

УДК 621.594

## Влияние параметров газовой смеси на величину образующихся кристаллов диоксида углерода

Канд. техн. наук **Данилов М.М.** refmach@mail.ru

**Назарова А.С.** lonerpilgrim@yandex.ru

Университет ИТМО

191002, Россия, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

*Одним из направлений исследования способа получения твердого диоксида углерода из газовых смесей в цикле регенеративной газовой холодильной машины является изучение кинетики процесса перехода паров диоксида углерода в твердое состояние. На основе кинетики гомогенного образования кристаллов были определены размеры образующихся равновесных кристаллов-зародышей, которые имеют возможность роста. Приводятся зависимости размеров образующихся кристаллов от величины переохлаждения потока при различных концентрациях паров диоксида углерода в газовой смеси, а также при различных начальных давлениях смеси, расширяющейся в турбодетандере газовой холодильной машины. Для этой цели предложено обоснование диапазона изменения как концентрации диоксида углерода, так и давления газовой смеси. Проведен анализ влияния параметров газовой смеси на размер кристаллов-зародышей.*

**Ключевые слова:** диоксид углерода, размер кристалла, газовая смесь, концентрация, давление, переохлаждение потока.

DOI:10.17586/2310-1148-2016-9-4-1-5

## Influence of parameters of gas mixture on the size of forming carbon dioxide crystals

*Ph.D. Danilov M.M.* refmach@mail.ru

**Nazarova A.S.** lonerpilgrim@yandex.ru

ITMO University

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

*One of the ways of research of process of producing solid carbon dioxide from gas mixtures in cycle of regenerative gas refrigerating machine is the study of the kinetics of the translation process of carbon dioxide vapor into solid state. Based on the kinetics of homogenous formation of crystals the size of the resulting equilibrium crystal-nuclei, which has possibility of growth was identified. We give the dependencies of forming crystal sizes of the value of overcooling flow with different concentrations of carbon dioxide vapor in gas mixture and at different initial pressures of mixture, expanding in expander turbine. For this purpose, suggested rationale range of change of concentration carbon dioxide and pressure of gas mixture. We analyzed the influence of the parameters of the gas mixture on the size of the crystal-nuclei.*

**Keywords:** carbon dioxide, crystal size, gas mixture, concentration, pressure, flow overcooling.

Инновационная технология получения твердого диоксида углерода (сухого льда) основана на вымораживании паров диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) из газовых смесей в низкотемпературных турбодетандерах регенеративных газовых холодильных машин [1, 2, 3]. При расширении газовой смеси в турбодетандере, пары диоксида углерода, содержащиеся в этой смеси, кристаллизуются за счет холодопроизводительности расширяющегося газового потока. Процесс кристаллизации в центростремительных детандерах можно организовать таким образом, чтобы этот процесс начинался и заканчивался в проточной части турбодетандера [4].

При изучении кинетики процесса фазового перехода паров диоксида углерода в твердое состояние, были установлены основные закономерности образования кристалло-зародышей в объеме газовой смеси [5, 6]. Основы зарождения центров кристаллизации изложены в термодинамической теории малых кристаллов, где подробно изучена кинетика гомогенного образования кристаллов (гомогенное образование означает зарождение новой фазы в объеме старой) [7, 8].

Для диоксида углерода равновесная форма кристалла представляет собой куб, так как мельчайшим кристаллом является молекулярный кубический кристалл [9]. Размер кристалла-зародыша (размер грани куба), который будет находиться в термодинамическом равновесии с паровой фазой, можно обозначить как критический размер кристалла  $\alpha_{кр}$  [6]

$$\alpha_{\text{кр}} = \frac{2\sqrt{\frac{2\pi}{3}VT_s}}{H\rho_{\text{ТВ}}\Delta T},$$

где  $V$  – поверхностная энергия кристалла (поверхностное натяжение граней кристалла);  $T_s$  – температура насыщения паров диоксида углерода при их парциальном давлении;  $H$  – теплота сублимации;  $\rho_{\text{ТВ}}$  – плотность твердой фазы;  $\Delta T = T_s - T$  – разность между температурой насыщения и температурой среды (степень переохлаждения).

