

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича
Сибирского отделения РАН «ИТПМ СО РАН»



На правах рукописи

Верещагин Антон Сергеевич

**Физико-математическое обоснование мембранно-сорбционного
метода выделения гелия из гелий-содержащих смесей**

Специальность 1.1.9 —
«Механика жидкости, газа и плазмы»

Диссертация на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
Академик РАН, д-р физ.-мат. наук, профессор
Фомин Василий Михайлович

Новосибирск — 2022

Оглавление

	Стр.
Введение	7
Глава 1. Обзор	14
1.1 Краткий обзор по истории открытия гелия и методам его выделения	14
1.1.1 Криогенный метод извлечения гелия из природного газа . . .	17
1.1.2 Мембранный метод для получения гелий-концентрата . . .	18
1.1.3 Адсорбционные методы очистки гелия от примесей	20
1.1.4 Мембранно-сорбционный метод выделения гелия	22
1.2 Обзор по методам осреднения в механике и гетерогенным моделям механики многофазных сред	24
1.2.1 Область исследования	24
1.2.2 Феноменологическая теория описания многофазных сред .	24
1.2.3 Использование осреднения по пространству для получения основных уравнений механики многофазных (гетерогенных) сред	28
1.2.4 Другие способы осреднения	29
1.3 Микросферы и сорбенты на их основе	31
1.3.1 Геометрия, физические, химические свойства	31
1.3.2 Исследования микросфер и области применения	33
1.3.3 Исследуемые образцы микросфер и сорбентов на их основе	34
Глава 2. Математические модели поглощения гелия микросферами и сорбентом на их основе в статических условиях	37
2.1 Модель растворения-диффузии для описания поглощения гелия микросферами	37
2.2 Математическая модель поглощения гелия в предположении одинаковости физических и геометрических свойств микросфер . .	39
2.3 Математическая модель поглощения гелия в предположении дисперсионного распределения микросфер по геометрическим и физическим параметрам	42

	Стр.
2.3.1	Основные уравнения 42
2.3.2	Основные свойства модели 43
2.3.3	Различные виды записи модели и частные случаи 45
2.3.4	Аппробация модели на эксперименте 47
2.4	Экспериментальное и теоретическое исследование распределения коэффициентов проницаемости, алгоритм решения обратной задачи 50
2.4.1	Математическая постановка обратной задачи 50
2.4.2	Описание алгоритма нахождения числа n и параметров α и β классов эквивалентных частиц 51
2.4.3	Обсуждение результатов 56
2.5	Аналитическое решение задачи о поглощении гелия сорбентом на основе микросфер и его следствия 57
2.5.1	Математическая модель сорбции гелия микросферами. 57
2.5.2	Аналитическое решение системы дифференциальных уравнений, описывающей поглощение гелия микросферами. 58
2.5.3	Анализ матрицы A на наличие собственных значений. 60
2.5.4	Разложение зависимости массы гелия в свободном объеме от времени по гармоникам. 61
2.5.5	Разложение экспериментальных зависимостей степени поглощения гелия микросферами от времени на гармоники и их анализ. 62
2.6	Основные выводы 67

Глава 3. Нестационарные модели течения смеси газов с микросферами и адсорбентом на основе микросфер	69
3.1 Математическая модель течения смеси газов и микросфер с учётом поглощения гелия	69
3.1.1 Основные обозначения и порядок осреднения.	71
3.1.2 Геометрия системы.	71
3.1.3 Осредненные законы сохранения массы, импульса и энергии для газовой фазы.	73
3.1.4 Осредненные законы сохранения массы, импульса и энергии для твердой фазы, занятой микросферами.	79
3.1.5 Итоговые уравнения.	81

	Стр.
3.1.6 Одномерный нестационарный случай.	83
3.2 Математическая модель течения парогелиевой смеси газов в покоящемся слое адсорбента на основе микросфер с учётом поглощения гелия и адсорбции паров воды	85
3.2.1 Композитный сорбент	85
3.2.2 Основные механизмы массопереноса в адсорбере	86
3.2.3 Основные механизмы массопереноса газов в гранулах	88
3.2.4 Геометрическая структура и средние параметры композитной частицы	90
3.2.5 Массоперенос в грануле в терминах осредненных переменных	91
3.2.6 Математическая модель	91
3.2.7 Закон сохранения импульса	93
3.2.8 Закон сохранения энергии	95
3.2.9 Основные уравнения и их различные формы записи	99
3.2.10 Исследование конвективной части модели на гиперболичность	102
3.2.11 Численный метод	105
3.2.12 Верификация численного алгоритма в задаче фильтрации	106
3.2.13 Верификация численного алгоритма в задаче взаимодействия ударной волны с гранулированным слоем	108
3.2.14 Расчёт обогащения газовой смеси, путём отсоса воздушно-гелиевой смеси из адсорбера	109
3.3 Основные выводы	115
Глава 4. Цифровой двойник мембранно-сорбционной установки по выделению гелия из природного газа	117
4.1 Принципиальная схема опытной установки по выделению гелия из гелийнесущего газа	117
4.2 Цифровая модель установки по разделению смеси газов с использованием сорбента на основе микросфер	119
4.2.1 Сосуд, ёмкость, соединительная труба	119
4.2.2 Адсорбер	120
4.2.3 Клапан	121

	Стр.
4.2.4	Регулятор давления 123
4.2.5	Компрессор или мембранный вакуумный насос/компрессор 124
4.2.6	Газосмесительная установка (ГСУ) 125
4.3	Формализованная схема установки 126
4.4	Алгоритм и порядок работы установки по выделению гелия из смеси с использованием сорбента на основе микросфер 127
4.4.1	Алгоритм расчёта массового потока через клапаны 130
4.4.2	Алгоритм расчёта массового потока через регуляторы давления 130
4.4.3	Алгоритм расчёта массового потока через газосмесительные установки (ГСУ) 131
4.4.4	Алгоритм расчёта массового потока через компрессоры и мембранно-вакуумные насосы/компрессоры (МВНК) 132
4.4.5	Алгоритм расчёта массового потока внутри адсорберов . . . 133
4.5	Основные результаты моделирования работы установки по выделению гелия из гелиеносной газовой смеси 134
4.6	Моделирование выделения гелия из метан-гелиевой смеси с помощью композитного сорбента 145
4.7	Основные выводы 150
Заключение 151
Список литературы 154

Приложение А. Описание микросфер и сорбента на его основе, участвующих в эксперименте	170
A.1 Микросферы МС-В-1Л	170
A.2 Микросферы МС-ВП-А9	173
A.3 Кремнеземные микросферы	174
A.4 Ценосферы НМ-Р-5А -0,16 мм (vv vac)	175
A.5 Ценосферы НМ-Р-5А 0.063+0.05 мм 1000	177
A.6 Композитный сорбент на основе микросфер МС-В-1Л	178
Приложение Б. Осреднение и правила дифференцирования	180
Приложение В. Мембранно-сорбционная технология извлечения гелия из газовой смеси в опытно-промышленной установке	182

Введение

Гелий является уникальным газом, получившим широкое применение в промышленности, медицине, космической технике и научных исследованиях. Прогнозные оценки освоения газовых месторождений Сибири и Дальнего Востока показывают, что Россия в ближайшем будущем может стать одним из крупнейших производителей и поставщиков гелия на внутренний и мировой рынок. Однако производство гелия сдерживается существующими технологиями его получения, такими как криогенный, адсорбционный, мембранный, ввиду их энергозатратности, невысокой рентабельностью и другими факторами.

Для извлечения гелия из природного газа в промышленных масштабах применяется криогенный метод, основанный на низкотемпературной конденсации всех компонентов природного газа за исключением гелия. Криогенная технология требует большого количества металлоёмкого оборудования и затрат энергии, что обуславливает высокую себестоимость получаемого гелия. Применение криогенной технологии экономически нецелесообразно при переработке газов с низким содержанием гелия, а также газов с высоким содержанием азота, к которым относятся газы некоторых месторождений Восточной Сибири, например Чаяндинского. В таких случаях, помимо углеводородных компонентов природного газа, ожижению подлежит и азот, температура конденсации которого составляет $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При мембранном методе разделения и очистки газов от примесей газовая смесь пропускается через мембраны, селективно проницаемые для молекул определённого размера. Движущей силой процесса является разница парциальных давлений компонента по обе стороны мембраны. Стоит отметить, что Россия пока вынуждена покупать мембранные модули, ориентированные на выделение гелия, у зарубежных производителей.

При выделении гелия из газовых смесей адсорбционными методами используется режим короткоциклового адсорбции. В случае разделения смесей слабосорбирующихся газов, к которым относятся и гелийсодержащие природные газы, такой метод основан на «кинетическом молекулярно-ситовом эффекте», обусловленном разницей скоростей диффузии и сорбции гелия и других газов в микропорах адсорбента. В настоящее время этот метод в основном применяют для удаления примесей в богатой гелийсодержащей смеси, используя адсорбенты

с высокой адсорбционной способностью к сопутствующим газам. До сих пор не известны адсорбенты, способные удерживать заметное количество гелия.

Необходимо отметить, что в промышленности в последнее время все чаще применяются различные комбинации криогенного, адсорбционного и мембранного методов. Например, для получения гелиевого концентрата применяют мембранный метод и очистку производят – криогенным, или адсорбционным методом.

Мембранно-сорбционный метод выделения гелия из газовой смеси, разработанный и апробированный в ИТПМ СО РАН, основан на высокой селективности по отношению к гелию полых силикатных микросфер а также композитного пористого сорбента на их основе. Вследствие этого такие частицы могут использоваться как микробаллоны, улавливающие гелий из смеси и удерживающие его в течение заданного времени. Микросферы ведут себя как микроконтейнеры для гелия, а разделение смеси основано на свойстве селективности стеклофазы для гелия. Метод разделения гелийсодержащих газовых смесей и мембранно-сорбционный материал для его осуществления защищены патентами Российской Федерации.

Целью данного исследования является разработка и теоретическое обоснование научных основ нового мембранно-сорбционного метода выделения гелия из гелийсодержащих газов с использованием микросфер и сорбентов на его основе.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**.

1. Разработать математическую модель, описывающую процесс поглощения гелия микросферами, имеющих немодальное распределение по геометрическим и физическим параметрам, а также адсорбентами на основе микросфер. На основании сравнения с экспериментом определить кинетические параметры поглощения гелия.
2. Разработать и обосновать математическую модель течения смеси гелийсодержащего газа через гранулированную среду из бифункционального сорбента, способного поглощать гелий и адсорбировать пары воды. Используя численное моделирование, показать возможность обогащения гелиевой смеси гелием в цикле обогащения метода короткоциклового безнагревной адсорбции.

3. Разработать и реализовать алгоритм мембранно-сорбционного метода выделения гелия из природного газа на виртуальной установке (цифровом двойнике), созданной с учётом параметров реальной крупномасштабной опытно-промышленной установки в ИТПМ СО РАН.

Научная новизна

1. Впервые разработана математическая модель поглощения гелия сорбентом, состоящим из полых сферических частиц в условиях дисперсионного распределения по приведённым коэффициентам проницаемости (включающая распределение как по размерам, так и по коэффициентам проницаемости) и получено аналитическое решение задачи о сорбции гелия микросферами и сорбентом на основе микросфер. Показано, что зависимость, описывающая изменение массы (или давления) гелия в свободном объёме адсорбера, от времени разлагается на сумму убывающих экспонент и константы. Получены приведённые коэффициенты сорбции для различных групп исследуемых микросфер и сорбентов на основе микросфер.
2. Впервые в рамках механики многофазных сред разработана математическая модель течения смеси газов, включая гелий и пары воды, в слое покоящегося композитного сорбента, созданного на основе микросфер и пористой матрицы поглотителя влаги из оксида алюминия, для моделирования процесса выделения гелия из газовой смеси методом короткоциклового безнагревной адсорбции (КЦА). Проведено моделирование фазы обогащения в методе КЦА с использованием бифункционального сорбента на основе микросфер, которое показало возможность кратного увеличения концентрации гелия в воздушно-гелиевой смеси при его высокой степени извлечения.
3. Разработан алгоритм, описывающий массоперенос компонент газовой смеси в виртуальной копии (цифровом двойнике) крупномасштабной установки, разрабатываемой в ИТПМ СО РАН для моделирования процесса выделения гелия на месторождении или заводе по переработке природного газа. Разработан регламент мембранно-сорбционного метода выделения гелия из природного газа, и проведено численное моделирование, показавшее эффективность мембранно-сорбционного метода для процесса выделения гелия из природного газа.

Практическая значимость

Месторождения газа в Восточной Сибири располагают значительными гелиеносными ресурсами углеводородов и являются идеальной базой для создания газоперерабатывающего, гелиевого и газохимического кластера для получения продукции с высокой добавленной стоимостью и создания необходимых и достаточных условий для динамичного экономического и социального развития территорий Сибири и Дальнего Востока. Подготовленные к промышленному освоению запасы природного газа Ковыктинского и Чаяндинского месторождений составляют около 3 трлн н. м³ (с гелиесодержанием от 0,2 % до 0,6 %). Прогнозные оценки освоения этих и других месторождений показывают, что Россия в ближайшем будущем может стать одним из крупнейших производителей и поставщиков гелия на внутренний и мировой рынок и одновременно удовлетворить потребности стран Юго-Восточной Азии и Тихоокеанского региона в природном газе.

Подготовка и комплексная переработка гелиеносного природного газа с целью выделения гелия, других ценных компонентов, и последующей доставки природного газа по газотранспортным сетям от месторождений к потребителям является актуальной научной и технологической задачей. Решение этой задачи и строительство газотранспортной системы «Сила Сибири», объединяющей Иркутский и Якутский центры газодобычи, станет в итоге важным шагом в создании единой системы газоснабжения России.

Методология и методы исследования

В соответствии с поставленными задачами применяются следующие методы для достижения результата.

Модель поглощения гелия микросферами с учётом их дисперсионного распределения по физическим параметрам представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами или, эквивалентный аналог, интегральное уравнение Фредгольма второго рода. Для получения аналитического решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений используется классический подход представления решения в виде матричной экспоненты. Для получения разложения решения в виде суммы убывающих экспонент показывается, что собственные числа матрицы системы обыкновенных дифференциальных уравнений все различны и отрицательны.

Для анализа экспериментальных временных сорбционных зависимостей используется представление модели в виде интегрального уравнения Фредгольма второго рода. Основным интерес заключён в его ядре, в котором содержится

информация о сорбенте: скоростях поглощения и сорбционном объёме микросфер, участвующих в эксперименте. Анализ ядра происходит с помощью методов Прони и ядерной оценки плотности (Kernel Density Estimation), позволяющих определить заранее не известные коэффициенты в его разложении в сумму экспонент.

Для получения математической модели течения смеси газов через пористый слой из гранулированного сорбента используются инструменты и методы механики многофазных сред. Законы сохранения массы, импульса и энергии для смеси газов и гранулированного слоя получены на основании осреднения по пространству соответствующих соотношений для смеси газов. Для транспорта газа внутри частицы используется закон диффузии Фика (Кнудсеновская диффузия), также осреднённый по объёму. Полученная модель является односкоростным однотемпературным приближением течения смеси газов через пористую гранулированную среду с учётом массообмена между газовой и фазой адсорбента, способного селективно удерживать один из компонентов (гелий).

