

Энергосберегающая криогенно-газовая технология производства талой воды

К. Л. ДАНИЛОВ

Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий
191002, Санкт-Петербург, Ломоносова, 9,
канд. физ.-мат. наук Г. А. ФОКИН
ООО «Газпром трансгаз Санкт-Петербург»
196128 Санкт-Петербург, Варшавская, 3

Freezing dynamics was studied to influence on the level of oxygen residual content in snow melted water and the self-oscillation of hydrogen peroxide micro doses in it. The character of these parameters changing was compared with other factors of physical-chemical nature in posse that may be bound with snow melted water acquiring biologically active properties. Substantiated are promising areas of realizing the process of aquatic environment recrystallization to produce snow-melted water that will provide maximum intensification of metabolic processes.

Key words: energy-saving, cryogenic freezing, heat and mass transfer, active forms of oxygen, biological activity.

Ключевые слова: энергосбережение, криогенное замораживание, тепло- и массообмен, активные формы кислорода, биологическая активность.

Введение

Одним из приоритетных направлений повышения общей эффективности работы по передаче природного газа по сетям магистральных газопроводов является решение задачи экономически целесообразной технологии утилизации энергии давления сжатого газа, необратимо утрачиваемой при редуцировании этого давления перед практическим использованием газа [1].

Помимо применения детандер-генераторных систем [1] известно предложение использовать для утилизации энергии давления сжатого газа вихревые энергоразделяющие устройства — вихревые трубы (ВТ) [2, 3]. Потребительски востребованными продуктами в данном случае выступают тепловая энергия и холод.

Перспективным объектом возможного использования этих вторичных энергетических ресурсов может быть энергосберегающее техническое решение, сущность которого заключается в применении холода и тепла работающей ВТ для производства методом перекристаллизации (последовательного замораживания—размораживания) высококачественной воды питьевого назначения из муниципальных коммунально-бытовых источников [4].

Технология производства биологически активированной воды, к категории которой обычно относят «талую» воду, должна быть построена на объективном знании закономерностей изменения ее физико-химических

свойств, обусловленных совокупностью тепло- и массообменных процессов на границе раздела лед—жидкость. В конечном счете именно они играют главную роль в положительном биовоздействии такой воды.

Возможными причинами биоактивации являются изотопные смещения, повышенная степень чистоты, генерация микродоз активных форм кислорода, кислотно-основные смещения, «особая» молекулярная структура, а также изменения уровня газонасыщенности, присущие подобной водной среде [5]. Единства взгляда специалистов по вопросу доминирующего фактора (или ряда факторов) до сих пор не достигнуто. По сути, это является основной причиной, препятствующей обоснованному массовому внедрению подобной технологии. Ситуация осложняется тем, что вариация режимов кристаллизации (скорости движения фронта кристаллизации) сопровождается немонотонным и зачастую асимметричным характером индивидуального изменения ряда перечисленных показателей (перераспределение примесей [6, 7], изотопов [8], изменение кислотно-основных, каталитических свойств [9, 10], содержания активных форм кислорода [11] и т. д.). Особый интерес может представлять область кристаллизации при низких криогенных температурах и высоких скоростях замораживания. Фиксируемые в этом случае явления криолюминесценции [12], широкополосного электромагнитного излуче-

ния [13] косвенно указывают на возможность дополнительных физических воздействий на водную среду, непосредственно примыкающую к движущейся границе раздела жидкость–твердое тело.

Имеющиеся в литературных источниках сведения о содержании в талой воде активных форм кислорода (H_2O_2) и степени ее газонасыщения весьма противоречивы. В частности, приводимые авторами данные по остаточному уровню содержания кислорода даже для идентичных условий различаются в несколько раз [14, 15], что не позволяет объективно проанализировать потенциально возможный вклад этого параметра в приобретение водной средой биологически активных свойств. Исходя из общих физико-химических соображений весьма спорной представляется точка зрения авторов, предположивших автомодельный характер изменения содержания пероксида водорода в талой воде в зависимости от скорости реализации процесса перекристаллизации (см. [11]).