Так как размер молекулярного кристалла меньше, чем  $\alpha_{\text{кр}}$ , то можно предположить, что рост молекулярного кристалла происходит путем прилипания к его граням других кристаллов. Форма выросшего кристалла должна быть равновесной, т.е. кубической, поэтому можно рассматривать дискретное увеличение размера кристалла. Размер образующихся кристаллов в диапазоне температур, близких к температуре насыщения паров диоксида углерода при их парциальном давлении в газовой смеси, может иметь значения от  $2\alpha_m$  до  $5\alpha_m$  ( $\alpha_m$  – размер молекулярного кристалла) [6].

Исходное содержание паров диоксида углерода в газовой смеси, определяющее их парциальное давление, вычисляется следующим образом. Для дымовых газов (продукт сгорания топлива) определяющим фактором является вид сжигаемого топлива (газовое, жидкое или твердое). В этом случае концентрация (содержание) диоксида углерода от 5 % до 20 % (0,05...0,20 в объемных долях). В качестве газовой смеси может использоваться и биогаз (продукт распада органических веществ на полигонах твердых бытовых отходов). Содержание диоксида углерода в биогазе составляет около 40 % (0,40 – в объемных долях) [10].

Максимальное начальное давление газовой смеси, расширяющейся в турбодетандере, определяется прочностными характеристиками детандера и температурным перепадом, необходимым для осуществления процесса вымораживания. Учитывая, что газовая смесь расширяется до почти атмосферного давления, рассматривается давление смеси от  $1 \times 10^5$  Па до  $3 \times 10^5$  Па.

Влияние содержания паров диоксида углерода в газовой смеси на размер образующихся кристаллов можно оценить, рассматривая характер зависимостей, приведенных на рис. 1. Чем выше концентрация диоксида углерода, тем более крупные кристаллы-зародыши будут образовываться на границе зон дискретного увеличения размера кристалла  $\alpha$ . Так, при степени переохлаждения  $\Delta T = 11\text{К}$  в газовой смеси с объемным содержанием углерода 5 % или 10 % будут появляться зародыши кристаллов с размером  $\alpha = 2\alpha_m$ , тогда как при объемном содержании 20 % или 40 % кристаллы-зародыши будут иметь размер  $\alpha = 3\alpha_m$ . Если же степень переохлаждения газового потока соответствует какой-либо одной зоне, например  $\Delta T = 9\text{К}$  или  $\Delta T = 13\text{К}$ , то при любой из рассматриваемых концентраций будут образовываться кристаллы-зародыши одного размера, соответственно,  $\alpha = 3\alpha_m$  или  $\alpha = 2\alpha_m$ . Конкретная величина размера  $\alpha$  в этом случае будет определяться только температурой среды (газового потока), т.к.  $\alpha_m = f(T)$ .

Подобным образом, используя зависимости, приведенные на рис. 2, можно оценить влияние давления газовой смеси на размер образующихся кристаллов. Образованию более крупных кристаллов-зародышей на границе зон дискретного увеличения размера  $\alpha$  будет способствовать более высокое давление смеси. Понижение давления газовой смеси, происходящее в процессе ее расширения, будет ускорять появление более мелких кристаллов-зародышей, т.е. образование таких кристаллов произойдет при более низкой степени переохлаждения.

Таким образом, при одном и том же содержании паров диоксида углерода в газовой смеси наиболее крупные кристаллы будут образовываться в таком турбодетандере, где определенная величина степени переохлаждения достигается при более высоких давлениях газовой смеси.