Конвективная часть многофазной модели представляет собой систему из квазилинейных дифференциальных уравнений в частных производных. В отличие от классических моделей для определения массообмена между газовой средой и фазой адсорбента необходимо в каждой точке пространства решать уравнение диффузии. Полученная система уравнений проанализирована классическими методами на наличие собственных значений, правых и левых собственных векторов в общем виде.

Для расчёта одномерной нестационарной задачи разработан численный алгоритм на основе неявной разностной схемы второго порядка по пространству. Отличительная особенность от классических задач аэродинамики состоит в наличии в уравнениях источниковых членов, отвечающих за массоперенос между фазами, которые являются решением уравнения диффузии.

Обработка численного эксперимента и экспериментальных данных проводится в среде Jupyter Notebook с использованием библиотек языка Python (`numpy`, `scipy`, `matplotlib`), которые в последние годы широко используются в сфере научных расчётов и анализа данных.

Для создания цифровой копии крупномасштабной установки по выделению гелия из природного газа использован объектно-ориентированный подход, заложенный в языке программирования C++.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Математическая модель, описывающая процесс поглощения гелия микросферами и сорбентом на основе микросфер, имеющих дисперсионное распределение по геометрическим и физическим параметрам. Методология разделения сорбционного пространства микросфер на группы по скорости заполнения микросфер рабочим газом. Аналитическое представление временной сорбционной зависимости в виде суммы гармоник, описывающих характерные времена заполнения микросфер рабочим газом и их сорбционного объёма. Анализ исследуемых групп натрийборсиликатных, алюмосиликатных, кремнезёмных микросфер и композитного сорбента на основе микросфер.
2. Математическая модель течения смеси газов, включая гелий и пары воды, в слое покоящегося композитного сорбента, созданного на основе микросфер и пористой матрицы поглотителя влаги из оксида алюминия, для моделирования процесса выделения гелия из газовой смеси методом короткоциклового безнагревной адсорбции (КЦА). Результаты моделирования фазы обогащения в методе КЦА с использованием бифункционального сорбента на основе микросфер, которые показали кратное увеличение концентрации гелия в воздушно-гелиевой на выходе из адсорбера.
3. Цифровой двойник установки и результаты моделирования в соответствии с регламентом мембранно-сорбционного метода одного цикла выделения гелия из метан-гелиевой смеси, показавшие возможность повысить концентрацию гелия с 0,1 % до 90 % (об.) со степенью извлечения 30 %. Результаты моделирования выделения гелия из метан-гелиевой смеси (исходная концентрация гелия 0,344 %) с помощью композитного сорбента на основе микросфер МС-В-1Л, показавшие возможность выделения концентрата с содержанием гелия до 75 % (об.) при степени извлечения приблизительно равной 75 %.

Достоверность полученных результатов обеспечивается сравнением с экспериментальными данными и применением хорошо зарекомендовавшими себя методов исследования. Результаты находятся в соответствии с результатами, полученными другими авторами.

Апробация работы Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: Проблемы механики: теория, эксперимент и но-

вые технологии (Всероссийская конференция молодых ученых, Новосибирск, Шерегеш), Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах (Новый Афон), Всероссийском съезде по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики (Нижний Новгород, Казань, Уфа), Динамика многофазных сред (Всероссийский семинар с международным участием, Новосибирск), International conference on the methods of aerophysical research (ICMAR) (международная конференция, Новосибирск, Пермь, Казань), International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (международная конференция, Япония, Осака, Канадзава), Taiwan-Russia Bilateral Symposium on Mechanical Engineering (международный симпозиум, Тайвань, Хсинчу), Минский международный форум по тепло- и массообмену (международная конференция, Беларусь, Минск).

Личный вклад Автор принимал активное участие в постановке задач и цели исследования, разработке математических и численных моделей, проводил численное моделирование, анализ и обобщение результатов. Результаты, представленные в диссертационной работе, получены лично автором, либо в соавторстве с другими специалистами при его непосредственном участии. Диссертантом поставлена цель работы, сформулированы задачи, основные положения и выводы. Представление материалов диссертации согласовано с соавторами.

Публикации Основные результаты по теме диссертации изложены в 15 печатных изданиях, 10 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 14 – в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. Зарегистрировано два патента и одна программа для ЭВМ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и 3 приложений. Полный объем диссертации составляет 185 страниц, включая 66 рисунков и 10 таблиц. Список литературы содержит 139 наименований.

Глава 1. Обзор

1.1 Краткий обзор по истории открытия гелия и методам его выделения

Гелий – второй элемент в таблице Менделеева, самый распространённый изотоп ${}^4\text{He}$ которого имеет среднюю атомную массу 4,0026 а.е.м., был обнаружен в 1968 году независимо учёными Жансеном и Локьером в спектральными методами при исследовании солнечной короны. В 1871 году Кельвин предложил назвать обнаруженное вещество «гелий». В 1895 году Рамзай при исследовании газа, выделенного из минерала клевеита, обнаружил присутствие гелия на Земле. Было установлено, что неопознанная линия спектра D_3 , отвечающая новому элементу, имела длину волны 5874,9 Å [1].

Гелий относится к группе «инертных» газов. Особые свойства гелия: лёгкость (легче только водород H_2); абсолютная инертность; низкая адсорбционная способность; низкая растворимость в пластовых водах; высокая диффузионная способность и проницаемость, вызванная малым диаметром атомов (2,7 Å). Стоит также отметить сверхтекучесть гелия (He-II) ниже температуры кипения 2,186 К [2].

Гелий имеет огромную ценность из-за своих уникальных свойств. Основные области применения гелия [2–5]:

- сверхпроводимость (включая МРТ) – 29 %;
- воздухоплавание – 16 %;
- сварка и резка металлов – 12 %;
- оптико-волокно – 7 %;
- аналитические цели – 6 %;
- атомная энергетика – 6 %;
- детектирование микротечей – 6 %;
- полупроводники – 5 %;
- ракетная техника – 4 %;
- выплавка металлов – 3 %;
- дыхательные смеси – 2 %;
- другие – 4 %.

Устойчивый рост годового потребления гелия составляет примерно 5 % в год [2].

После использования гелий в следствие своей лёгкости и «текучести» улетучивается в атмосферу, а его утилизация является крайне трудоёмкой. Гелий является невозобновляемым ресурсом, поэтому необходимы эффективные способы выделения и хранения гелия из имеющихся ресурсов этого газа. Вопросы добычи и сохранения запасов этого газа решаются на уровне государств, обладающих этим ресурсом. Обширный обзор по на эту тему представлен в [6].

Гелий (в основном ^4He) в земной атмосфере (земной гелий) – продукт α -распада тяжелых радиоактивных элементов (U, Th, Ac). Скорость образования гелия мала — за один год 1 т урана, связанного минералами, выделяет около $0,12 \text{ см}^3$ гелия. Далее он остаётся в земной коре (в природном газе) либо рассеивается из атмосферы в космос. Содержание другого стабильного изотопа ^3He крайне мало как в воздухе, так и в природном газе. Соотношения содержания $^3\text{He}/^4\text{He}$ составляет $1,1 \cdot 10^{-6}$ для воздуха и $1,4 \cdot 10^{-7}$ для природного газа [1]. Низкая скорость образования гелия объясняет низкое содержание гелия в природном газе и атмосфере.

В работе [7] автор обосновывает вариант извлечения гелия из воздуха на основе криогенного метода. На сегодняшний день на Земле гелий добывают в основном из природного газа, т.к. содержание гелия в атмосфере ничтожно мало, и извлечение гелия из атмосферы требует больших энергетических затрат рис. 1.1 (не считая сложности и капиталоемкости оборудования и его обслуживания).

Месторождения природного газа по содержанию гелия делятся на несколько основных типов (Таблица 1). Содержание гелия в месторождении коррелирует с возрастом продуктивных отложений [8].

Достаточно обширное описание сырьевой базы гелия содержится в литературе [4; 8]. Нужно сказать, что основная добыча гелия ведётся в США (70 % от мировой), а выделения гелия из природного газа становится целесообразным при его содержании в смеси больше либо равном 0,1 %.

Месторождения газа в Восточной Сибири располагают значительными гелиеносными ресурсами углеводородов и являются идеальной базой для создания газоперерабатывающего, гелиевого и газохимического кластера для получения продукции с высокой добавленной стоимостью и создания необходимых и достаточных условий для динамичного экономического и социального развития территорий Сибири и Дальнего Востока. Подготовленные к промышленному

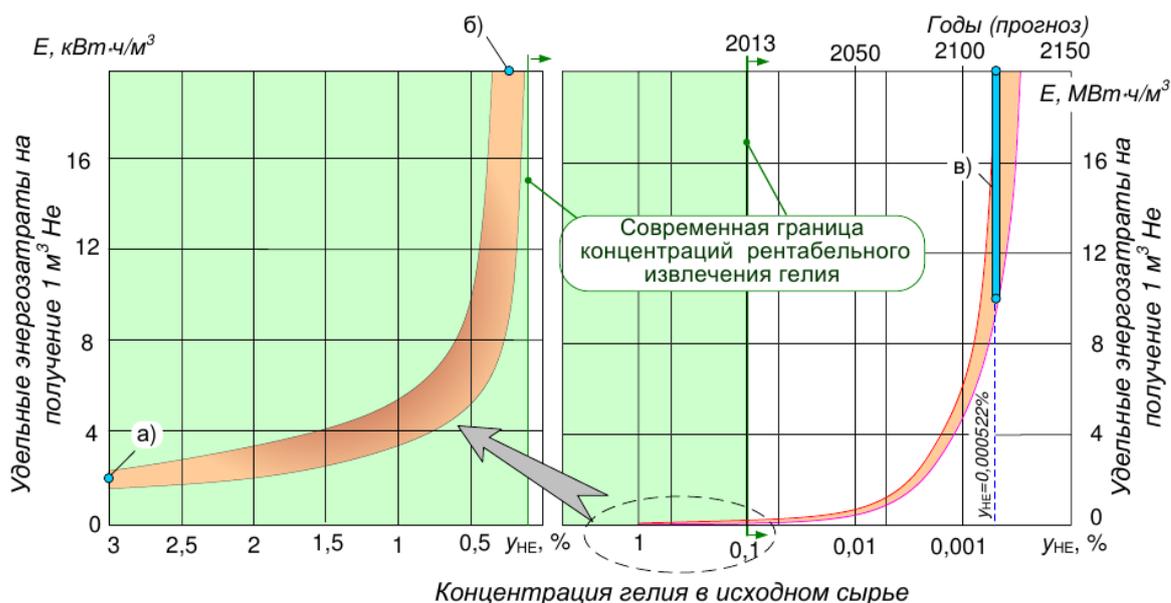


Рисунок 1.1 — Расход энергии на извлечение гелия криогенными методами в зависимости от состава исходного сырья. Вариант в) описывает энергозатраты при добыче гелия из воздуха [7].

Таблица 1 — Классификация природных газов по гелиености [8]

Преобладающие интервалы концентрации гелия, %	Гелиесодержание в газах	${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$
< 0,005	Весьма низкое	10^{-7} – 10^{-6}
0,005-0,009	Низкое	10^{-7} – 10^{-6}
0,010-0,049	Пониженное	10^{-7}
0,050-0,099	Повышенное	10^{-8}
0,100-1,000	Высокое	10^{-8}
> 1,000	Очень высокое	10^{-8} – 10^{-6}

освоению запасы природного газа Собинского, Ковыктинского и Чаяндинского месторождений составляют около 3 трлн. н. м³ (с гелиесодержанием от 0,2 % до 0,6 %) [2]. Прогнозные оценки освоения этих и других месторождений показывают, что Россия в ближайшем будущем может стать одним из крупнейших производителей и поставщиков гелия на внутренний и мировой рынок и одновременно удовлетворить потребности стран Юго-Восточной Азии и Тихоокеанского региона в природном газе.

Подготовка и комплексная переработка гелиеносного природного газа с целью выделения гелия, других ценных компонентов, и последующей доставки природного газа по газотранспортным сетям от месторождений к потребителям является актуальной научной и технологической задачей. Решение этой задачи и

строительство газотранспортной системы «Сила Сибири», объединяющей Иркутский и Якутский центры газодобычи, станет в итоге важным шагом в создании единой системы газоснабжения России.

К настоящему времени для разделения газов используется три основных метода: криогенный, мембранный и адсорбционный. В работах [9; 10] представлено современное представление на процесс добычи и очистки гелия в мире.

1.1.1 Криогенный метод извлечения гелия из природного газа

В настоящее время в промышленном масштабе гелий извлекают из природного газа с помощью криогенной технологии, физическую основу которой составляет конденсация углеводородных фракций, являющихся основными компонентами природного газа [11]. В результате выделение небольших объемов гелия из природного газа требует высоких энергетических и капитальных затрат [7; 12]. Так по ссылке [13] указано, что ориентировочные энергозатраты на выделение гелия из газов, содержащих 0,02, 0,05, 0,35 % гелия, составляют 250, 100 и 18 кВт·ч/м³ соответственно, что коррелирует с рис. 1.1.

В нашей стране (в 30-е годы) большую роль в исследованиях и получении жидкого гелия сыграл академик П. Л. Капица, под руководством которого были созданы первые гелиевый криостат, турбодетандер (КПД, которого превосходило зарубежные аналоги фирмы Линде) и гелиевый ожижитель. В дальнейшем гелиевые установки и лабораторные установки превратились в огромные заводы по производству гелия.

Оренбургский гелиевый завод – единственный крупный в России и Европе производитель гелия расположен в 33 км от Оренбурга, был введен в строй в 1974 году. Несмотря на невысокое содержание гелия в оренбургском газе — не более 0,055 % — в Оренбуржье создали производство, которое должно было обеспечить солнечным газом в первую очередь военно-промышленный комплекс и космонавтику [14].

Запуск первой технологической линии Амурского газоперерабатывающего завода состоялся в июне 2021 года. Проектная мощность (по переработке) – 42 млрд куб. м природного газа в год. Производство гелия – до 60 млн куб. м в год. Поставщиком основного технологического оборудования для криогенного разде-

ления газа с получением гелия и других компонентов для нефтехимии является немецкая компания Linde AG. На завод по газопроводу «Сила Сибири» поступает многокомпонентный газ Чаяндинского месторождения (Якутия), в дальнейшем планируется, принимать газ с Ковыктинского месторождения (Иркутская область) [15].

Несомненно такой подход к проблеме выделения гелия ещё надолго останется основным как самый проработанный и детально изученный. Так автор работы [16] провел широкое исследование и оптимизацию возможных схем выделения гелия из природного газа криогенным методом на основе математического моделирования с учетом большого числа исходных параметров.

