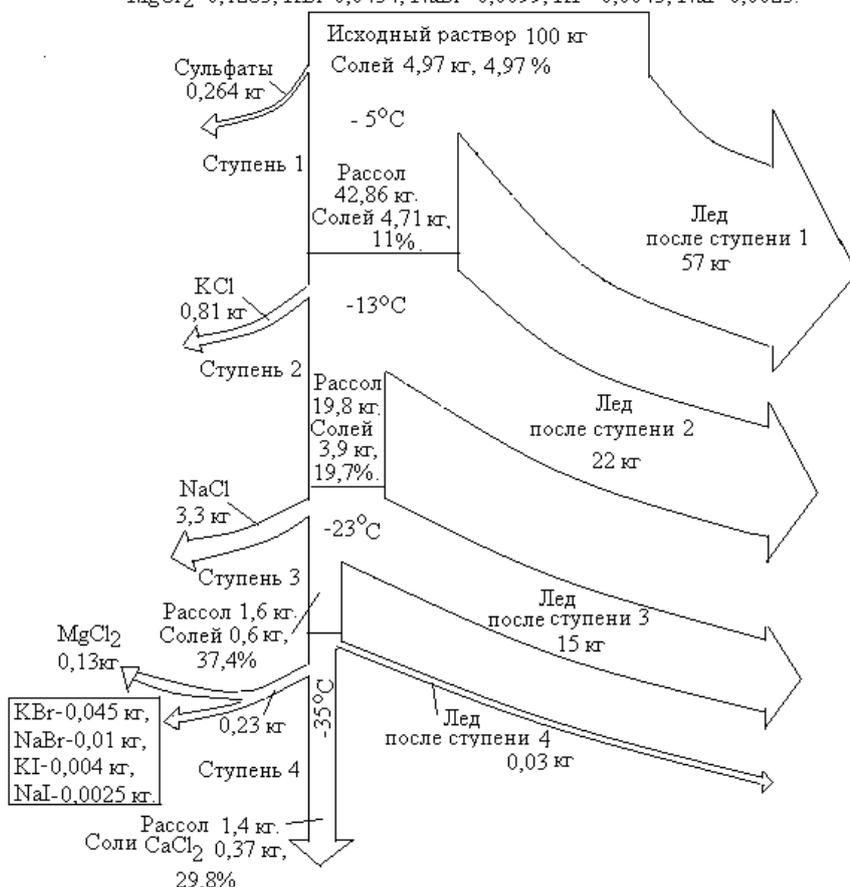


Рисунок 3 – Массовые потоки по ступеням ВОР-1000-52-74

4) Производство электроэнергии для обеспечения работы ВОР-1000-52-74 – используют обычный теплосиловой цикл – кипение бутана в испарителе при подводе тепла горячим тепловым источником, расширение пара бутана в турбине с выработкой электроэнергии и/или ее накопления, конденсацию пара бутана в конденсаторе при отводе тепла холодному тепловому источнику, перекачку жидкого бутана из конденсатора в турбину [3,6]. В качестве тепловых источников используют суточную и сезонную разность температур воздуха. Тепло и холод накапливают в подземных аккумуляторах (скважинах Н = 150÷200 м) тепла и холода (рисунок 4).

Примечание: В мире было построено около 200 вымораживающих опреснителей (от 3 до 600 т/сут) в основном для концентрирования пищевых жидкостей (фруктовых соков, молока и др.) [10]. Наиболее крупный опреснитель А. Зархина (1200 т/сут) был построен и работал в Израиле (г. Эйлат) – вымораживание морской воды в нем производилось в тройной точке воды.

Предложенному проекту пока конкурентов нет.

4 Характеристики ВОР-1000-52-74:

- Место размещения – гейзер «Горячий ключ», рядом с селом Облои на берегу Тендровского лимана

Херсонской области.

- Обеспечивает питьевой водой 500 тыс. чел. (расчет 2 л воды/чел.сут.).

- Автономная установка (не потребляет электроэнергию из госсети).