Целью настоящей работы является уточнение зависимости газового состава водной среды и концентрации H_2O_2 в талой воде от температурного режима формирования льда, особенно в области высоких скоростей замораживания, а также сопоставление фиксируемых результатов с характером изменения других физико-химических свойств талой воды. Совокупность подобной информации, параллельно с биотестированием, открывает возможность с научно обоснованных позиций подойти к вопросу отбора перспективных (с точки зрения достижения положительного биологического эффекта) технологических параметров производства талой воды.

Материал и методика

В экспериментах использована вода, отвечающая требованиям СанПиН 2.1.4.1074–01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды» в состоянии газонасыщения, близком к равновесному, при температуре 22 °С.

Частичному замораживанию (доля льда 0,3–0,5) подвергали 1 литр жидкости, используя установку и методические приемы [16]. Диапазон температур охлаждающей среды в морозильной камере от –2 °С до –150 °С. После слива незамерзшего раствора талую воду получали быстрым (за 2–3 мин) плавлением льда в специальном сосуде из нержавеющей стали, размещенном на водяной бане. С целью исключения возможности растворения в образующейся талой воде атмосферного воздуха основной объем экспериментов по плавлению льда проводили под слоем растительного масла.

Тем не менее для оценки возможной погрешности измерений, возникающей в результате непринятия мер по предотвращению контакта плавящегося льда с атмосферным воздухом, часть опытов была осуществлена без использования защитной масляной пленки. В качестве маркера, характеризующего остаточный уровень газонасыщенности талой воды, использовали кислород. Контроль

его остаточного содержания в талой воде осуществляли с помощью лабораторного ионметра-термооксиметра БПК, оснащенного датчиком ДКТП–02.4 с погрешностью регистрации параметра $\pm 0,05$ мг/л при температуре анализируемой среды 22 °С.

Контроль содержания пероксида водорода в получаемой талой воде проводили с использованием усовершенствованного фотометрического метода [17] с разрешающей способностью на уровне 0,5 мкг/л. Для расчета скорости движения межфазной границы раздела твердое тело–жидкость при замораживании водной среды использовался численный метод решения задачи Стефана применительно к цилиндрическому объему жидкости и принятия модели внешнего теплообмена по закону Ньютона.

В подобной постановке, пренебрегая движением жидкости, процесс образования льда можно описать одним уравнением теплопроводности:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda r \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$

с граничными условиями третьего рода

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial n} = \alpha(T - T_e)$$

и начальным условием

$$t = 0, \quad T = T_0,$$

где c — удельная теплоемкость;

ρ — плотность;

T — температура;

λ — коэффициент теплопроводности;

r — радиус цилиндра.

При этом полагалось, что теплофизические свойства (c, ρ, T, λ) являются функцией координаты. Области различных фаз и сред не выделяются отдельно. Осуществляется «сквозной» счет для всего цилиндра, включая материал стенок, воды и льда. Чтобы избежать сложностей с определением положения межфазной границы, для системы вода–лед принималось, что среда изотропна, а ее свойства зависят от температуры. Зависимость свойств от температуры приведена на рис. 1, 2.

В узком диапазоне температур $T_{ph} - \Delta T < T < T_{ph} + \Delta T$ теплопроводность меняется по линейному закону, а удельная теплоемкость имеет максимум, причем площадь заштрихованной фигуры (интеграл от теплоемкости по температуре) равна удельной теплоте фазового перехода. В этом случае граница фазового перехода может быть определена по положению изотермы $T = T_{ph}$. Такой подход дает несколько «размытую» картину границы фазового перехода, если ΔT велико, поэтому в расчетах эта величина принималась 0,05 К.