1.1.2 Мембранный метод для получения гелий-концентрата

Мембранный метод выделения гелия из газовой смеси основан на селективной проницаемости материала мембраны по отношению к гелию и определяется коэффициентом селективности [17]:

$$\alpha = \frac{P_{He}}{P} = \frac{k_{He}D_{He}}{kD},$$

где P_{He} , P – коэффициент проницаемости гелия и другого газа; k_{He} , k – коэффициент растворимости гелия и другого газа; D_{He} , D – коэффициент диффузии гелия и другого газа в материале мембраны. Выделение гелия из природного газа с помощью мембран обсуждается в печати уже давно [18]. Автор работы приводит различные материалы и рассматривает их селективность по отношению к гелию. Среди них рассматриваются такие как трубчатые силикатные или стеклянные, а в более поздних работах – проницаемые полимерные мембраны. В литературе также встречаются исследования таких материалов как ультра-микро пористые кремнезёмные мембраны, молекулярные сита, пористый графен, мембраны из силиката титана, полиамида, композиционные мембраны из цеолитоподобного имидазолятный каркаса (ZIFs) и полиамида [9]. Многие из этих материалов успешно применяются для разделения водорода от углекислого газа, метана, кислорода и азота. Самые многообещающие мембраны для отделения гелия от водорода являются ультра-микропористые неорганические и стеклянные полимерные мембраны [9].

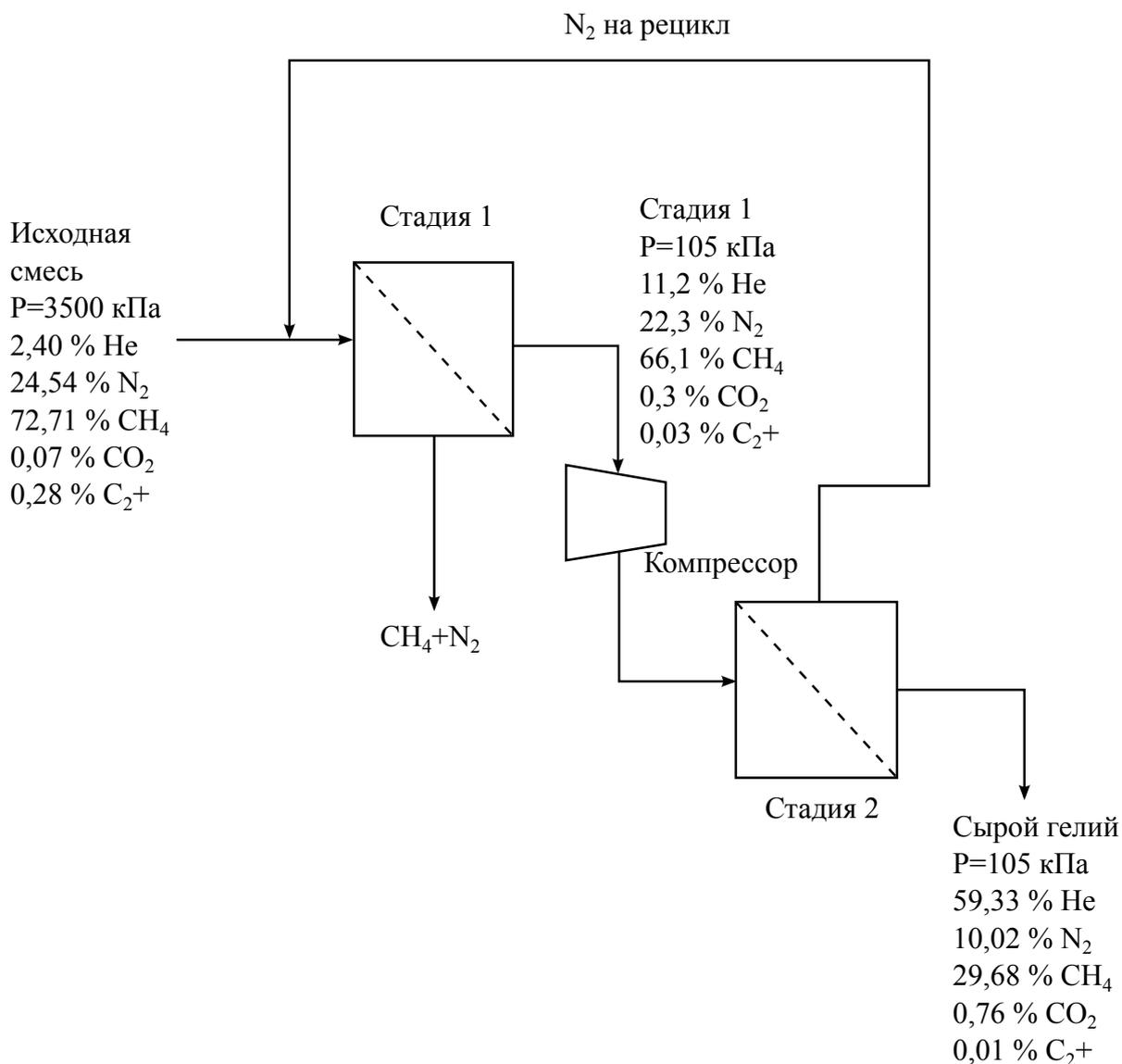


Рисунок 1.2 — Схема получения гелий-сырца в двухстадийном процессе на мембранной установке

Схематично процесс получения гелий-сырца на мембранной установке изображён на рис. 1.2 [9; 10]. На каждой стадии мембранный аппарат состоит из картриджа на основе полуволконных мембран (полимер ароматического полиамида, $P_{He}/P_{N_2} = 74$, $P_{He}/P_{CH_4} = 165$) с эффективной площадью $9000 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Этот материал может эксплуатироваться при температурах от -80 до 150 °C и устойчив к загрязнению потока водой, сероводородом и углеводородами C_5+ . Несмотря на то, что коэффициент извлечения гелия составляет около 95 % и уменьшает содержание азота вдвое по сравнению с исходным, однако гелий-сырец содержит большое количество метана. Данная мембрана также хорошо пропускает углекислый газ. Селективность гелий/азот слишком низкая для достижения высокой чистоты гелия за две стадии.

Производство мембранных элементов – высокотехнологическая отрасль, которая отсутствует на данный момент в России. На текущий момент лидером

является США и обладает патентами на создание специализированных материалов с высокой селективностью гелия/азота, которая может достигать 2000 [9].

В России также создают и исследуют полуволоконные мембраны, например, [19], а также проводят исследования по улучшению характеристик путём химического травления поверхности мембранных элементов [20; 21]. Перспективность применения мембранного метода для месторождений природного газа России обоснована в [22]. В 2014 году ПАО «Газпром» провели исследование перспектив использования мембранной технологии для выделения гелия из месторождений природного газа с применением импортных мембранных элементов [23]. В последнее время ООО «Газпром добыча Иркутск» отчиталась об успешном испытании мембранной технологии извлечения гелия из природного газа на Ковыктинском ГКМ [24]. Целью этой работы было апробировать мембранные элементы российского производства для дальнейшего их использования на других проектах ПАО «Газпром» – на перспективных объектах добычи и подготовки газа для выделения гелия, снижения содержания в газе CO_2 , осушки газа. Информация про эти мембранные элементы в открытом доступе отсутствует. В 2020 году ООО «Газпром проектирование» опубликовало результаты в соответствии с которыми был разработан проект инновационной технологии мембранного выделения гелия из природного газа высокого давления и проект, в соответствии с которым в марте 2020 г. на Чаяндинском НГКМ построена и введена в эксплуатацию промышленная мембранная установка. Вывод УМВГК на полную производительность запланирован в 2024 году [25].

1.1.3 Адсорбционные методы очистки гелия от примесей

Суть адсорбционного метода заключается в поверхностном связывании одного или нескольких компонентов газовой смеси с адсорбентом путём пропускания смеси через адсорбент. Молекулы газа образуют слабые связи с поверхностью, что и обуславливает явление, называемое физической адсорбцией. Изотерма адсорбции определяет равновесное количество вещества, которое может быть удержано единицей поверхности твёрдого вещества при заданном количестве газа, находящемся в свободном, не связанном, состоянии, при фиксированной температуре. Проблема получения адсорбционных изотерм ге-

лия заключается в том, что изначальный адсорбционный объем измеряется с помощью гелия, как инертного газа, обладающим высокой проникающей способностью вследствие своего низкого кинетического диаметра (2,60 Å).

На основании одного из подходов, в соответствии с которым происходит определение количества адсорбированного вещества, связано с понятием «поверхностного слоя». Внутри «поверхностного слоя» вещество находится под воздействием сил молекулярного взаимодействия как со стороны адсорбента, так и, в данном случае, со стороны газовой смеси. Для определения количества вещества, адсорбированного на поверхности необходимо определить геометрическое положение в пространстве. Граница слоя зависит от температуры, давления и других факторов. Другой подход основан на термодинамическом методе Гиббса, который не связан с какими-либо предположениями о структуре поверхностного слоя, а производит сравнение с идеализированной системой сравнения и вводит понятие разделяющей поверхности. В данном подходе количество адсорбированного вещества не зависит от толщины пограничного слоя, но зависит от положения разделяющей поверхности.

Для проведения исследований необходимо предположить, что гелий может образовывать слабые связи с твёрдыми веществами. Так в работах [26—28] на основе молекулярно-динамического моделирования и дальнейшего сравнения с экспериментом авторы строят границу «поверхностного слоя» и определяют положение разделяющей поверхности для адсорбции гелия на силикалите для температур до 515 К.

В работе [29] приведён большой обзор по гелиевой адсорбции различных адсорбентов, взятых из открытых источников, среди них: активированный уголь, цеолиты, аэрогели, молекулярные сита, углеродные нанотрубки и др. В следствии низкой адсорбционной способности к гелию у различных адсорбентов, то как правило их используют для тонкой очистки смеси, а удерживают как правило сопутствующие компоненты.

Самый распространённый способ организации процесса разделения является метод короткоциклового безнагревной адсорбции (КЦА) [30]. На рис. 1.3,а изображена принципиальная технологическая схема разделения газовой смеси методом КЦА [31]. Исходная сжатая смесь вводится в коллектор с помощью клапанов K_I , K_{II} . В момент времени, когда открыты клапаны K_I , K_{II}^* , K_{O_I} , клапаны K_{II} , K_I^* , $K_{O_{II}}$ закрыты. Исходная смесь через клапан K_I поступает в адсорбер A_I , заполненный адсорбентом, который селективно поглощает один

(несколько) из компонентов исходной газовой смеси. Через обратный клапан KO_I выходит смесь концентрированная менее сорбирующимся компонентом (МСК). Часть смеси насыщенной МСК дросселируется до атмосферного давления в дросселе $Д$ и противоточно выводится в адсорбер A_{II} . Взаимодействие смеси МСК с адсорбентом, насыщенным более сорбирующимся компонентом (БСК) в течение предшествующей стадии адсорбции, приводит к десорбции БСК и регенерации адсорбента. Через клапан K_{II}^* сбрасывают смесь БСК. Переключение клапанов осуществляется через равные промежутки времени τ .

Как следует из рис. 1.3,б процесс разделения газовой смеси адсорбционным методом включает четыре стадии: продуцирование газовой смеси насыщенной МСК; противоточная регенерация адсорбента; сброс давления после продуцирования; набор давления после регенерации.

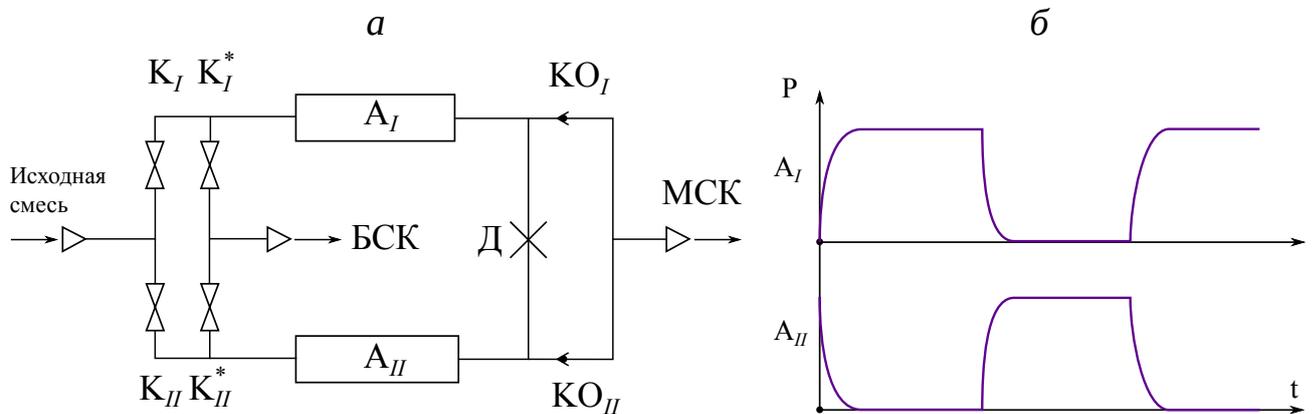


Рисунок 1.3 — Принципиальная технологическая схема (а) и циклограмма (б) разделения газовой смеси методом КЦА

Существует множество способов организации каждого из этапов и количества циклов для реализации конкретного процесса разделения газовой смеси.

Различные варианты выделения гелия на установках, реализующих КЦА, широко описаны в литературе, например, [10; 32—34], и используются на практике.

1.1.4 Мембранно-сорбционный метод выделения гелия

Мембранно-сорбционный метод выделения гелия из смесей является новым подходом, предлагаемым автором (в соавторстве) данной работы [35—37]. Суть

метода заключается в использовании специальных сорбентов, представляющих собой замкнутые микросферические мембраны, избирательно проницаемые для гелия и практически непроницаемые для других газов. Под действием разности парциальных давлений гелия внутри и вне микросфер гелий селективно поглощается ими во внутреннюю полость и может быть извлечён из них путём создания обратного градиента парциального давления [38].

Оболочка микросферы представляет собой высоко селективную по отношению к гелию мембрану, а внутренняя полость является ёмкостью для накопления гелия (рис. 1.4). По сути микросфера представляет собой мембранно-сорбционный элемент, где понятие сорбция используется в более широком значении – поглощение твёрдым телом либо жидкостью различных веществ из окружающей среды. В отличие от гибридных подходов разделения газовой смеси, в которых гелий сначала обогащается криогенным или мембранным способом, а затем очищается в адсорбционной установке КЦА, данный сочетает сразу два механизма мембранный и сорбционный в рамках одной микросферы. Таким образом, для выделения гелия из природного газа микросферы могут быть использованы в качестве сорбента в методе КЦА или таком, который рассматривается в диссертации.