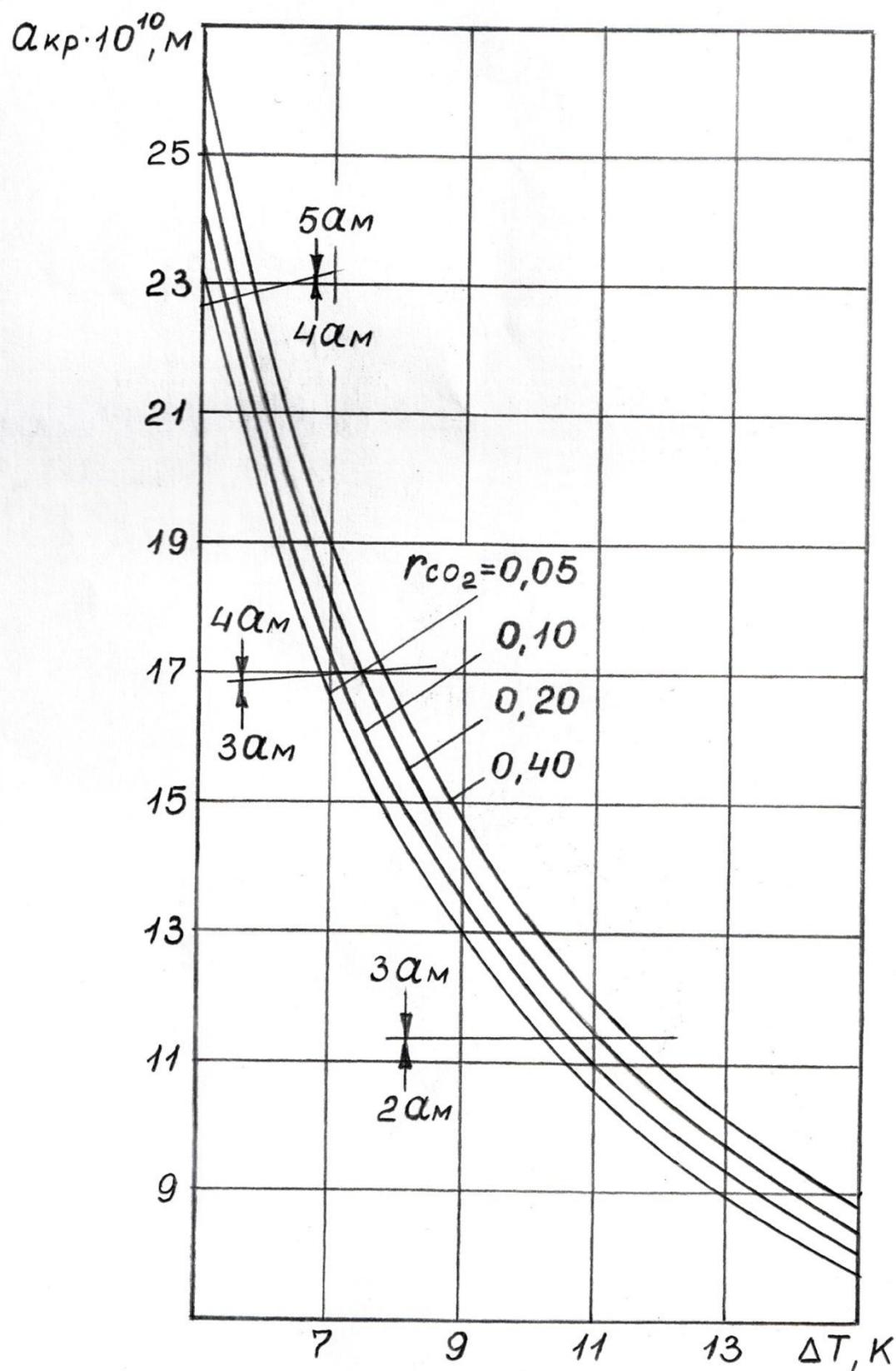


Рис. 1. Зависимость критического параметра кристалла диоксида углерода от степени переохлаждения  $\Delta T$  при различных объемных концентрациях паров диоксида углерода  $r_{CO_2}$  в газовой смеси с давлением  $P_{см} = 2 \times 10^5$  Па ( $a_m$  – параметр решетки молекулярного кристалла)