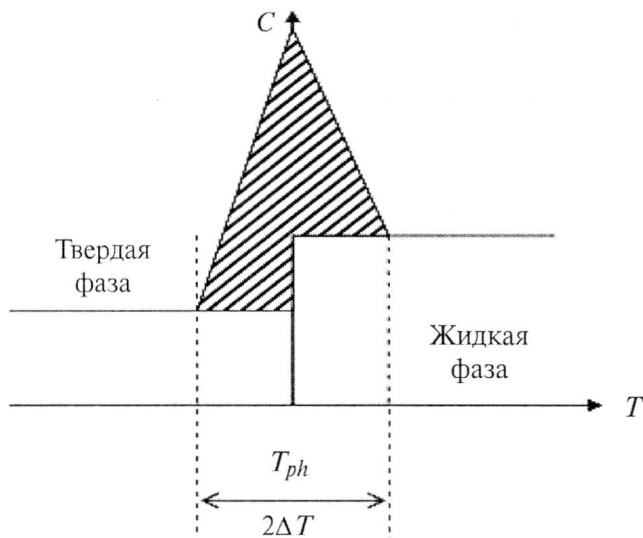


Рис. 1. Зависимость теплоемкости вещества от температуры

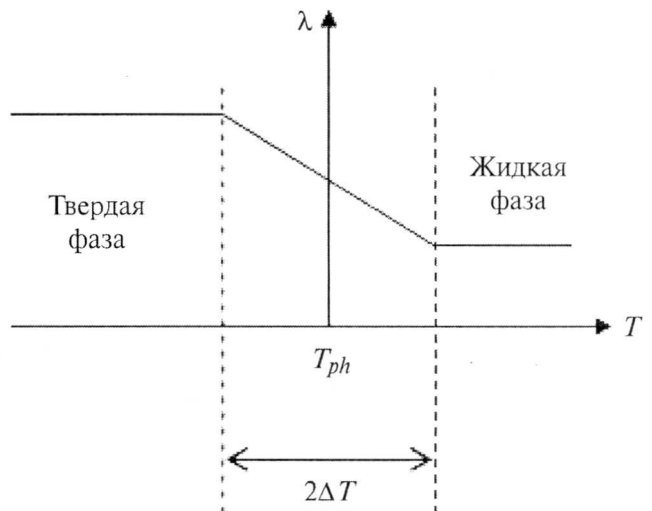


Рис. 2. Зависимость теплопроводности вещества от температуры

Тестирование описанной расчетной методики путем сопоставления расчетных результатов с квазистационарным решением задачи (тепло, идущее на охлаждение воды, много меньше теплоты фазового перехода $c\Delta T \ll L$), свидетельствует о правомерности использования подобной расчетной программы для определения динамики перемещения границы раздела жидкость–лед (рис. 3).

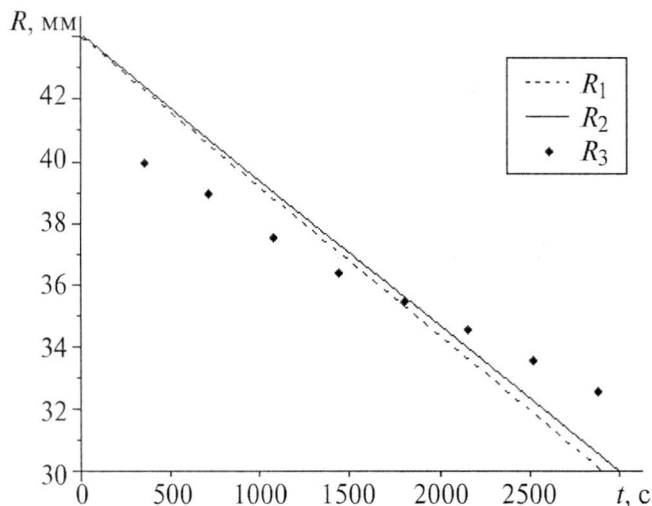


Рис. 3. Зависимость положения зоны фазового перехода от времени;
 R — радиус внешней кромки льда;
 R_1 — квазистационарное решение;
 R_2 — расчет по предложенной модели;
 R_3 — экспериментальные значения

Начальная температура среды — 20°C , коэффициент теплообмена $40 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Дополнительным аргументом в пользу этого вывода может также служить удовлетворительное совпадение опытных данных по скорости перемещения фронта кристаллизации и расчетных значений (расхождение не более 10 %).