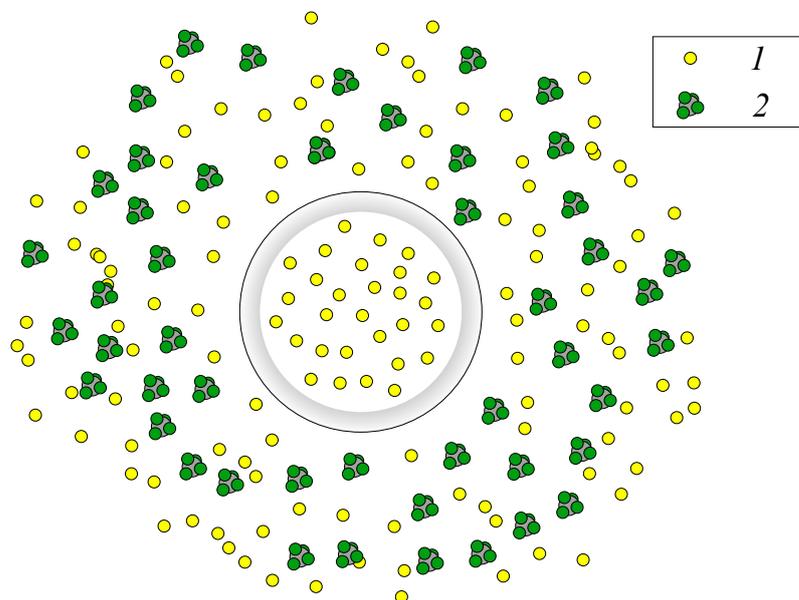


Рисунок 1.4 — Принцип выделения гелия из газовой смеси с использованием полых стеклянных микросфер: 1 – гелий; 2 – метан

1.2 Обзор по методам осреднения в механике и гетерогенным моделям механики многофазных сред

1.2.1 Область исследования

В соответствии с [39] гетерогенная, неоднородная или многофазная смесь представляет собой сплошную среду с неоднородными включениями макроскопических размеров: газовзвеси, аэрозоли, суспензии, эмульсии, композитные материалы, грунты, насыщенные жидкостью и т. д.

Двухфазные гетерогенные смеси называют дисперсными. В них выделяют дисперсную (капли, пузырьки, твёрдые частиц) и дисперсионную (несущую фазу) фазы. В [39] со ссылкой на [40] приведены основные характерные размеры дисперсной фазы, описываемые данными моделями.

Основными ограничениями, накладываемыми на гетерогенные смеси, являются:

1. Размер включений дисперсионной фазы много меньше, чем характерные размеры изменения макроскопических параметров.
2. Размер включений много больше размера молекул и расстояний между ними.

1.2.2 Феноменологическая теория описания многофазных сред

В основе феноменологического представления многофазных сред лежит идея многоскоростных континуумов. Континуум по сути является сплошной средой, параметры которой зависят от некоторого макрообъема построенного в окрестности рассматриваемой точки среды. Объёмные и массовые параметры жидкой частицы определяются путём осреднения соответствующих параметров фаз, содержащихся в этом макрообъеме по всему макрообъему. Таким образом многофазная среда разбивается на N континуумов, где N – количество фаз, и в каждой точке пространства сразу определены все N континуумов. Как любая сплошная среда, континуум обладает скоростью, температурой и другими тре-

буемыми параметрами. Законы сохранения для них записываются классическим способом, используя введённые «осредненные» величины, сначала в интегральной с переходом к дифференциальной форме. Такое описание многофазной смеси ещё называют «теорией смесей», при котором учитывается лишь наличие фазы, но не учитывается её мелкомасштабная структура в пространстве и её влияние на течение. В отличие от классических законов сохранения для сплошной среды здесь появляются дополнительные слагаемые, описывающие взаимодействие фаз.

Одной из первых работ в рамках такого подхода является [41]. Обзор таких моделей можно найти в уже классической монографии по многофазным средам [39]. Автор делит их на два типа: *диффузионные* и *гетерогенные*. В диффузионных моделях многофазная среда перемешана на молекулярном уровне и каждая фаза занимает весь предоставленный макрообъем (например, смесь газов, сплав). В гетерогенных моделях, присутствуют включения из дисперсной фазы, поэтому в таком случае необходимо дополнительно вводить понятие объёмной концентрации фаз, чтобы учесть массу фазы в занимаемом макрообъёме.

Диффузионное приближение описывается следующими уравнениями:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_i \vec{v} = \sum_{i=1}^N J_{ij} - \nabla \cdot \rho_i \vec{w}_i \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \vec{v} = 0, \quad (1.2)$$

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \nabla^k \sigma^k + \rho \vec{g}, \quad (1.3)$$

$$\rho \frac{d}{dt} \left(u + \frac{v^2}{2} \right) = \nabla^k (\sigma^{kl} v^l - q^k) + \rho g^k v^k - \sum_{i=1}^N \nabla^k \rho_i u_i w_i^k, \quad (1.4)$$

где ρ_i – плотность i -й компоненты; ρ – плотность смеси; \vec{v} – барицентрическая скорость смеси; \vec{w}_i – диффузионная скорость i -й компоненты смеси, обусловленная диффузией или другими механизмами; J_{ij} – массовый поток между фазами i и j ; σ – тензор напряжений смеси; \vec{g} – вектор внешних массовых сил; u – внутренняя энергия смеси; \vec{q} – вектор потока тепла.

Тензор скоростей деформации определяется полем барицентрической скорости \vec{v} :

$$e^{mp} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v^m}{\partial x^p} + \frac{\partial v^p}{\partial x^m} \right) \quad (m, p = 1, 2, 3),$$

при этом

$$\begin{aligned}\sigma^{kl} &= \sigma^{kl}(\rho_1, \dots, \rho_N, e^{mp}, T, \chi^1, \dots, \chi^q), \\ \rho &= \sum_{i=1}^N \rho_i, \quad \rho \vec{v} = \sum_{i=1}^N \rho_i \vec{v}_i, \\ \vec{w}_i &= \vec{v}_i - \vec{v} \quad (i = 1, \dots, N), \\ \rho u &= \sum_{i=1}^N \rho_i u_i(\rho_i, T, \chi^1, \dots, \chi^q),\end{aligned}$$

где χ^1, \dots, χ^q – дополнительные физико-химические параметры (коэффициенты вязкости, модули упругости, теплоемкости и др.).

Уравнение (1.1) описывает динамику плотности i -й фазы по пространству с учётом конвективного, диффузионного переноса и массообмена между фазами. Уравнение (1.2) описывает динамику плотности смеси в пространстве с учётом конвективного переноса. Уравнение (1.3) описывает динамику скорости жидкой частицы смеси в следствии действия поверхностных сил, описываемых тензором напряжения смеси, и внешних объёмных сил. Уравнение (1.4) определяет динамику полной энергии жидкой частицы смеси в зависимости от работы внутрифазных поверхностных сил, внутрифазного притока тепла, работы объёмных сил и потери энергии вызванной потерей массы жидкой частицы в связи с наличием диффузионного потока внутри фазы.

Стоит отдельно выделить модели фильтрации газов через пористые среды, которые формально не являются дисперсной средой в соответствии с данным определением, однако является двухфазной средой с неподвижной (или деформируемой) твёрдой фазой, через которую происходит течение сплошной среды (жидкой или газообразной). Течения в таких многофазных системах может описываться феноменологическими законами, такими как законы диффузии, фильтрации Дарси [42], Форхгеймера [43] и др. [44]. Используя методы механики многофазных сред и приведённые феноменологически законы, для их описания получают нестационарные модели с возможным учётом конвективного переноса. Так, например, если положить в уравнении (1.1)

$$\rho_i \vec{w}_i = k_i \nabla p,$$

где k_i – коэффициент фильтрации; p – давление в смеси, то диффузионные потоки будут определяться по закону Дарси. Такой подход позволяет моделировать течение насыщенных пористых сред с учётом конвективной составляющей.

В качестве дополнительно диффузионного потока можно использовать закон диффузии Фика, при котором

$$\rho_i \vec{w}_i = D_i \nabla c_i,$$

где D_i – коэффициент диффузии i -й фазы; c_i – концентрация i -й фазы. Учёт такого закона позволяет моделировать течение смеси в частицах катализатора, имеющих маленький размер пор.

Гетерогенное приближение описывается следующими уравнениями:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_i \vec{v}_i = \sum_{j=1}^N J_{ij}, \quad (1.5)$$

$$\rho_i \frac{d_i \vec{v}_i}{dt} = \nabla \sigma_i^k + \rho_i \vec{g}_i + \sum_{j=1}^N (\vec{P}_{ij} - J_{ij} \vec{v}_i), \quad (1.6)$$

$$\rho_i \frac{d_i}{dt} \left(u_i + \frac{v_i^2}{2} \right) = \nabla \cdot (\vec{c}_i - \vec{q}_i) + \rho_i \vec{g}_i \cdot \vec{v}_i + \sum_{j=1}^N \left[E_{ij} - J_{ij} \left(u_i + \frac{v_i^2}{2} \right) \right], \quad (1.7)$$

$$J_{ij} = -J_{ji}, \quad E_{ij} = -E_{ji}, \quad \vec{P}_{ij} = -\vec{P}_{ji} \\ (i, j = 1, 2, \dots, N),$$

где ρ_i – осредненная плотность i -й фазы; \vec{v}_i – скорость i -й фазы; σ_i – тензор напряжения, возникающий внутри i -й фазы; \vec{g}_i – вектор внешних массовых сил; u_i – удельная внутренняя энергия i -й фазы; \vec{c}_i – внешняя поверхностная сила в i -й фазе; \vec{q}_i – вектор потока тепла внутри i -й фазы; J_{ij} – мгновенный массовый поток из фазы i в фазу j ; \vec{P}_{ij} – вектор мгновенного потока импульса из фазы i в фазу j ; E_{ij} – мгновенный поток энергии из фазы i в фазу j .

Так в гетерогенной смеси каждая фаза занимает некоторый выделенный объем в рамках макрообъема, то необходимо ввести понятие объёмной концентрации i -й фазы α_i ($i = 1, \dots, N$). Они удовлетворяют следующему уравнению:

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_N = 1. \quad (1.8)$$

Для перехода от осредненных плотностей к истинным используются соотношения вида:

$$\tilde{\rho}_i = \rho_i / \alpha_i,$$

где $\tilde{\rho}_i$ – истинная плотность i -й фазы.

Уравнение (1.5) описывает динамику массы i -й фазы по пространству с учётом конвективного переноса и массообмена между фазами. Уравнение (1.6) описывает динамику скорости жидкой частицы i -й фазы с учётом действия поверхностных сил внутри фазы, связанных с тензором напряжений, внешних объёмных сил, силовых взаимодействий фаз и потери импульса в результате массообмена. Уравнение (1.7) определяет изменение полной энергии i -й фазы в результате работы внутренних поверхностных сил и перетока тепла, работы объёмных внешних сил, энергетического обмена между фазами и потери энергии в результате массообмена.

Основной задачей, решаемой при построении моделей гетерогенных сред, является задание корректных условий совместного деформирования и движения фаз, и определение величин внутри- ($\sigma_i, \vec{c}_i, \vec{q}_i$) и межфазового ($J_{ij}, \vec{P}_{ij}, E_{ij}$) взаимодействия.

Среди моделей, описывающих гетерогенные среды, можно выделить следующие: дисперсионная фаза может состоять из нескольких газов, из которых один может физически или химически связываться с дисперсной фазой (например, диффузия и адсорбция газа в частице адсорбента); дисперсионная и дисперсная фаза перемещаются по пространству с одной скоростью (односкоростные модели) и обладают одной температурой (однотемпературные модели); неравновесные системы, в которых фазы имеют разные скорости и температуры. В неравновесных системах происходит взаимодействие фаз, что требует установления дополнительных законов обмена импульсом и энергией между ними.

В дальнейшем эти модели получили развитие в работах [39; 45—49] и многих других.

1.2.3 Использование осреднения по пространству для получения основных уравнений механики многофазных (гетерогенных) сред

Более строгий подход для вывода уравнений законов сохранения механики гетерогенных смесей основан на использовании осреднения по пространству. Основная идея состоит в рассмотрении гетерогенной среды, как многофазной среды, где каждая фаза занимает свой объём в пространстве, а межфазные взаимодействия задаются в каждой точке межфазной поверхности. Итоговые уравнения

получаются при пространственном осреднении, законов сохранения, записанных для каждой фазы индивидуально. В результате получается система дифференциальных уравнений, близкая к исходным уравнениям, в которой межфазное взаимодействие учтено как источниковые члены, а дополнительные слагаемые учитывают неравномерность распределения дисперсной фазы по пространству. Полученные соотношения близки к уравнениям, полученным в рамках феноменологического подхода (1.1)-(1.4), (1.5)-(1.7). Подробно эта процедура описана в литературе [39; 50—54].

При использовании осреднения выделяются отдельно слагаемые, связанные со средними величинами и пульсациями исходных параметров. Для получения замкнутой модели в рамках такого подхода, необходимо указать связь между пульсациями параметров и физическими происходящими процессами или обосновать их малость. В рамках данной работы будет применён именно этот подход. Используемый математический аппарат приведён в приложении Б.

Авторы [54] разработали теорию, которую назвали термодинамически обоснованная теория осреднения (Thermodynamically Constrained Averaging Theory) – развитие общих моделей [39] в сторону термодинамического обоснования процессов, происходящих в пористых средах и их обобщения. В работе [53] проводится пространственное осреднение не только классических законов сохранения массы, импульса и энергии, но и законов диффузии и теплопроводности в анизотропных средах, а также предлагается оценка для пульсационных слагаемых и строится замыкание.

1.2.4 Другие способы осреднения

На данный момент известны также следующие основные подходы для построения моделей гетерогенных сред (в основном, механики деформации твёрдых тел).

Метод условных моментов в трактовке Л. П. Хорошуна [55—57] включают в себя построение решения стохастических уравнений методом функции Грина, последующее условное осреднение этого решения, прямое и обратное преобразование Фурье с целью выделения интегралов, содержащих структуру среды, и получения искомым осреднённых уравнений соответственно. В резуль-

тате, найденные осредненные уравнения v , описывают как среду в целом, так и обладают информацией о каждой фазе отдельно. Микроструктура среды содержится в коэффициентах полученных уравнений и влияет на различное поведение фаз. Основная сложность связана с нахождением аналитических выражений в рамках данных операций для произвольной микроструктуры среды, а также учётом нелинейных членов в исходной модели.

Вариационный принцип в трактовке Хашина–Штрикмана [58] с получением двойного неравенства (вилки) на эффективные коэффициенты. Модель базируется на минимизации построенного функционала, представляющего собой разность полной энергии гетерогенной среды и энергии тела сравнения. Используются также: гипотеза эргодичности, гипотеза об однородности поля в пределах данного компонента, замыкание функционала теоремой Парсеваля и преобразования Фурье от уравнения процесса, регуляризованного посредством гипотезы тела сравнения. В связи с получением двойного неравенства необходимая точность для практических применений ограничена. Описание различия в поведении фаз также является проблемой.

Метод анализа пространственно-периодических сред с геометрически правильными включениями [59]. Берет начало от модели Релея и относится к матричным структурам с геометрически правильными включениями (цилиндрическими и сферическими). В этой модели осуществляется поиск решения для элементарной ячейки с одним или несколькими включениями, которое строится методом сопряжения решений для однородных фрагментов. Методу свойственно большее число эффективных постоянных по сравнению с реальными материалами, что обусловлено понижением симметрии вследствие регуляризации структуры. Стохастическая структура материала не рассматривается, а если есть необходимость – заменяется регулярной структурой с определённой периодичностью по координатам.

Похожий подход используется в ячеистом методе Хаппеля-Бреннера [60] для моделирования течений через пористые среды или мембраны.