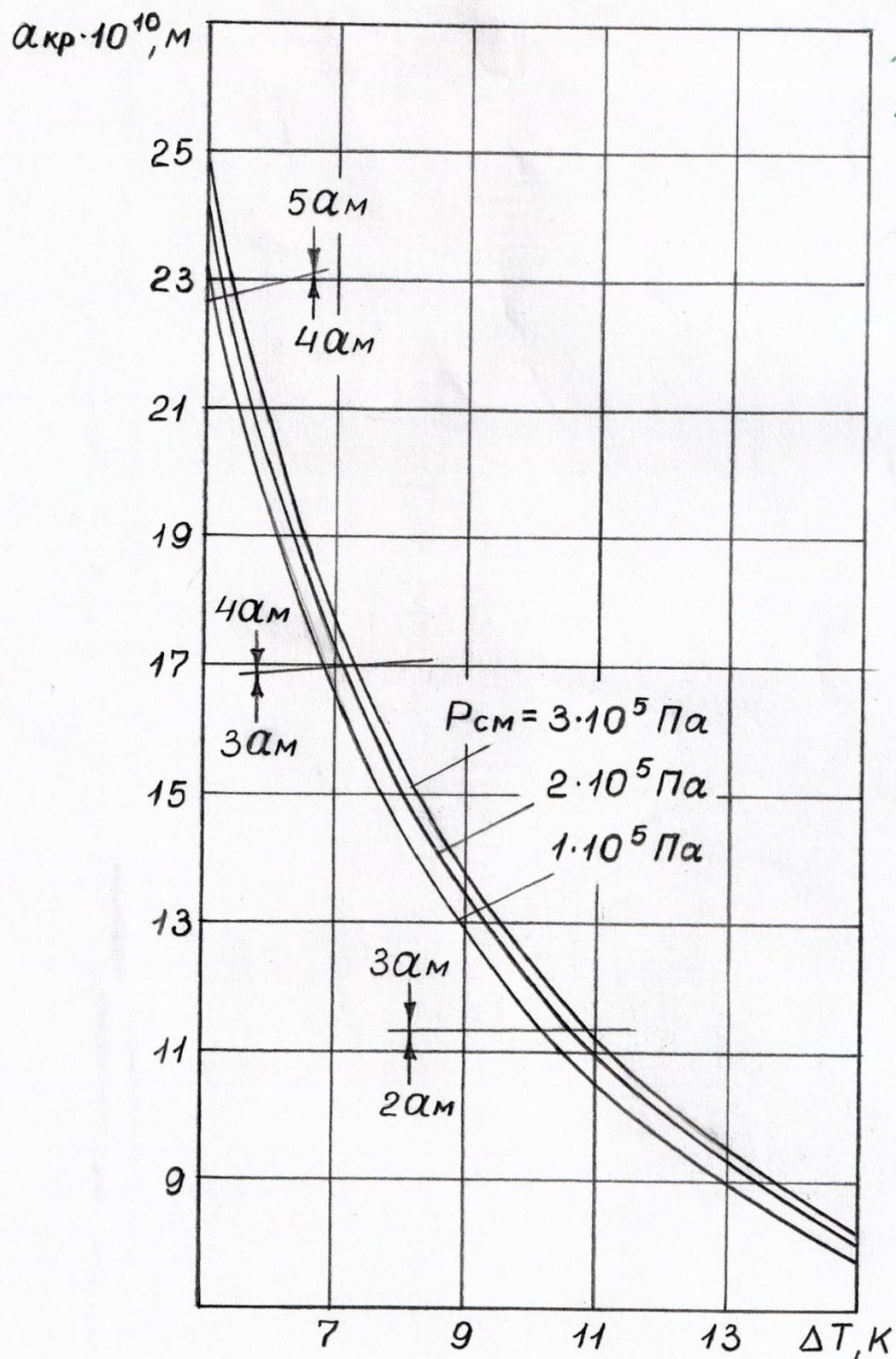


Рис. 1. Зависимость критического параметра кристалла диоксида углерода от степени переохлаждения  $\Delta T$  при различных давлениях газовой смеси  $P_{см}$  с объемной концентрацией паров диоксида углерода  $r_{CO_2} = 0,1$  ( $a_m$  – параметр решетки молекулярного кристалла)