Результаты

Результаты измерения концентраций кислорода и пероксида водорода в талой воде, соотнесенные со скоростью движения фронта кристаллизации льда, приведены на рис. 4 (кривая 1) и рис. 5.

Сплошной горизонтальной линией 3 на графике (см. рис. 4) показан равновесный уровень содержания кислорода в воде при температуре 22°C [18]. Данные результатов измерения концентрации кислорода в талой воде, полученной из льда, плавившегося в среде атмосферного воздуха, представлены кривой 2.

На рис. 5 отражен характер изменения концентрации H_2O_2 в талой воде, полученной из льда, сформировавшегося при различных скоростях замораживания исходного водного раствора.

Обсуждение результатов

На основании данных, представленных на рис. 4 и 5, могут быть сделаны следующие выводы:

1. Талая вода в значительной степени обеднена растворенными компонентами атмосферного воздуха, и в ней постоянно присутствуют микродозы пероксида водорода.

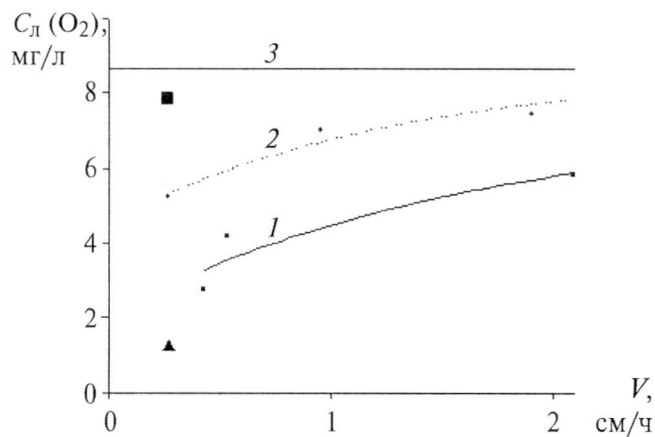


Рис. 4. Характер изменения концентрации кислорода в талой воде в зависимости от скорости движения фронта кристаллизации льда (■ — данные работы [14]; ▲ — данные работы [15])

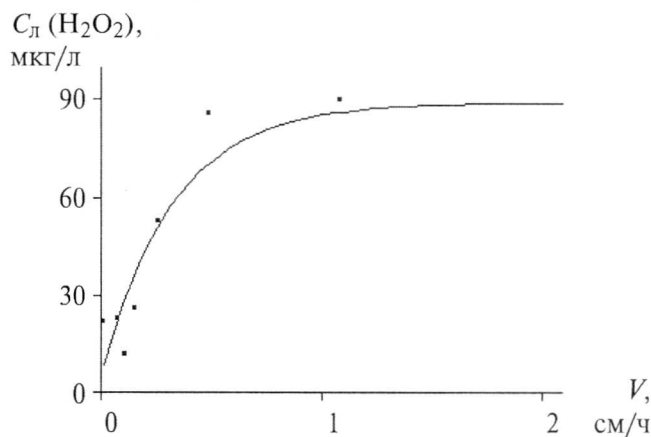


Рис. 5. Характер изменения концентрации H_2O_2 в талой воде в зависимости от скорости движения фронта кристаллизации льда

2. Изменение содержания кислорода и пероксида водорода в талой воде в зависимости от скорости движения фронта кристаллизации льда (скорости замораживания) имеет экспоненциальный характер.

3. При максимальных скоростях движения фронта кристаллизации (порядка 2 см/ч) концентрация пероксида водорода в жидкости достигает значений порядка 90 мкг/л, а содержание кислорода нарастает до величин, близких к равновесному состоянию (~70 %).