Большая часть этих подходов ориентирована на получение осредненных уравнений с входящими в них эффективными коэффициентами переноса. Как правило рассматриваются модели, описываемые линейными или линеаризованными системами уравнений, и которые не учитывают микроструктуру и неоднородность гетерогенных включений.

1.3 Микросферы и сорбенты на их основе

1.3.1 Геометрия, физические, химические свойства

Микросферы. Полые стеклянные микросферы представляют собой лёгкий сыпучий порошок белого цвета, состоящий из отдельных частиц сферической формы размером от 10 до 200 мкм и толщиной стенок от 1 до 30 мкм. Микросферы получают из предварительно измельчённого многокомпонентного стекла в газопламенных печах с последующим разделением продукта сферолизации по плотности и его поверхностной обработкой (аппретированием). При температуре около 1600 °С (в зависимости от используемого материала) из расплавленной минеральной составляющей за счёт поверхностного натяжения расплава стекла и избыточного давления газов, образующихся внутри расплавленных частиц, микрокапли раздуваются и образуют полые микросферы. При этом регулируемые режимы работы газопламенных печей с последующим разделением продуктов сферолизации по плотности позволяют получать частицы с заданными параметрами прочности на объёмное сжатие. Химический состав и физические параметры микросфер могут существенно различаться в зависимости от типа используемого сырья и режимов работы печей. Из физических свойств микросфер можно выделить сферическую форму частиц, низкую плотность, термостабильность и химическую инертность. Отдельно следует отметить высокую гидростатическую прочность.

Ценосферы. Алюмосиликатные полые ценосферы образуются при сжигании углей на теплоэлектростанциях (ТЭС) и входят в состав зол уноса [61]. По своим свойствам ценосферы, извлекаемые из энергетических зол, близки к полым микросферам, которые получают из расплавов промышленными методами. Важно отметить, что стоимость полых ценосфер, выделенных из зол уноса ТЭС, в несколько раз ниже по сравнению с искусственно полученными промышленными методами.

Алюмосиликатные полые микросферы (ценосферы) образуются при пылеугольном сжигании твёрдого топлива в результате специфической грануляции расплава минеральной части углей путём её дробления на отдельные мелкие капли и раздува последних из-за увеличения объёма последних [61].

Морфология, химический и минерально-фазовый состав были обстоятельно изучены в работах Л.Я. Кизильштейна [61], Э.В. Сокол [62], а также в работах группы проф. А.Г. Аншица [63—65].

Ценосферы представляют собой полые сферические частицы диаметром от 5 до 400 мкм, толщина стенок от 2 до 30 мкм, в среднем около 7 мкм [61].

Основными компонентами фазово-минерального состава являются стеклофаза, муллит и кварц. В виде примесей присутствуют гематит, полевой шпат, магнетит, гидрослюда, оксид кальция. Состав стеклофазы определяется по коэффициенту преломления и данным химического анализа. Для разных источников ценосфер содержание кремния колеблется от 56,8 до 60,2 % [61].

Из физических свойств ценосфер можно выделить микросферический дизайн, низкую плотность, термостабильность и химическую инертность. Отдельно следует отметить высокую гидростатическую прочность, которая может достигать для некоторых частиц 31 МПа (рис. 1.5) [61].

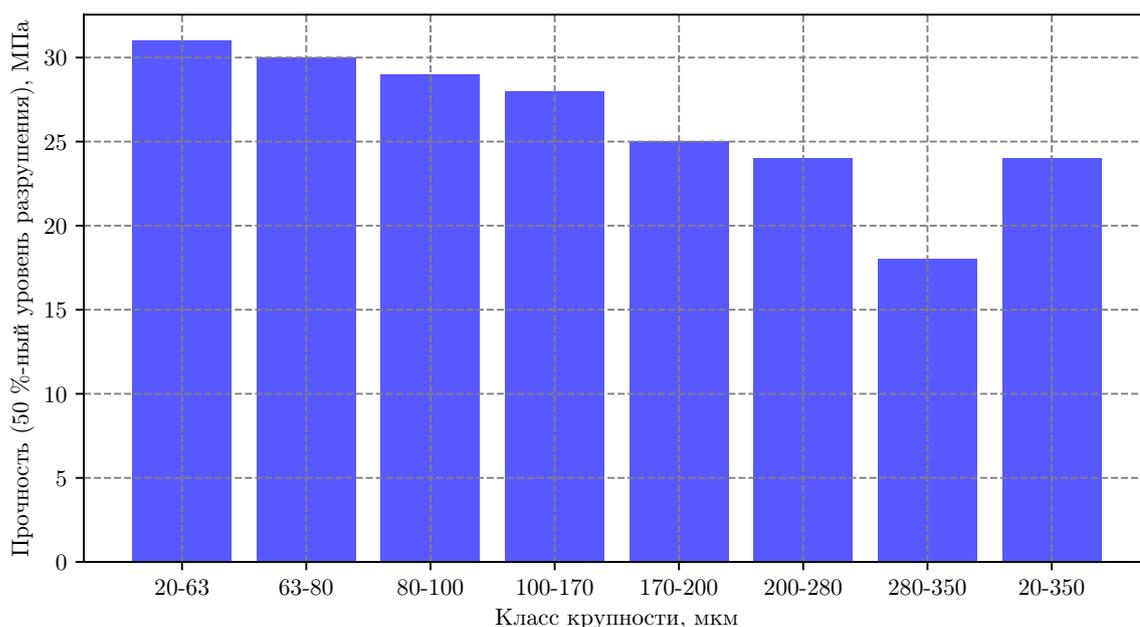


Рисунок 1.5 — Гидростатическая прочность различных классов крупности частиц Владимирской ТЭС по данным НИИ синтетических смол (г. Владимир) [61]

Выделение ценосфер из общей массы золы является не сложной задачей и освоено в промышленности. Ценосферы обладают наименьшей плотностью из всех компонентов золы, и поэтому легко извлекаются путём гравитационного разделения в прудах-отстойниках, всплыва фракции и её обезвоживания [61; 66—68]. В процессе гидросепарации отбирается плавающая фракция летучей золы, содержащая целые ценосферы, осколки ценосфер в виде полусфер а также частицы

недожога. Для завершения процесса требуется отделить собственно ценосферы от всего остального.

1.3.2 Исследования микросфер и области применения

Следует выделить следующие области использования микросфер: сенсобилизаторы эмульсионных взрывчатых веществ [69], пористые матрицы для хранения радиоактивных отходов [70; 71], носители для получения капсулированных твёрдых экстрагентов и ионообменных материалов [72], порошковые смеси для тушения пожаров [73], лакокрасочные изделия [74; 75].

Механизм образования микросфер до конца не исследован, но предполагается, что они образуются в результате пылеугольного сжигания твёрдого топлива или измельчённого стекла, при котором расплавленная твёрдая фаза образует мельчайшие капли, полости в которых получают за счёт включений газовой фазы. Размер частицы в целом и толщина стенки в большей части зависит от вязкости расплава. Известно, что увеличение вязкости ведёт к уменьшению толщины стенки.

Интерес исследования представляет тонкая структура стенки микросферы, как чрезвычайно мало исследованная область, химический же состав изучен довольно подробно [61]. Одним из важнейших свойств стенки ценосферы является скрытая пористость, которая используется в материалах на их основе [76—89]. Избирательная проницаемость стенки вместе с полостью внутри частицы позволяет использовать ценосферы не только в качестве контейнеров, но и в процессах разделения и фильтрации смесей газов. Вследствие этого актуальной является задачей определения водородной и гелиевой проницаемости и селективности оболочки микросфер.

Исследования водородной и гелиевой проницаемости стекол ведётся давно, следует выделить монографию [90] и работу [91], в которых подробно рассматривается теоретическая и экспериментальные данные по этой теме. Одно из первых исследований проницаемости микросфер и предложение их использовать в качестве микробаллонов в открытой печати появилось в работе [92], в которой рассматривается проницаемости стеклянных микросфер относительно гелия, водорода, дейтерия, трития для различных температур и строится простейшая ма-

тематическая модель. Экспериментально водородная проницаемость микросфер рассматривается в публикациях Е.Ф. Медведева [93—95]. В работах автор подробно изучает состав борсиликатных микросфер и приводит изотермы сорбции, и выводит связь между составом микросфер и их водородной проницаемостью. Интерференционный метод измерения водородной (и его изотопов) проницаемости микросфер предложен в работах А. В. Веселова [96; 97]. Его особенность в возможности определения количества газа, поглощённого частицей, однако он является чувствительным к неоднородностям стенок микросфер (толщина, состав, шероховатость поверхности и пр.). Гелиевая проницаемость ценосфер в статических и динамических условиях изложена в работах [21; 65; 98—100].

1.3.3 Исследуемые образцы микросфер и сорбентов на их основе

Параметры и фотографии всех используемых в работе микросфер и сорбентов на их основе приведены в приложении А. Рассмотрим их подробнее.

Полые синтетические микросферы типа МС-В-1Л из натрийборсиликатного стекла произведены в ОАО «НПО Стеклопластик». Основные параметры применяемых микросфер: химический состав – 76-78 % SiO_2 , 11-13 % Na_2O , 4-5 % CaO , 4-5 % B_2O_3 , 1-2 % ZnO_2 ; насыпная плотность – 0,18-0,22 г/см³; размер частиц – 10-90 мкм; толщина стенок – 1 мкм. Исследование гранулометрического состава микросфер методом лазерной дифракции показало, что распределение частиц по размерам для данного типа микросфер является мономодальным, размер частиц варьируется от 5 до 240 мкм с максимумом в районе 55-60 мкм.

На рис. А.1 представлено изображение микросфер МС-В-1Л, полученное с помощью электронного микроскопа. Частицы обладают практически идеальной сферической формой и имеют гладкую поверхность. На изображении видно, что некоторые частицы имеют повреждённую оболочку, что дает возможность видеть скол стенок микросфер (рис. А.1, б). Толщина стенок составляет 1 мкм и соответствует заявленной производителем (рис. А.1, в).

Синтетические микросферы МС-ВП-А9 5-ой группы произведены НПО «Стеклопластик» и аппретированны γ -минопропил-триэтоксиланом. Микросферы МС-ВП-А9 обладают наивысшей гидростатической прочностью, значение давления, при котором происходит разрушение 10 % частиц, для исследуемого

образца составляет 177 кг/см^2 (10 % уровень разрушения частиц в воде, методика НПК «Терм» ТУ 6-48-91-92), насыпная плотность – $0,383 \text{ г/см}^3$. Фотографии микросфер МС-ВП-А9 5-ой группы, полученные на сканирующем электронном микроскопе, представлены на рис. А.4. Микросферы имеют сферическую форму и однородную гладкую поверхность, внешне схожи с микросферами МС-В-1Л.

Кремнезёмные микросферы произведены НПО «Стеклопластик». Отличительной особенностью данного типа микросфер является их химический состав – содержание $\text{SiO}_2 > 80 \%$ и малое количество примесей. Насыпная плотность образца $0,2 \text{ г/м}^3$, размер частиц варьируется в диапазоне от 12 до 240 мкм, средний диаметр равен 52 мкм. На рис. А.5 представлены фото имеют гладкую однородную поверхность.

Образцы ценосфер, исследованные в данной работе, были подготовлены в Институте химии и химических технологий Сибирского отделения РАН, г. Красноярск. В качестве сырья для получения ценосфер использовались концентраты зол Рефтинской ГРЭС (серия R), работающей на углях Экибастузского бассейна. Выделение узких фракций ценосфер проводилось по технологической схеме, включающей следующие стадии: аэродинамического разделения частиц, сепарации через систему сит, а также гидродинамическую, магнитную и гранулометрическую сепарации [98; 101; 102]. В итоге были получены образцы исходных ценосфер НМ-R-A-0,16 мм, характеризующихся ограничением по диаметру сверху (до 160 мкм) и средней толщиной стенки 8 мкм, насыпная плотность образца – $0,43 \text{ г/м}^3$. Размер частиц варьируется в пределах от 35 до 155 мкм, со средним значением 70 мкм. По химическому составу выделенные ценосферы представляют собой многокомпонентные системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--P}_2\text{O}_5\text{--MnO}$ с содержанием стеклофазы и фазы муллита 62,8 и 35,5 мас. % соответственно и Al_2O_3 – 39 мас %. По данным электронной микроскопии образец ценосфер содержит как гладкие сферические частицы, так и большое количество частиц с пористой оболочкой неправильной формы (рис. А.6).

С целью получения сорбента с увеличенной гелиевой проницаемостью исходные ценосферы НМ-R-5А проходили дополнительную сортировку и обработку, включающую раскристаллизацию оболочки частиц. Была получена узкая фракция неперфорированных ценосфер меньшего размера НМ-R-5А-0,063+0,05 мм (частицы просеивались через систему сит с размерами ячеек 63 и 50 мкм, средний диаметр частиц – 57 мкм, толщина оболочки – 3 мкм), насыпная плотность образца – $0,41 \text{ г/м}^3$. Для увеличения доли кристаллической

фазы и уменьшения содержания оксидов-модификаторов в стеклофазе ценосферы подвергали дополнительной термообработке при 1000 °С, рабочая среда – воздух или метан. При этом в оболочке частиц образуется дополнительная фаза муллита, отличающаяся от исходной меньшим размером кристаллов, что может приводить к увеличению гелиевой проницаемости стеклокристаллической оболочки по границам раздела фаз «муллит–стекло».

Изображения ценосфер, прошедших дополнительную термообработку, полученные на электронном сканирующем микроскопе, представлены на рис. А.8. Рисунок показывает, что большинство частиц имеют сферическую форму с гладкой поверхностью.

Другим опытным образцом является композитный сорбент, изготовленный совместно с Центром новых химических технологий ИК СО РАН (г. Омск). В качестве проницаемого для гелия компонента композитного сорбента использовались синтетические стеклянные микросферы МС-В-1Л, а связующим материалом служил гидроксид алюминия – псевдобемит. Синтез композитных сорбентов осуществлялся методом формовки гидроксида алюминия с микросферами с использованием экструдера с диаметром фильеры 3 мм. Формованные образцы сначала провяливались на воздухе, затем сушились при 120 °С и далее прокачивались при более высокой температуре. При такой обработке гидроксид алюминия переходит в гамма оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), иначе называемый активным оксидом алюминия, с развитой пористостью и большой удельной поверхностью, который находит широкое применение в качестве сорбента для осушки различных газовых и жидких сред [103]. Содержание микросфер в композитном сорбенте составляло 15 % по массе, так как при такой массовой доле проницаемого компонента достигается оптимальное соотношение текстурных и прочностных характеристик сорбента.

Основные характеристики композитного сорбента (рис. А.9) представлены в таблице 9.

Глава 2. Математические модели поглощения гелия микросферами и сорбентом на их основе в статических условиях

2.1 Модель растворения-диффузии для описания поглощения гелия микросферами

Механизм проникновения гелия через оболочку микросферы относится к разделу химии, изучающего мембранное разделение газовых смесей на основе непористых мембран [104], а высокая селективность оболочки является следствием малости кинетического диаметра атома гелия. Процесс поглощения гелия микросферой делится на три этапа: 1) растворение гелия в приповерхностном слое материала стенки микросферы; 2) диффузия гелия сквозь стенку микросферы; 3) десорбция гелия в полость частицы. В равновесном приближении объем гелия, растворившийся вблизи поверхности микросферы, зависит от давления в свободном объеме и определяется законом Генри.