Мощность электрооборудования в режиме опреснения – до 400 кВт, в режиме разделения - выделения солей и тяжелой воды – около 718 кВт; удельный расход электроэнергии в режиме опреснения 9,6 кВт·ч/т (опресненной воды), в режиме разделения – 17,24 кВт·ч/т (опресненной талой облегченной воды + 52 кг солей/т опресненной воды, разделенных покомпонентно, + 0,2 кг тяжелой D₂O/т опресненной воды).

- Холодильный агент – пропан или азеотропная смесь пропана и бутана.

- Земельный участок площадью 4200 м² (70 х 60 м) или 0,4 га. Помещение (1 этаж), площадь насосно-компрессорного цеха 540 м² (45х12м, Н = 8 м).

- Персонал завода – 20 чел. В случае своей логистики численность работников – транспортников, ремонтников, водораспределения – 150 чел. (из расчета 1 чел. реализует 3 тонны воды/сут, а 64% воды поставляются предприятиям по договорам) В этом случае весь персонал – 170 чел.

Электростанция для выработки электроэнергии за счет суточной и сезонной разности температур воздуха, обогрева теплиц и для работы холодильника при кратковременном хранении фруктово-овощной продукции

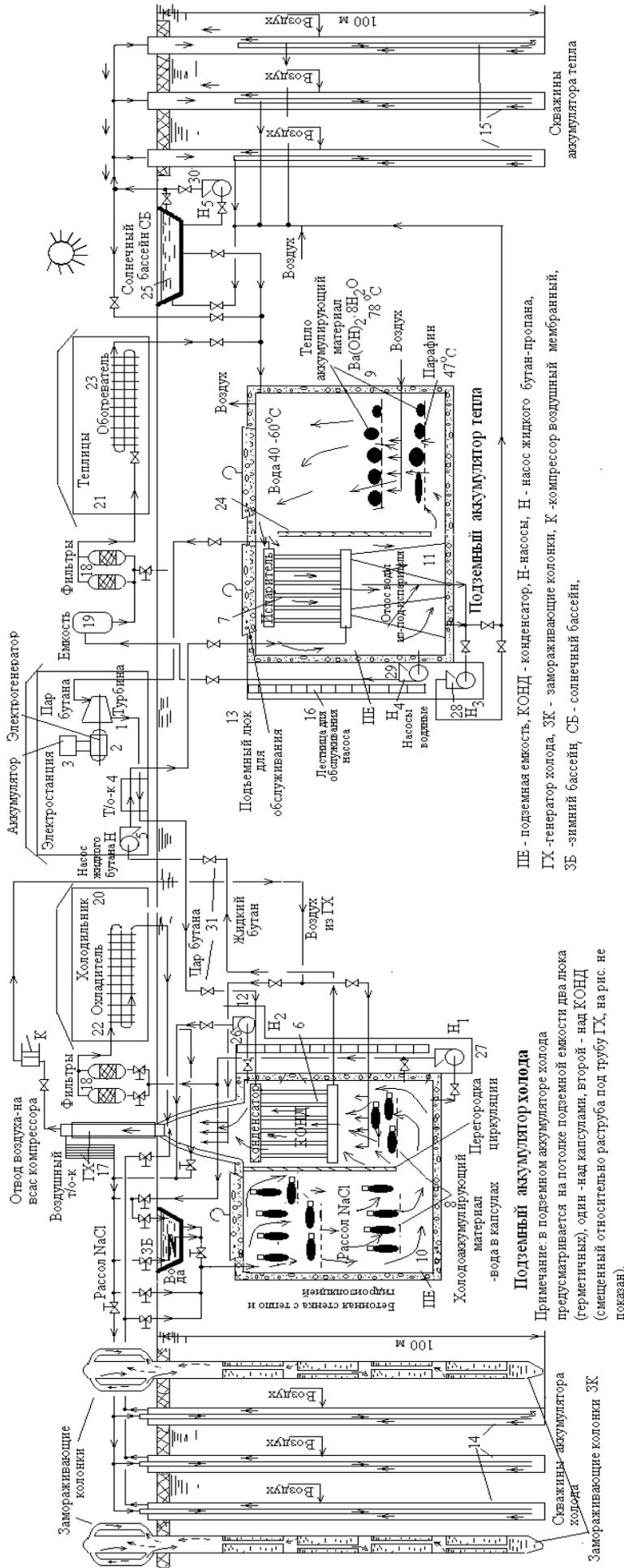


Рисунок 4 – Схема электростанции, обслуживающей ВОР – для выработки электроэнергии за счет разности температур воздуха и солнечной энергии.