По остаточному уровню содержания кислорода полученные результаты удовлетворительно коррелируют с единичными измерениями, которые могут быть почерпнуты из других источников [14, 15]. Они позволяют также объяснить причину расхождения в абсолютных значениях концентраций кислорода в талых водах по данным работ [14] и [15]. Она, по-видимому, заключается в различной технологии получения талой воды: исключение контакта плавающего льда с атмосферным воздухом [15] и плавление льда в воздушной среде [14]. В пользу такого вывода свидетельствует близость экспериментальных значений, приводимых в них, к кривым 1 и 2 (см. рис. 4).

Данные по изменению содержания пероксида водорода существенно отличаются от приведенных в [11] значений, где рост концентрации H_2O_2 в жидкости в зависимости от динамики формирования льда не зафиксирован. Абсолютные же величины находятся в интервале, приводимом авторами для талых вод, образовавшихся из массивного — 6,8 мкг/л и дробленого — 340 мкг/л льда.

Рассматривая уровень остаточного газосодержания и концентрации пероксида водорода в качестве факторов, определяющих биоактивные проявления талой воды [5], сопоставим характер их изменения с коррекцией других физико-химических свойств талой воды, проис-

ходящих вследствие фазового перехода вода—лед—вода. Среди них — содержание в жидкости дейтерия [8], природных поллютантов органического и неорганического происхождения [6, 7], водородный показатель pH, а также коэффициент каталитической активности K_p [9]. Эти показатели различные группы исследователей считают определяющими факторами повышения биологической активности талой воды.

В обобщенной форме перечисленные данные представлены на рис. 6, а—е.

При обработке данных, представленных на рис. 6, а—е, использован следующий методический прием. За единицу принята величина исследуемого параметра в исходном растворе. Отклонение его значения в талой воде в ту или иную сторону, относительно начального, оценивалось отношением

$$Y = \frac{a - a_0}{a_0},$$

где a , a_0 — соответственно, текущее и начальное значение параметра.

В случае водородного показателя оно исчислялось исходя из абсолютных концентраций ионов гидроксония в сопоставляемых водных средах. Из-за отсутствия H_2O_2 в замораживаемой жидкости в начальный момент времени для оценки «масштаба» его нарастания в талой воде исходное содержание пероксида водорода условно принималось равным нижнему пределу разрешающей способности использованной методики измерения.

Анализ информации, представленной на рис. 6, позволяет сделать вывод о том, что во всем исследованном диапазоне скоростей замораживания отсутствуют зоны, где имело бы место полное совпадение экстремумов изменения индивидуальных параметров, обычно связываемых с биоактивностью талой воды.