В изотермическом приближении транспорт гелия через стенку микросферы описывается уравнением диффузии в сферическом приближении:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (2.1)$$

где $c(t, r)$ – концентрация гелия в стенке микросферы в зависимости от времени и расстояния до центра частицы ($t > 0, a \leq r \leq b$); D – коэффициент диффузии гелия в материале стенки микросферы; a, b – радиусы полости и внешний радиус микросферы соответственно.

Рассматривая задачу диффузии в квазистационарном приближении (когда профиль концентрации устанавливается быстро при заданных на границах концентрациях газа), пренебрегают производной по времени

$$c = c(r) \quad (2.2)$$

и к уравнению (2.1) добавляют следующие граничные условия:

$$c(t, a) = k_S p_2, \quad c(t, b) = k_S p_1, \quad (2.3)$$

где p_1, p_2 – давления гелия снаружи и внутри микросферы соответственно; k_S – коэффициент растворимости гелия в материале стенки микросферы в соответствии с законом Генри.

Решением (2.1) с учётом (2.2) и (2.3) является выражение, описывающее профиль концентрации:

$$c(r) = -\frac{k_S(p_1 - p_2)ab}{(b - a)r} + \frac{k_S(bp_1 - ap_2)}{b - a} \quad (a \leq r \leq b). \quad (2.4)$$

Массовый поток гелия через любое сечение $r = r_0$ ($a \leq r_0 \leq b$) с площадью $S_0 = 4\pi r_0^2$ равен

$$q = -D \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=r_0} S_0 = -\frac{C_m S \gamma}{d} (p_1 - p_2), \quad (2.5)$$

где $C_m = Dk_s$ – коэффициент проницаемости материала стенки; $S = 4\pi b^2$ – площадь поверхности микросферы; $\gamma = a/b$; $d = b - a$ – толщина стенки микросферы.

Массовый поток для сферической мембраны (2.5) отличается от потока для плоской мембраны [104–106] множителем γ . В случае, когда стенки микросфер очень тонкие $a \approx b$ им можно пренебречь.

2.2 Математическая модель поглощения гелия в предположении одинаковости физических и геометрических свойств микросфер

Объем гелия, растворённого в материале стенки микросферы, зависит от коэффициента растворимости Освальда S_{Os} равного отношению объёма растворённого газа к единице массы вещества при атмосферном давлении, равном $1,0 \cdot 10^5$ Па. Для гелия и бездефектного кристалла кварца $S_{Os} = (5,9 \div 11,8) \cdot 10^{-13}$ см³/(г·Па) [107]. В экспериментах, проводимых в адсорбере, объем которого составляет около $3 \cdot 10^{-2}$ м³, при максимальных давлениях порядка $6,1 \cdot 10^5$ Па, объёмом гелия, растворённого в материале стенки микросферы, можно пренебречь.

Используя полученную формулу массового потока гелия в частицу (2.5), задача поглощения одной микросферой гелия, находящегося в реакторе с внешним парциальным давлением p_1 и внутренним p_2 сводится к решению дифференциального уравнения:

$$\frac{dM_2^0(t)}{dt} = \frac{C_m \gamma S}{d} (p_1 - p_2), \quad (2.6)$$

где $M_2^0(t)$ – масса гелия внутри одной микросферы, как функция от времени t .

Рассмотрим адсорбер – замкнутый объем, заполненный полыми микросферами или сорбентом на их основе. Для того чтобы процесс сорбции и десорбции проходил в каждой точке адсорбера одинаково, необходимо, чтобы микросферы были хорошо перемешаны и равномерно распределены в пространстве.

Микросферы разделяют адсорбер на два непересекающихся объема: V_1 – свободный объем, не занятый частицами, и V_2 – объем, занятый микросферами или сорбентом на их основе. В свою очередь объем V_2 состоит из сорбционного объема (объема всех полостей микросфер) V_{21} и объема, занятого твердой оболочкой микросфер и (в случае композитного сорбента) материалом связующего.

Считается, что при подаче в адсорбер гелия с заданным давлением газ равномерно распределяется по всему свободному объему V_1 , так как характерное время поглощения гелия микросферами значительно больше времени равномерного распределения газа внутри адсорбера.

Из формулы (2.6) следует, что при $p_1 > p_2$ происходит процесс поглощения гелия (сорбция), при $p_1 < p_2$ – процесс выделения гелия (десорбция). Массовый

поток будет равен нулю в случае, если давления достигнут равновесного значения p_∞ . Равновесное давление определяется отношением сорбционного объёма и свободного объёма в адсорбере (будет показано далее).

Рассмотрим процесс поглощения/выделения гелия из частицы на примере сосуда с одинаковыми микросферами, заполненного газом (гелием) равномерно по всему объёму. В начальный момент времени микросферы одинаково заполнены. Считая, что они распределены равномерно по всему объёму и, что процесс поглощения происходит одинаково во всех точках системы, замкнутая система уравнений, описывающая этот процесс, имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dM_2(t)}{dt} &= k \frac{C_m \gamma S}{d} (p_1(t) - p_2(t)), \\ M_1(t) + M_2(t) &= M_0 \end{aligned} \quad (2.7)$$

с замыкающими соотношениями

$$p_1(t) = \frac{M_1(t) R_{\text{He}} T}{V_1}, \quad p_2(t) = \frac{M_2(t) R_{\text{He}} T}{V_{21}}, \quad (2.8)$$

где $M_1(t)$, $M_2(t)$ – масса гелия, находящаяся в свободном объеме и полостях всех микросфер, во время t ; M_0 – суммарная масса гелия в системе; k – количество микросфер в системе; R_{He} – универсальная газовая постоянная для гелия; T – температура газа; V_1 – свободный объем реактора; V_{21} – объем полостей всех микросфер; S – площадь поверхности одной микросферы; d – толщина стенки микросферы; C_m – коэффициент проницаемости материала стенки микросферы.

Первое соотношение (2.7) описывает закон поглощения/выделения гелия всеми микросферами системы, второе – закон сохранения массы в системе.

Используя (2.8) и соотношения, вытекающие из геометрии для микросфер с радиусом полости r и внешним радиусом R ,

$$S = 4\pi R^2, \quad d = R - r, \quad V_{21} = k \frac{4}{3} \pi r^3,$$

в терминах переменных $p_1(t)$ и $p_2(t)$ система уравнений (2.7) записывается в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dp_2}{dt} &= K(p_1 - p_2), \\ p_1 + \alpha p_2 &= p_1^0 + \alpha p_2^0, \end{aligned} \quad (2.9)$$

при начальных условиях

$$p_1|_{t=0} = p_1^0, \quad p_2|_{t=0} = p_2^0, \quad (2.10)$$

здесь $\alpha = V_{21}/V_1$; $K = C_m R_{\text{He}} T \frac{3}{\gamma r d}$, а p_1^0, p_2^0 – начальные парциальные давления гелия в свободном объёме и внутри полостей.

Решением (2.9) и (2.10) будут следующие функции:

$$p_1(t) = \frac{p_1^0 + \alpha p_2^0}{1 + \alpha} - \frac{\alpha}{1 + \alpha} (p_2^0 - p_1^0) e^{-K(1+\alpha)t}, \quad (2.11)$$

$$p_2(t) = \frac{p_1^0 + \alpha p_2^0}{1 + \alpha} + \frac{1}{1 + \alpha} (p_2^0 - p_1^0) e^{-K(1+\alpha)t}. \quad (2.12)$$

Из вида функций $p_1(t)$ и $p_2(t)$ легко понять, что они, начиная со своих начальных значений при $t = 0$, экспоненциально стремятся к равновесному давлению

$$p_\infty = \frac{p_1^0 + \alpha p_2^0}{1 + \alpha}, \quad (2.13)$$

а скорость стремления к асимптоте зависит от величины $K(1 + \alpha)$. Схематично решения в зависимости от различных значений p_1^0 и p_2^0 изображены на рисунке 2.1. Случай $p_1^0 = p_2^0$ приводит к постоянному решению уравнения (2.9)

$$p_1(t) = p_2(t) = p_1^0 = p_2^0 = p_\infty \quad (t > 0).$$

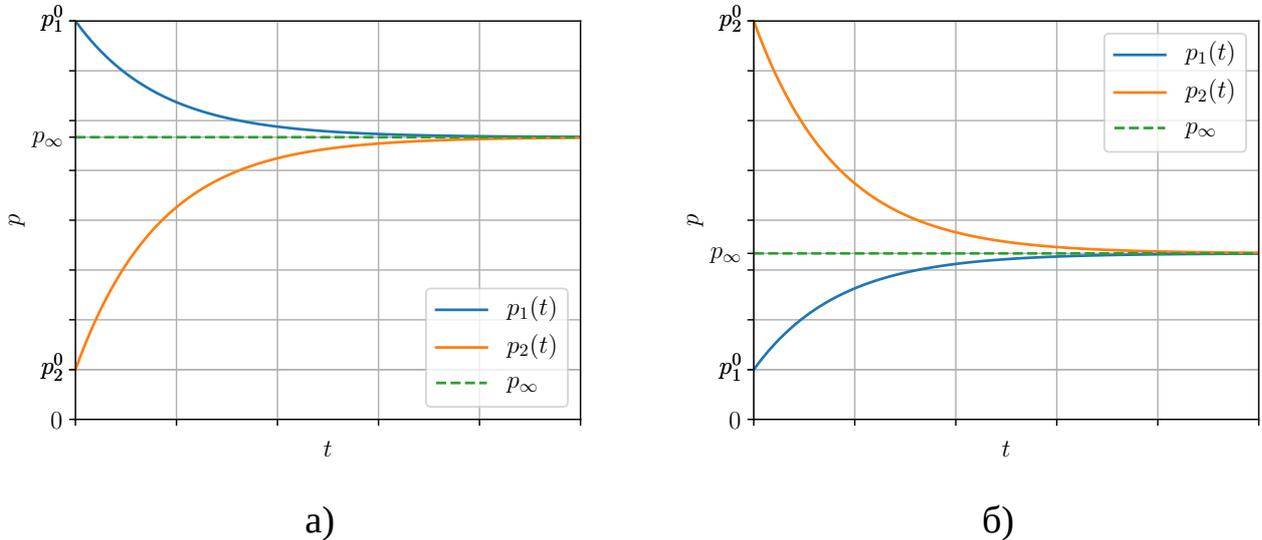


Рисунок 2.1 — Схематичное изображение решения задачи о поглощении гелия одинаковыми микросферами: а) задача сорбции гелия микросферами ($p_1^0 > p_2^0$); б) задача десорбции гелия микросферами ($p_1^0 < p_2^0$).

Сравнение приведенной простейшей модели с экспериментальными данными приведено в работах автора, например, [108; 109].

2.3 Математическая модель поглощения гелия в предположении дисперсионного распределения микросфер по геометрическим и физическим параметрам

2.3.1 Основные уравнения

Не всегда имеется возможность экспериментально получить однородные по размерам и коэффициентам проницаемости частицы сорбента (например, при травлении поверхности ценосфер [110] или при создании композитного сорбента [111]). Целью данного параграфа является построение математической модели сорбции гелия микросферами с учётом их дисперсионного распределения по геометрическим и физическим параметрам в рамках задачи поглощения гелия в замкнутом объёме и предположений, обозначенных в разделе 2.1.

В соответствии с (2.5) постулируем, что поток массы в i -ю микросферу ($i = \overline{1, n}$) определяется соотношением

$$j^{(i)}(t) = C_m^{(i)}(p_1(t) - p_{21}^{(i)}(t)), \quad (2.14)$$

где $C_m^{(i)}$ – коэффициент проницаемости i -й микросферы, включающий весь комплекс характеристик описывающих конкретную частицу; $p_{21}^{(i)}(t)$ – давление гелия в полости i -й микросферы; $p_1(t)$ – давление гелия в сосуде. В данном случае коэффициент проницаемости $C_m^{(i)}$ является интегральной характеристикой i -й частицы и зависит от ее формы, толщины, температуры, поглощаемого газа и т.д.

С учетом (2.14) и сказанного выше математическая модель поглощения гелия микросферами записывается следующим образом:

$$\frac{dM_{21}^{(i)}(t)}{dt} = C_m^{(i)}(p_1(t) - p_{21}^{(i)}(t)) \quad (i = 1, \dots, n); \quad (2.15)$$

$$\sum_{i=1}^n M_{21}^{(i)}(t) + M_1(t) = M_0. \quad (2.16)$$

Здесь $M_{21}^{(i)}(t)$ – масса гелия в i -й микросфере в момент времени t ; $M_1(t)$ – масса гелия в свободном объёме системы в момент времени t ; M_0 – суммарная масса гелия в системе.

Замыкающие соотношения (для идеального газа) имеют вид

$$p_{21}^{(i)}(t) = \frac{M_{21}^{(i)}(t)}{V_{21}^{(i)}} R_1 T, \quad p_1(t) = \frac{M_1(t)}{V_1} R_1 T, \quad (2.17)$$

где R_1 – универсальная газовая постоянная для гелия; T – температура в системе; $V_{21}^{(i)}$ – объем полости i -й частицы; V_1 – свободный объем системы.

Начальное состояние системы определяется условиями

$$M_{21}^{(i)}|_{t=0} = 0 \quad (i = 1, \dots, n), \quad M_1|_{t=0} = M_0.$$

С помощью выражений (2.17) уравнения (2.15) (для всех $i = 1, \dots, n$) разрешаются следующим образом:

$$M_{21}^{(i)}(t) = \alpha_i \beta_i \int_0^t M_1(\tau) e^{\beta_i(\tau-t)} d\tau; \quad (2.18)$$

$$\alpha_i = \frac{V_{21}^{(i)}}{V_1}, \quad \beta_i = \frac{C_m^{(i)}}{V_{21}^{(i)}} R_1 T. \quad (2.19)$$

Подставляя (2.18) в (2.16), получаем следующую математическую модель процесса поглощения гелия микросферами:

$$M_1(t) = M_0 - \int_0^t M_1(\tau) G(t - \tau) d\tau, \quad G(x) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \beta_i e^{-\beta_i x}. \quad (2.20)$$

Здесь α_i – безразмерная характеристика внутреннего объема i -й микросферы; β_i – характеристика проницаемости i -й микросферы, с^{-1} .

2.3.2 Основные свойства модели

Уравнение (2.20) представляет собой уравнение Фредгольма второго рода с неизвестной функцией $M_1(t)$ и заданном ядром $G(x)$ при известных параметрах α_i , β_i . Рассмотрим основные свойства этих уравнений применительно к задачи сорбции.

Классы эквивалентных частиц. Из выражения (2.20) для ядра $G(x)$ видно, что для микросфер, имеющих один и тот же коэффициент проницаемости $\beta_i = \beta_j$

для некоторых i, j , есть возможность привести подобные слагаемые, при этом происходит сложение внутренних объёмов α_i и α_j . Таким образом, сокращается количество слагаемых функции $G(x)$.