1 – турбина; 2 – электрогенератор; 3 – электроаккумулятор; 4 – теплообменник; 5 – насос жидкого бутана; 6 – конденсатор; 7 – испаритель; 8 – теплоаккумулятор; 9 – теплоаккумулятор; 10 – теплообменник; 11 – холодная подземная емкость; 12 – теплая подземная емкость; 13 – насос; 14 – теплообменник; 15 – теплообменник; 16 – лестница для обслуживания насосов; 17 – генератор холода - воздушный теплообменник; 18 – фильтр; 19 – емкость напорная; 20 – холодильник; 21 – теплица; 22 – охладитель; 23 – обогреватель; 24 – перегородка для циркуляции воды; 25 – солнечный бассейн; 31 – вентили разьема при подьеме конденсатора для очистки.

5. Характеристики ЭС-1:

- Объемы подземных емкостей под конденсатор и испаритель – по 3000 м³.
- Рабочий агент – неазеотропная смесь пропан-бутан.
- Площадь солнечного бассейна 21410 м², длина 200 м, ширина 107 м.
- Диаметры земельных участков под скважины (H = 200 м): аккумулятора холода – 126 м., аккумулятора тепла – 90 м.
- Зарядка холодом АХ и теплом АТ – в течение 3-х зимних и 3-х летних месяцев.
- Площадь земельного участка под весь ЭС-1 равна не более 50000 м² (5 га).
- Количество обслуживающего персонала на весь ЭС-1 составляет 8 чел.

6. Капитальные затраты на оборудование ВОР-1000-52-74+ЭС-1 – около 8 млн. дол.

Первоначальные затраты на весь проект ВОР-1000-52-74+ЭС-1 – около 14,7 млн. дол.

Доход – 61, 8 млн. дол/год, в том числе от реализации:

- Солей йода, брома, хлоридов – около 1 млн. дол/год.
- Питьевой воды по цене 2 грн/л при курсе дол. 30 24,3 млн. дол/год (в Крым, на Арабатскую Стрелку, если будет возможно, а также населению Херсонской области).
- Экономия от непотребления электроэнергии из госсети по цене 0,1 дол/кВт-ч – 0,7 млн.дол/год. Возможен доход от продажи квоты за невыброшенный в атмосферу СО₂, который обычно выбрасывается в воздух на тепловых электростанциях.
- Тяжелой воды – 36,5 млн. дол/год.

Примечание: Реализация тяжелой воды как стратегического сырья (в том числе и оружейного) возможна только при разрешении Правительства. При его получении (что ожидаемо!) возможны варианты:

1) Производство тяжелой воды не прекращать и накапливать (количество ее всего около 74 т/год), она обязательно понадобится (цена на мировом рынке 250 ÷ 500 дол/кг).

2) Концентрацию дейтерия в воде после ВОР-1000 понизить до 70%, выйти из графы «оружейное сырье», продать, обойдя запрет, и на территории покупателя организовать повышение концентрации до 99,5% (на уже небольшой «настойной» установке).

3 Выводы

Вымораживание соленой воды позволяет вывести технологию опреснения на попутное и выгодное получение дополнительных продуктов (солей, тяжелой воды). Ввиду существенного различия в параметрах эвтектических точек возможно разделение различных солей. Перспективно использование для привода опреснителя «своей» электростанции (особенно в районах с холодной зимой).