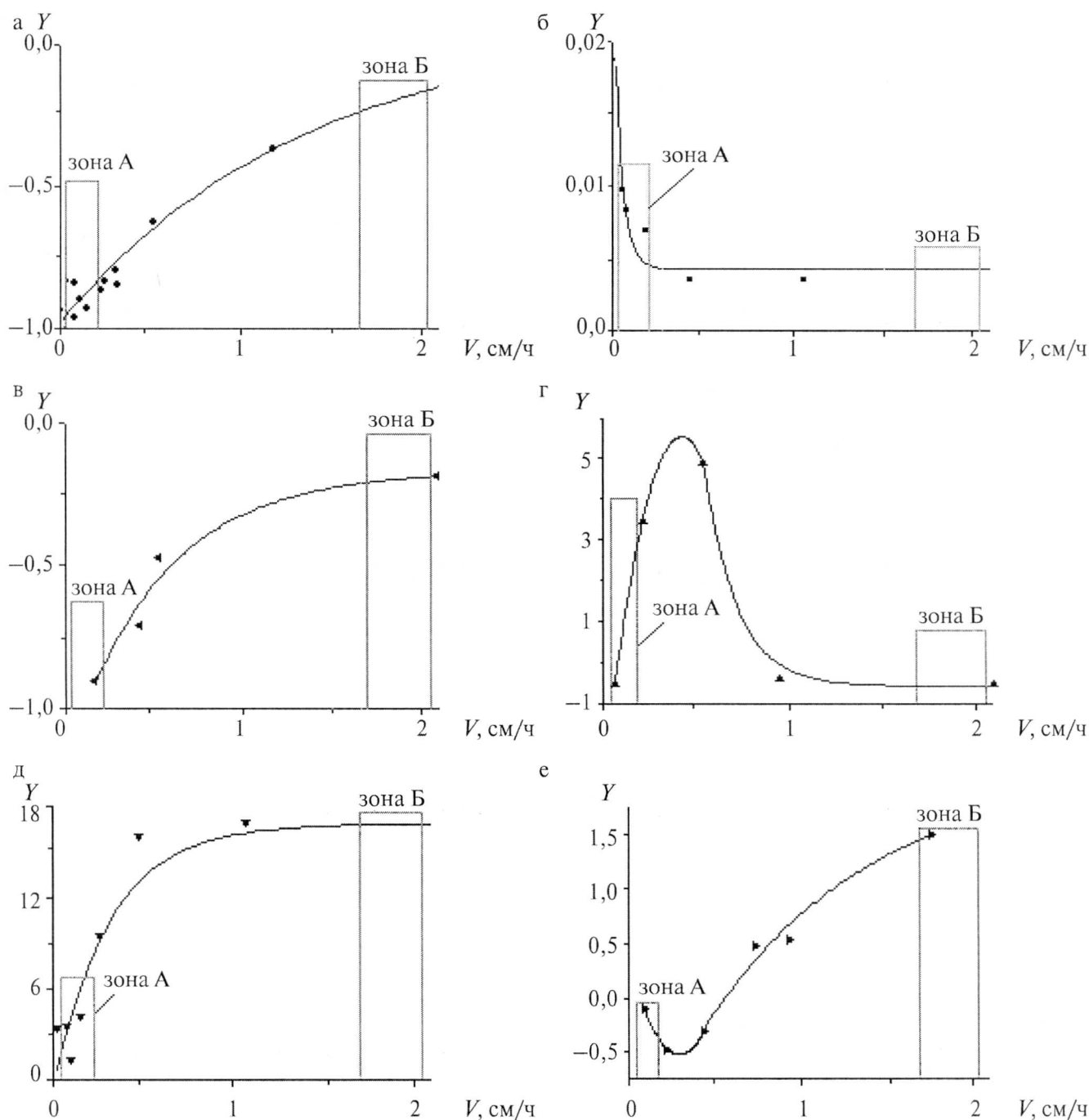


Рис. 6. Изменение физико-химических свойств талой воды в зависимости от кинетических параметров процесса кристаллизации:
 а — загрязнители (железо, марганец); б — дейтерий; в — молекулярный кислород; г — водородный показатель;
 д — перекись водорода; е — каталитическая активность

Тем не менее следует выделить по крайней мере две области технологических режимов производства талой воды, перспективные для дальнейших работ по биотестированию получаемого продукта на предмет наличия у него биологически активных проявлений.

Речь идет о достаточно «узком» коридоре относительно низких скоростей замораживания, когда в талой воде

наблюдается снижение концентраций широкого спектра загрязнителей, малые смещения содержания дейтерия, а также пониженное содержание растворенных газов (зона А на рис. 6).

Применительно к массовому производству более предпочтительной выглядит область параметров, отвечающая зоне Б (высокие скорости замораживания). Для нее ха-

рактарно получение продукции с максимальным уровнем подщелачивания, содержания одного из важнейших регуляторных элементов клеточного метаболизма — микродоз пероксида водорода, а также наивысшей степенью каталитической активности.

В пользу каждого из вариантов построения технологии имеются соответствующие веские основания [5]. Окончательное решение вопроса выбора оптимального варианта технологии производства, а также объективное ранжирование значимости отдельных физико-химических параметров в общей интегральной активности талой воды может быть получено по итогам ее всестороннего биотестирования. Работы в этом направлении будут продолжены.