Разделим все микросферы на классы частиц, эквивалентных по коэффициенту проницаемости: i -я и k -я частицы принадлежат одному классу тогда и только тогда, когда для них справедливо $\beta_i = \beta_k$. Из уравнения (2.18) следует, что масса гелия, проникшего в микросферы j -о класса, определяется выражением

$$\sum_{i \in H_j} M_{21}^{(i)}(t) = \left(\sum_{i \in H_j} \alpha_i \right) \beta_{i(j)} \int_0^t M_1(\tau) e^{\beta_{i(j)}(\tau-t)} d\tau, \quad (2.21)$$

где H_j – множество индексов частиц, соответствующих j -му классу; $i(j)$ – индекс любой частицы, принадлежащей j -му классу.

Результаты сравнения выражений (2.18) и (2.21) показывают, что каждому коэффициенту проницаемости β можно поставить в соответствие суммарный внутренний объём всех частиц с таким значением β . В этом случае существует однозначная функция $\alpha = f(\beta)$ с указанными свойствами.

Не уменьшая общности, можно считать, что уравнение (2.20) записано для классов, близких по характеристикам частиц, а параметры α_i соответствуют интегральным характеристикам этих классов.

Равновесное давление. Предположим, что в реакторе установилось равновесие, т.е. давление гелия в частицах $p_{21,\infty}^{(i)}$ стало равно давлению гелия вне частиц $p_{1,\infty}$. Используя уравнения состояния идеального газа, эти условия записываются следующим образом

$$\frac{M_{21,\infty}^{(i)}}{V_{21}^{(i)}} R_1 T = \frac{M_{1,\infty}}{V_1} R_1 T \quad (i = 1 \dots n), \quad (2.22)$$

где $M_{1,\infty}$ – безразмерное значение равновесной массы гелия в реакторе вне частиц; $M_{21,\infty}^{(i)}$ – безразмерное равновесное значение массы гелия в i -й частице.

С использованием равенств (2.22), масса гелия попавшего в частицы $M_{21,\infty}$ выражается по следующей формуле

$$M_{21,\infty} = \sum_{i=1}^n M_{21,\infty}^{(i)} = \alpha M_{1,\infty}, \quad (2.23)$$

где $\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n V_{21}^{(i)}}{V_1}$ – безразмерная характеристика системы, являющаяся отношением суммарного объема полостей частиц к свободному объёму в реакторе, которую

можно выразить через известные данные о распределении частиц по размерам, объем реактора, массу используемого сорбента и др.

Используя связь массы и давления (2.17) и закон сохранения массы в системе ($M_{1\infty} + M_{21,\infty} = M_0$) из уравнения (2.23) получается выражение

$$p_{1\infty} = \frac{p_0}{1 + \alpha}, \quad (2.24)$$

где p_0 – начальное давление в системе, соответствующее массе M_0 , которое совпадает с аналогичным соотношением для монодисперсной модели (2.13) при $p_1^0 = p_0, p_2^0 = 0$.

Свойства ядра $G(x)$.

$G(x)$ (2.20) обладает следующими свойствами:

1. $G(x)$ монотонно убывающая функция по x ($x > 0$).
- 2.

$$\int_0^t G(t - \tau) d\tau = \alpha - \sum_{i=1}^n \alpha_i e^{-\beta_i t}, \quad (2.25)$$

где $\alpha = \sum_{i=1}^n \alpha_i$.

3. Величина $\int_0^\infty \int_0^t |G(t - \tau)|^n d\tau dt$ не является ограниченной функцией в области определения для любого натурального n .
- 4.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t G(t - \tau) d\tau \rightarrow \alpha. \quad (2.26)$$

2.3.3 Различные виды записи модели и частные случаи

Монодисперсное распределение частиц. Полагаем $\alpha_i = \alpha_0, \beta_i = \beta_0$ ($i = 1, \dots, n$). В этом случае уравнения (2.20) преобразуются в модель (2.7) со всеми вытекающими последствиями.

Переход от дискретной модели к непрерывной. Переходя от дискретной модели (2.20) к непрерывной, постулируем существование функции $p(\beta)$, такой что

$$\alpha = \int_{\beta_1}^{\beta_2} p(\beta) d\beta \quad (0 \leq \beta_1 \leq \beta_2). \quad (2.27)$$

Здесь α – суммарный безразмерный внутренний объём частиц с проницаемостями от β_1 до β_2 . Тогда уравнение (2.20) принимает вид

$$M_1(t) = M_0 - \int_0^t M_1(\tau)G(t - \tau)d\tau, \quad G(x) = \int_0^\infty \beta p(\beta)e^{-\beta x}d\beta, \quad (2.28)$$

Учёт распределения частиц по размеру при постоянном коэффициенте проницаемости стенки микросферы. Пусть заданы плотность распределение радиусов полостей микросфер в зависимости от радиуса полости $q(r)$ и коэффициент проницаемости материала стенки микросферы C_m , который для исследуемого типа поглотителя считается постоянным.

Из соотношения (2.14) и (2.5) следует, что

$$C_m^{(i)} = \frac{C_m S_i \gamma_i}{d_i}, \quad V_{21}^{(i)} = 4/3\pi r_i^3$$

($S_i = 4\pi(r_i + d_i)^2$ – площадь поверхности i -й микросферы, через которую происходит транспорт газа; d_i – толщина стенки i -й микросферы). Тогда из (2.19) получаем

$$\beta_i = \frac{3}{r_i d_i} \left(1 + \frac{d_i}{r_i}\right) C_m R_1 T, \quad (i = 1, \dots, k). \quad (2.29)$$

Предположим также, что существуют взаимно однозначная функция и функция, обратная к ней:

$$\beta = \beta(r), \quad r = r(\beta) \quad (r_1 \leq r \leq r_2, \beta_1 \leq \beta \leq \beta_2),$$

такие что

$$\frac{d\beta}{dr} < 0 \quad (r_1 \leq r \leq r_2),$$

где $[r_1, r_2]$ – исследуемый интервал радиусов полостей, а $[\beta_1, \beta_2]$ – соответствующий ему интервал изменения параметра поглощения ($\beta_1 = \beta(r_2)$, $\beta_2 = \beta(r_1)$).

В этом случае из уравнения (2.27) следует

$$V_1 \int_{\beta_1}^{\beta} p(\beta) d\beta = k \int_{r(\beta)}^{r_2} (4/3)\pi r^3 q(r) dr.$$

($q(r)$ – плотность распределения радиуса полости микросфер; k – количество микросфер в системе). Из этого выражения получаем зависимость между плотностями распределения $p(r)$ и $q(r)$

$$p(r) = -\frac{4/3\pi r^3 k}{V_1} q(r) \left(\frac{d\beta}{dr}\right)^{-1}. \quad (2.30)$$

С учетом (2.30) уравнения (2.28) принимают вид

$$\begin{aligned} M_1(t) &= M_0 - \int_0^t M_1(\tau)G(t - \tau)d\tau, \\ G(x) &= \frac{4/3\pi k}{V_1} \int_{r_1}^{r_2} \beta(r)r^3 e^{-\beta(r)x} q(r)dr. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Нормальное распределение радиусов частиц при фиксированной толщине стенки. Рассмотрим ситуацию распределения линейных размеров микросфер по нормальному закону при фиксированной толщине стенки. В предположении, что проницаемость материала стенки микросферы одни и те же, выражение для коэффициента проницаемости (2.29) можно представить в виде

$$\beta(r) = \frac{3C_m}{rd} \left(1 + \frac{d}{r}\right) R_1 T, \quad r \in N[r_0, \sigma],$$

где $N[r_0, \sigma]$ – нормальное распределение с математическим ожиданием r_0 и дисперсией σ , задаваемое плотностью распределения

$$q(r) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(r - r_0)^2}{2\sigma^2}}.$$

При данных предположениях упрощением модели (2.31) является модель, рассмотренная в работе автора [112], в которой показано, что при моделировании процесса сорбции на микросферах с фиксированной толщиной стенки при параметрах микросфер близким к параметрам микросфер МСВ-1Л варьирование дисперсии σ не оказывает существенного влияния. Таким образом для описания процесса сорбции достаточно использовать более простую модель с монодисперсным распределением (2.20).

2.3.4 Аппробация модели на эксперименте

Приведём сравнение экспериментальных данных сорбции на различных сорбентах и результатов моделирования с использованием уравнений (2.31), учитывающих заданное распределения частиц по размерам. Результатом моделирования является коэффициент проницаемости C_m наиболее точно отражающий процесс поглощения гелия.

Поглощение гелия микросферами МС-В-1Л. Основные характеристики микросфер МС-В-1Л приведены в Приложении А. Построим модель процесса поглощения на основе распределения $q(r)$, получаемого из известного распределения частиц по размерам рис. А.2.

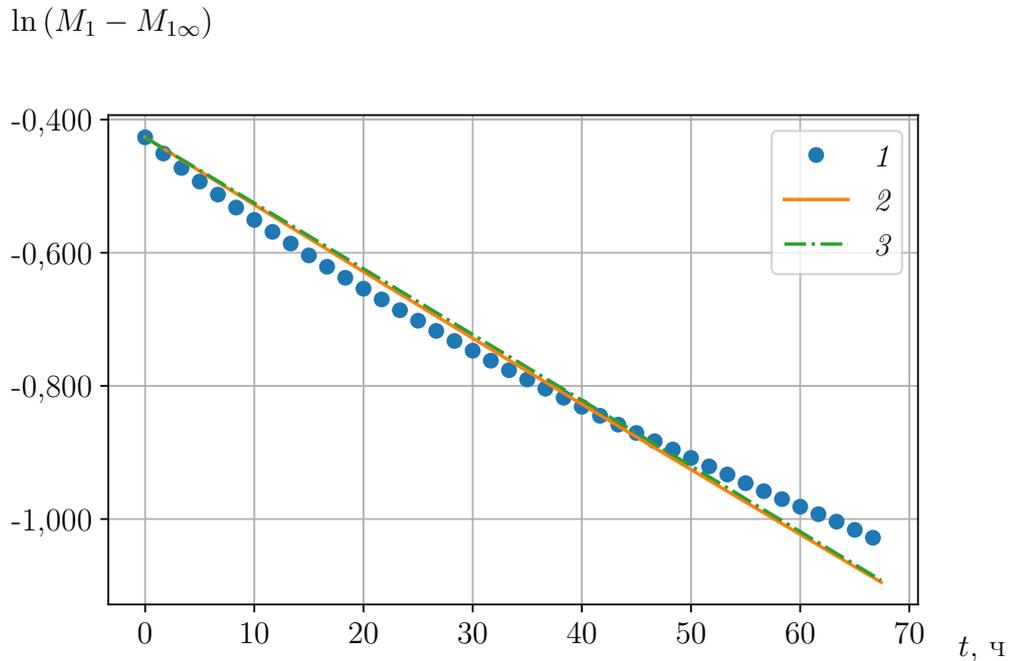


Рисунок 2.2 — Сорбционные зависимости, полученные различными способами для микросфер МС-В-1Л: 1 – экспериментальные данные; 2 – результаты расчета с учетом заданного распределения по размерам при $C_m = 3,2 \cdot 10^{-23}$ с; 3 – результаты расчета без учета неравномерности распределения по размерам при $C_m = 3,1 \cdot 10^{-23}$ с.

В данном случае

$$\beta(r) = \frac{3C_m}{rd} \left(1 + \frac{d}{r} \right) R_1 T, \quad (2.32)$$

где C_m – неизвестная искомая константа.

Подставляя (2.32) в систему (2.31), получаем уравнение Фредгольма второго рода для определения $M_1(t)$ по заданным $q(r)$ и C_m . Варьируя C_m , можно подобрать некоторое значение, при котором достигается наилучшее соответствие экспериментальным данным (например, с помощью в метода наименьших квадратов). На рис. 2.2 приведены сорбционные зависимости, полученные экспериментально, а также рассчитанные по приведенной модели при $C_m = 3,2 \cdot 10^{-23}$ с и монодисперсной модели (2.9), в которой все микросферы считаются одинаковыми при $C_m = 3,1 \cdot 10^{-23}$ с.

Поглощение гелия ценосферами марки НМ-Р-5А - 0,16 мм (vv vac). Основные характеристики ценосферам НМ-Р-5А - 0,16 мм (vv vac) приведены в

Приложении **A**. Построим модель процесса поглощения на основе распределения $q(r)$, получаемого из известного распределения частиц по размерам рис. **A.7**.

В отличие от толщины стенки микросферы, толщина стенки ценосферы d зависит от размера частицы и в среднем пропорциональна радиусу полости r с коэффициентом $\zeta = 0,04$ [113].

В данном случае с учётом сказанного выше получаем

$$\beta(r) = 3C_m R_1 T \frac{1 + \zeta}{\zeta r^2}. \quad (2.33)$$

Подставляя (2.33) в систему (2.31) получаем уравнение Фредгольма второго рода для определения $M_1(t)$ по заданным $q(r)$ и C_m . Варьируя C_m , можно подобрать некоторое значение, при котором достигается наилучшее соответствие экспериментальным данным. На рис. 2.3 приведены сорбционные зависимости полученные экспериментально, а также рассчитанные по приведенной модели при $C_m = 2,0 \cdot 10^{-21}$ с и монодисперсной модели (2.9) при $C_m = 1,0 \cdot 10^{-21}$ с.

$$\ln(M_1 - M_{1\infty})$$

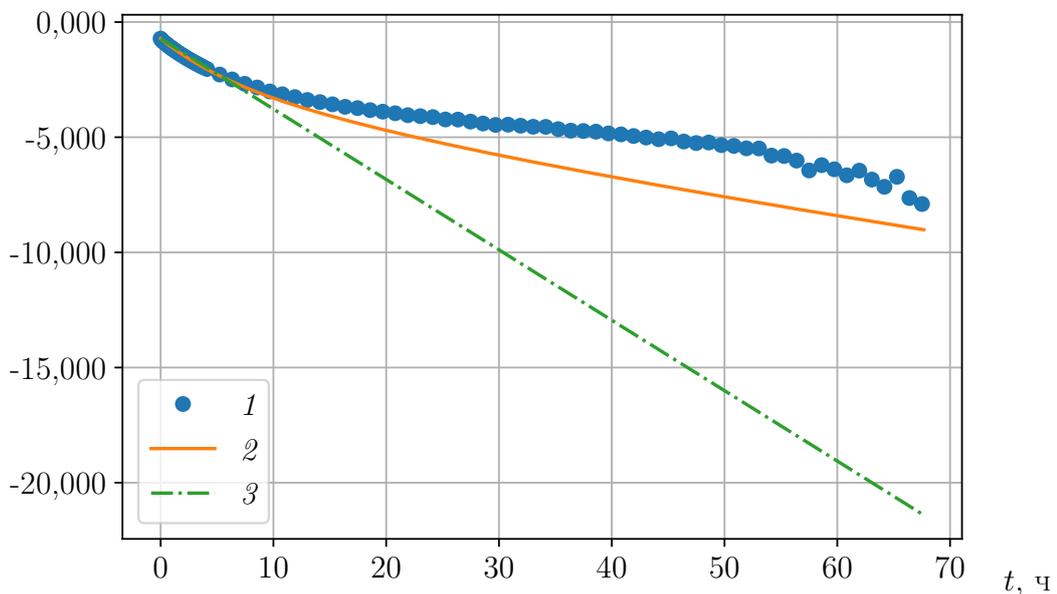


Рисунок 2.3 — Сорбционные зависимости, полученные различными способами для ценосфер НМ-Р-5А - 0,16 мм (vv vac): 1 – экспериментальные данные; 2 – результаты расчета с учетом заданной неравномерности по размерам при $C_m = 2,0 \cdot 10^{-21}$ с; 3 – результаты расчета без учета неравномерности распределения по размерам при $C_m = 1,0 \cdot 10^{-21}$ с.