### Литература

1. Суетинов В.П., Данилов М.М., Коробченко А.С. Результаты исследований сухоледного агрегата на Ленхладокombинате №1 // Исследование и совершенствование конструкций холодильных машин, 1990. С. 37–41.
2. Галдин В.Д. Разработка элементов теории и анализ процессов расширения парогазовой смеси в турбодетандере: Дис. на соискание ученой степени. докт. техн. наук. – Омск, 1998. 410с.
3. Данилов М.М. Анализ процесса кристаллообразования диоксида углерода в проточной части центростремительного турбодетандера // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2015 № 4 (20). С. 18–23.
4. Данилов М.М. Вымораживание диоксида углерода из газовых смесей в проточной части низкотемпературных турбодетандеров // Известия СПбГУНиПТ. 2009. № 3–4. С. 10–13.
5. Данилов М.М. Скорость образования центров кристаллизации при вымораживании диоксида углерода // Известия СПбГУНиПТ. 2006. № 1. С. 21–23.
6. Данилов М.М., Смирнов А.С. Основные особенности образования твердой фазы диоксида углерода // Вестник Международной академии холода. 2014. № 2. С. 37–40.
7. Петровский В.А. Кинетика зарождения новой фазы: Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. – М., 1970. 14с.
8. Семенченко В.К., Петровский В.А. Кинетика зарождения центров кристаллизации // Кристаллизация и фазовые превращения: Сб. статей. – Минск: Наука и техника, 1971. С. 54–61.
9. Пименова Т.Ф. Производство и применение сухого льда, жидкого и газообразного диоксида углерода. – М.: Пшц. пром-сть, 1982. 208 с.
10. Утилизация твердых бытовых отходов / Под редакцией Д. Вилсона. – М.: Стройиздат, 1985. 336 с.

### References

1. Suetinov V.P., Danilov M.M., Korobchenko A.S. Results of researches of the sukholedny unit on Lenkhladokombinat No. 1 // *the Research and improvement of designs of refrigerators*, 1990. P. 37–41.
2. Galdin V.D. Development of elements of the theory and the analysis of processes of expansion of steam-gas mix in a turbodetander: Dis. for a scientific degree competition. докт. техн. sciences. – Omsk, 1998. 410 p.
3. Danilov M.M. The analysis of process of grain formation of carbon dioxide in a flowing part of a centripetal turbodetander // *NIU ITMO Scientific magazine. Series: Refrigerating equipment and conditioning*. 2015 No. 4 (20). P. 18–23.
4. Danilov M.M. Vymorazhivaniye of carbon dioxide from gas mixes in a flowing part of low-temperature turbodetander // *News SPbGUNIPT*. 2009. No. 3–4. P. 10–13.
5. Danilov M.M. Speed of formation of the centers of crystallization at a carbon dioxide vymorazhivaniye // *News SPbGUNIPT*. 2006. No. 1. P. 21–23.
6. Danilov M.M., Smirnov A.S. Main features of formation of a firm phase of carbon dioxide // *Bulletin of the International academy of cold*. 2014. No. 2. P. 37–40.
7. Petrovsky V. A. Kinetika of origin of a new phase: Avtoref. yew. for a scientific degree competition. sciences. – M, 1970. 14 p.
8. Semenchenko V. K., Petrovsky V. A. Kinetika of origin of the centers of crystallization // *Crystallization and phase transformations: Sb.statya*. – Minsk: Science and technology, 1971. P. 54–61.
9. Pimenova T.F. Production and use of artificial ice, liquid and gaseous carbon dioxide. – M.: Pshts. prom-st, 1982. 208 p.
10. Utilization of municipal solid waste / Under D. Vilson's edition. – M.: Stroyizdat, 1985. 336 p.

Статья поступила в редакцию 14.11.2016 г.