Литература

1. **Смирнов Л.Ф.** О колоночной кристаллизации при концентрировании тяжелой воды газогидратным методом. Журнал прикладной химии, Ленинград. т.65, №1, январь 1992, вып.1, с.138-144.
2. **Смирнов Л.Ф.** Спосіб обробки водних розчинів багатоступеневим виморожуванням та багатоступеневий виморожуючий пристрій для його здійснення. Патент України № 53239 від 11.06.2007.
3. **Смирнов Л.Ф.** Суточная и сезонная разность температур для производства электроэнергии // Холодильная техника и технология, 2013, № 4 (144), с. 41-50.
4. **Смирнов Л.Ф.** Технология производства тяжелой воды вымораживанием // Холодильная техника и технология, 2017, №1 (53), с. 44 - 51.
5. **G.L.Stepakoff, D.Sigelman, R. Johnson and W.Gibson.** Development of a eutectic freezing process for brine disposal. 4th International Symposium on Fresh Water from the Sea, Vol.3, 421-433,1973.
6. **Смирнов Л.Ф.** Заявка № а2014 01438 на патент Украины от 13.02.2014 «Електростанція та спосіб виробництва електроенергії». Положительное решение на выдачу патента.
7. **Gates W.G, Powers J.E.** (1970). Am. Inst. Chem. Eng.J.V.16.N4 (July). 648-658.
8. **Смирнов Л.Ф., Денисов Ю.П.,** Разработка эффективных испарителей-кристаллизаторов для вымораживающих опреснителей // Холодильная техника и технология, 2006, № 5, с. 61–65.
9. **W.E.Johnson.** Indirect freezing. Desalination. 31(1979), 417-425.
10. CPI warm up to freeze concentration. Chemical Engineering. April 25, 1988, 24-28.

Отримана в редакції 20.04.2017, прийнята до друку 06.06.2017

Thawed Lightened Drinking Water, Salts, Heavy Water from the Freezing Desalter-Separator with "Own" Power Station

L. F. Smirnov

Odesa National Academy of Food Technologies, Kanatna 112, Odesa, 65039, Ukraine

A draft freezing desalter-separator (FDS) is proposed, in which the initial brine (for example - iodine-bromine 5%) is desalinated - without the removal of concentrate polluting the environment. The salts are separated by using the difference in the parameters of the eutectic points (temperatures and crystallization concentrations) and are taken out in dry form componentwise. The ice washed from the brine is used for the production of high-quality, thawed lightened from heavy hydrogen isotopes of hydrogen fresh water, and for the concomitant concentration of heavy water in the rectification column. The FDS electric power is provided by its own autonomous power station that uses the daily and seasonal temperature differences of natural thermal sources (air, water) and solar energy.

Keywords: Desalination; Freezing; Salts; Heavy water; Power station.

References

1. **Smirnov L.F.** (1992) О колоночной кристаллизации при концентрированном тяжелом водном гидратным методом. *Zhurnal prikladnoj khimii*, vol. 65, vyp.1, 138-144.
2. **Smirnov L.F.** (2007) Sposib obrobky vodnyx rozchyniv bahatostupenevym vymorozhuvannyam ta bahatostupenevyj vymorozhuyuchyj prystrij dlya joho zdijsnennya. Patent Ukrainy № 53239 11.06.2007.
3. **Smirnov L.F.** (2013) Daily and seasonal temperature difference for electricity production. *Refrigeration Engineering and Technology*, No.4 (144), 41-50.
4. **Smirnov L.F.** (2017) Technology of heavy water production by freezing. *Refrigeration Engineering and Technology*, 53(1), 44-51.
5. **G.L. Stepakoff, D. Sigelman, R. Johnson, W.Gibson.** Development of a eutectic freezing process for brine disposal. 4th International Symposium on Fresh Water from the Sea, Vol. 3, 421-433, 1973.
6. **Smirnov L.F.** Zayavka № a2014 01438 na patent Ukrainy ot 13.02.2014 Elektrostanciya ta sposib vyrobnytva elektroenerhiyi.
7. **Gates W.G, Powers J.E.** (1970). *Am.Inst.Chem.Eng.J.* V.16. N4 (July). 648-658.
8. **Smirnov L.F., Denisov Yu.P.** (2006) Razrabotka jeffektivnyh isparitelej-kristallizatorov dlja vymorazhivajushhih opresnitelej. *Refrigeration Engineering and Technology*, No.5, 61-65.
9. **W.E. Johnson.** Indirect freezing. *Desalination*. 31 (1979) 417-425.
10. CPI warm up to freeze concentration. *Chemical Engineering*. April 25, 1988, 24-28.

Received 20 April 2017
Approved 06 June 2017
Available in Internet 03 July 2017