Список литературы

1. Степанец А. А. Энергосберегающие турбодетандерные установки. — М.: Недра, 1999.
2. Пат. 2180420 РФ, МПК⁷ F 17 D 1/04. Способ редуцирования давления природного газа; заявитель и патентообладатель ЗАО «Сигма-Газ» / Борискин В. В., Глазунов В. Д., Кабанюк А. Е., Логинов Д. Н., Нелень А. Н., Сердюков С. Г., Стрельцов Ю. М., Ходорков И. Л. № 2000110100/06; Заявл. 19.04.00; Оpubл. 10.03.02. Бюл. № 7.
3. Пат. 2349845 РФ, МПК F 25 D 3/00, F 25 D 17/08, F 25 B 25/00. Способ термостатирования камер замораживания и хранения пищевых продуктов; заявитель и патентообладатель ООО «Газпром трансгаз Санкт-Петербург» / Борискин В. В., Данилов К. Л., Плаксин Л. Л., Пошарнев Н. В., Фокин Г. А., Фурсенко С. А. № 2006140768/12; Заявл. 17.11.06; Оpubл. 20.03.09. Бюл. № 8.
4. Пат. 2309322 РФ, МПК F 17 D 1/04. Способ редуцирования давления природного газа; заявитель и патентообладатель ООО «Лентрансгаз» / Борискин В. В., Лаврик Н. Л., Плаксин Л. Л., Фокин Г. А., Фурсенко С. А. № 2005132427/06; Заявл. 20.10.05; Оpubл. 27.10.07. Бюл. № 30.
5. Лаврик Н. Л. Талая вода с позиции физической химии // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16. Вып. 3.
6. Лаврик Н. Л., Борискин В. В., Данилов К. Л., Бреднев В. А. Изучение эффективности очистки воды от сульфатов металлов методом неполного замораживания // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17. Вып. 1.
7. Лаврик Н. Л., Борискин В. В., Данилов К. Л., Бреднев В. А. Изучение эффективности очистки воды от фенола методом неполного замораживания // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16. Вып. 3.
8. Лаврик Н. Л., Борискин В. В., Данилов К. Л., Бреднев В. А. Влияние скорости и доли замораживания воды на сепарацию изотопов водорода и кислорода // Биофизика. 2009. Т. 54. Вып. 5.
9. Данилов К. Л., Акулов Л. А., Калниньш К. К., Лаврик Н. Л., Фокин Г. А. Влияние динамики замораживания водной среды на каталитическую активность талой воды // Вестник Международной академии холода. 2010. № 2.
10. Калниньш К. К., Павлова Л. П. Вода — родник жизни. — СПб.: СПГУТД, 2005.
11. Домрачев Г. А., Родыгин Ю. Л., Селивановский Д. А., Стунжас П. А. Об одном из механизмов генерации пероксида водорода в океане // Химия морей и океанов. — М.: Наука, 1995.
12. Трохан А. М., Лапшин А. И., Гудзенко О. И. КриOLUMИнесценция жидкостей // ДАН СССР, 1984. Т. 275. № 1.
13. Шибков А. А., Желтов М. А., Королев А. А. Собственное электромагнитное излучение растущего льда // Природа. 2000. № 9.
14. Зелепухин В. Д., Зелепухин И. Д. Ключ к «живой» воде. — Алма-Ата: Кайнар, 1987.
15. Джурабаев М. Изменение свойств природной воды при ее активации // Аграрная наука. 2004. № 5.
16. Данилов К. Л., Лаврик Н. Л., Акулов Л. А. Талая вода. Мифы и реальность // Проблемы техники и технологии пищевых производств. Деп. в ВИНТИ. 2007. № 550.
17. Dukes E. K., Hyder M. L. Determination of peroxide by automatic colorimetry // Anal. Chem., 1964. V. 36. P. 1689.
18. Глинка Н. Л. Общая химия. — Л.: Химия, 1973.