Из рис. 2.2 и 2.3 видно, что модель, учитывающая распределение по размерам лучше описывает экспериментальные данные.

2.4 Экспериментальное и теоретическое исследование распределения коэффициентов проницаемости, алгоритм решения обратной задачи

2.4.1 Математическая постановка обратной задачи

Одним из перспективных направлений исследования является создание композитного сорбента из связующего, способного удерживать пары воды, и микросфер, поглощающих гелий [111] (см. приложение А). Сорбент представляет собой цилиндрические гранулы относительно большого размера в сравнении с микросферами для использования в промышленном реакторе. В процессе изготовления композитного сорбента стенки микросфер модифицируются, что ведёт к увеличению коэффициента проницаемости. В этом случае возникает проблема определения параметров модифицированных микросфер.

Для описания поглощения гелия была разработана математическая модель поглощения гелия микросферами с учётом их дисперсионного распределения по размерам и коэффициентам проницаемости (см. раздел 2.3), и показано, что такие зависимости описываются интегральным уравнением Вольтера 2-ого рода.

Анализ зависимостей поглощения гелия микросферами можно производить исходя из знания таких параметров как: размер микросферы, толщина стенки, плотность стенки, размер полости и т.д., которые определяются косвенно из измерений и обработки фотографий электронного микроскопа. Это так называемая прямая задача.

Обратная задача состоит в определении параметров сорбента по экспериментальным сорбционным зависимостям. Описание поглощения гелия как дисперсными засыпками из микросфер, так и композитным сорбентом можно свести к разделению сорбционного объёма, участвующего в процессе, на части по скорости протекания сорбции (раздел 2.3).

Целью данного раздела является анализ экспериментальной кинетической зависимости падения давления гелия в адсорбере с целью разделения микросфер на группы микросфер близких по скорости сорбции гелия и определения сорбционных объёмов этих групп.

Математическая модель поглощения гелия микросферами при постоянной температуре для групп частиц описывается уравнениями (2.20):

$$M_1(t) = M_0 - \int_0^t M_1(\tau)G(t - \tau)d\tau, \quad G(x) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \beta_i e^{-\beta_i x}, \quad (2.34)$$

где n – количество групп; α_i – удельный сорбционный объём i -й группы микросфер; β_i – удельная проницаемость i -й группы микросфер ($i = 1, \dots, n$).

Решение этого интегрального уравнения может быть получено аналитически с помощью преобразования Лапласа [114] при значениях n равных 1 и 2. При $n > 2$ решение сводится к разложению на множители многочлена порядка n . В общем виде задача будет разобрана в разделе 2.5.

Математическая постановка обратной задачи: по экспериментальной зависимости поглощения гелия сорбентом $M_1(t)$ определить количество групп микросфер n и параметры β_i и α_i ($i = 1, \dots, n$), соответствующие этим группам.

2.4.2 Описание алгоритма нахождения числа n и параметров α и β классов эквивалентных частиц

Рассмотрим следующий алгоритм решения поставленной задачи.

1. Аппроксимация экспериментальной зависимости. Аппроксимация экспериментальной зависимости падения давления с постоянным шагом по времени Δt в виде дискретного набора точек $(t_i, M_{1,i})$ ($i = \overline{0, m}$) на интервале $0 \leq t < t_0$ с целью уменьшения шума измерения производится с помощью аппроксимации многочленом третьей степени экспериментальных данных в некоторой окрестности выбранной точки рис. 2.4,а. Полином третьей степени также позволяет численно определить первую производную в заданной точке. Длина интервала, на котором происходит минимизация, определяет величину шума в отфильтрованных данных.

2. Определение ядра интегрального уравнения. Выделение из полученной аппроксимации $(t_i, M_{1,i})$ ($i = \overline{0, m}$) ядра интегрального уравнения в виде дискретного набора точек (t_i, G_i) ($i = \overline{0, m}$), используя математическую модель (2.34), ведётся посредством квадратурной формулы первого порядка и

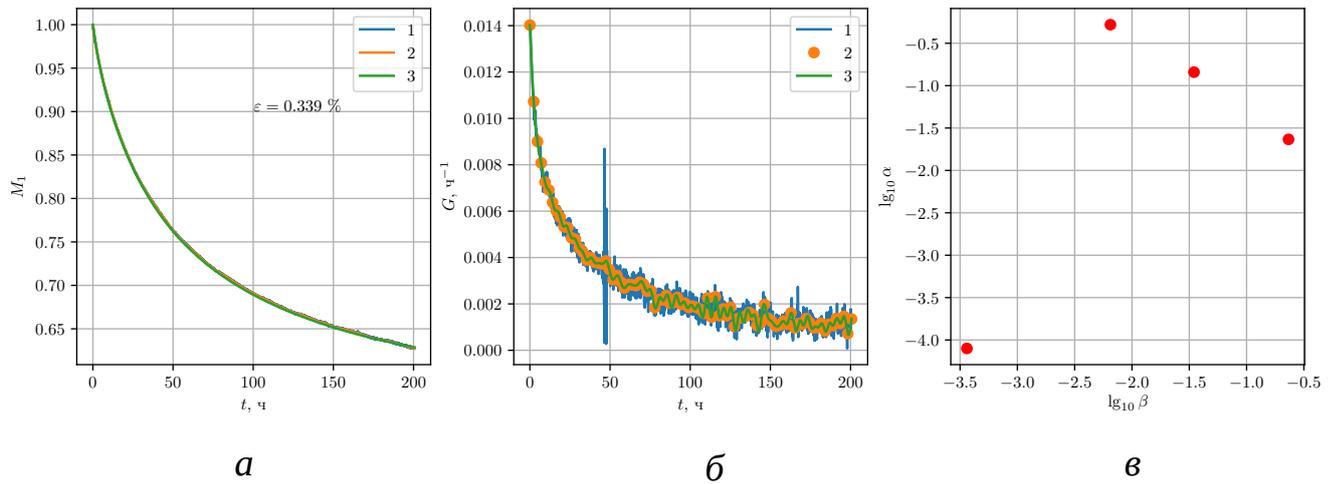


Рисунок 2.4 — Иллюстрация работы алгоритма на примере сорбции гелия микросферами МС-ВП-А9 50-63 мкм при 27 °С: *а* – кривая поглощения гелия микросферами (1 – экспериментальная кривая сорбции, 2 – аппроксимация кривой сорбции, 3 – кривая сорбции, восстановленная по отфильтрованным величинам спектра из метода Прони); *б* – ядро интегрального уравнения $G(x)$ (1 – восстановленные значения ядра $G(x)$ по заданной кривой сорбции, 2 – пробные значения ядра $G(x)$ для некоторого p , требуемые для реализации алгоритма Прони, 3 – восстановленная функция $G(x)$ по всем значениям спектра); *в* – отфильтрованные величины спектра в плоскости $(\lg \beta, \lg \alpha)$.

следующих рекуррентных соотношений:

$$G_i = \frac{M_0 - M_{1,i}}{M_0 \Delta t} - \frac{\sum_{j=1}^{i-1} M_1^j G_{i-j}}{M_0} \quad (i = \overline{1, m}), \quad (2.35)$$

где

$$G_0 = -\frac{1}{M_1(t)} \left. \frac{dM_1(t)}{dt} \right|_{t=0}.$$

Производная $\left. \frac{dM_1(t)}{dt} \right|_{t=0}$ аппроксимируется на первом шаге алгоритма с помощью полинома третьей степени. Результат выделения ядра приведён на рис. 2.4б. Так как эта процедура близка к численному дифференцированию, то «зашумленность» полученной зависимости зависит от размера окрестности осреднения на предыдущем шаге.

3. Применение метода Прони для нахождения искомых параметров.

Аппроксимация ядра интегрального уравнения с помощью суммы p экспонент ведётся с помощью метода Прони на $2p$ равноудалённых друг от друга точках [115]:

$$G_a^j = \sum_{k=1}^p a_k e^{b_k x_j} \quad (j = \overline{0, 2p-1}), \quad (2.36)$$

где $x_j = t_{0j}/(2p-1)$; G_a^j – аппроксимация ядра $G(x)$, полученного в предыдущем пункте, в точке x_j ($j = \overline{0, 2p-1}$); a_k, b_k – искомые спектральные коэффициенты,

получаемые в методе Прони. Восстановленное ядро интегрирования по полному спектру a_k и b_k представлено на рис. 2.4,б (кривая 3).

Количество точек p пробегает целые числа от 10 до 100, для реализации как можно большей величины возможных вариантов аппроксимаций. Шаги 3-5 повторяются для каждого p из указанного интервала.

4. Фильтрация спектральных коэффициентов по физическим параметрам. Из сравнения вида $G(x)$ в (2.36) и (2.34) получается связь между коэффициентами α_k , β_k и a_k , b_k :

$$\beta_k = \operatorname{Re}(-b_k), \quad \alpha_k = \operatorname{Re}(-a_k/b_k) \quad (k = \overline{1, p}),$$

где $\operatorname{Re}(c)$ – вещественная часть комплексного числа c . При этом отбрасываются все a_k и b_k , дающие отрицательные величины α_k и β_k как не имеющие физического смысла. На рис. 2.4,в представлен рассчитанный и подвергшийся фильтрации набор параметров классов микросфер α_k и β_k , состоящий из четырёх точек в плоскости $(\lg \beta, \lg \alpha)$, хотя полный спектр для аппроксимации $G(x)$ в виде (2.36) рассчитывался для существенно большего значения p (рис. 2.4,б кривая 2). Анализ полученных значений, изображённых на рис. 2.4,в, показывает, что максимальный вклад во внутренний объем микросфер, участвующий в процессе поглощения, вносят классы (слева на право): второй, третий и четвёртый. Внутренний объем первого класса (имеет порядок 10^{-4}) не существенен и может быть проигнорирован на следующих этапах.

5. Фильтрация спектральных коэффициентов по близости к экспериментальным данным. Для отфильтрованных величин α_k , β_k происходит определение $G(x)$ и восстановление решения M_1^a по следующим рекуррентным формулам, используя квадратурные формулы первого порядка в (2.34):

$$M_{1,i}^a = M_0 + \Delta t \sum_{j=0}^{i-1} M_{1,j}^a G_{i-j}, \quad G_i = G(x_i) = \sum_{k=1}^l \alpha_k \beta_k e^{-\beta_k x_i} \quad (2.37)$$

$$(i = \overline{0, m}),$$

где $x_i = i\Delta t$, l – число точек спектра, оставшихся после фильтрации по физическим параметрам на предыдущем шаге алгоритма.

Спектральные значения α_k и β_k принимаются в качестве искомым, если полученное решение (t_i, M_i^a) ($i = \overline{0, m}$) имеет относительную погрешность ε с кривой поглощения, аппроксимированной в пункте 1, не более $\varepsilon_0 = 0,5 \%$

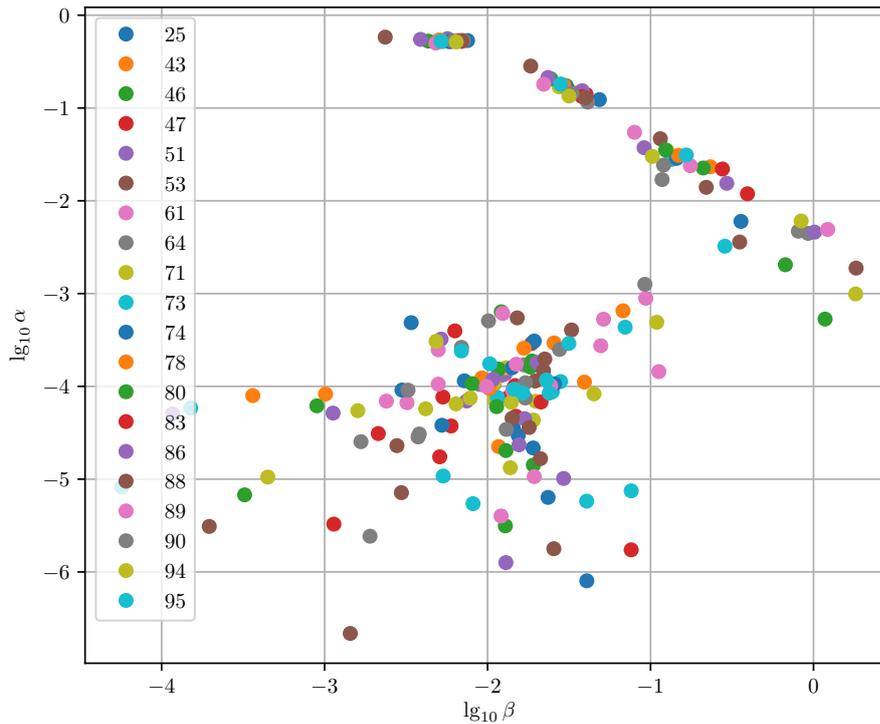


Рисунок 2.5 — Полный спектр физически обоснованных значений β , α в плоскости $(\lg \beta, \lg \alpha)$, дающих хорошую аппроксимацию экспериментальных данных сорбции гелия микросферами МС-ВП-А9 50-63 мкм при 27 °С (цветом выделены величины спектра, соответствующие различным значениям p).

(рис. 2.4,а кривая 3):

$$\varepsilon = \max_{0 \leq i \leq m} \frac{|M_{1,i}^a - M_{1,i}|}{M_{1,i}} < \varepsilon_0.$$

Полный спектр β_k , α_k для указанного интервала p в плоскости $(\lg \beta, \lg \alpha)$ изображён на рис. 2.5. Точки со значением $\lg \alpha < -2$ вносят малый вклад (третий знак после запятой) в удельный объем. Сильный разброс для указанных значений α может быть воспринят как шум при аппроксимации $G(x)$, и поэтому они могут быть проигнорированы.

6. Определение количества классов эквивалентности микросфер и их параметров. В координатах $(\lg \beta, \lg \alpha)$ строятся все точки спектра для всех отфильтрованных данных. Выделение групп точек в плоскости $(\lg \beta, \lg \alpha)$ и их геометрических центров происходит с помощью алгоритма DBSCAN [116] или KDE (Kernel Density Estimation). Количество групп принимается за n , а их центры в логарифмической плоскости соответствуют искомым значениям параметров $\lg \alpha_i$ и $\lg \beta_i$ ($i = \overline{1, n}$) (рис. 2.6,а). Искомое решение, определяемое полученными средними параметрами, рассчитывается по формулам (2.37) и определяется

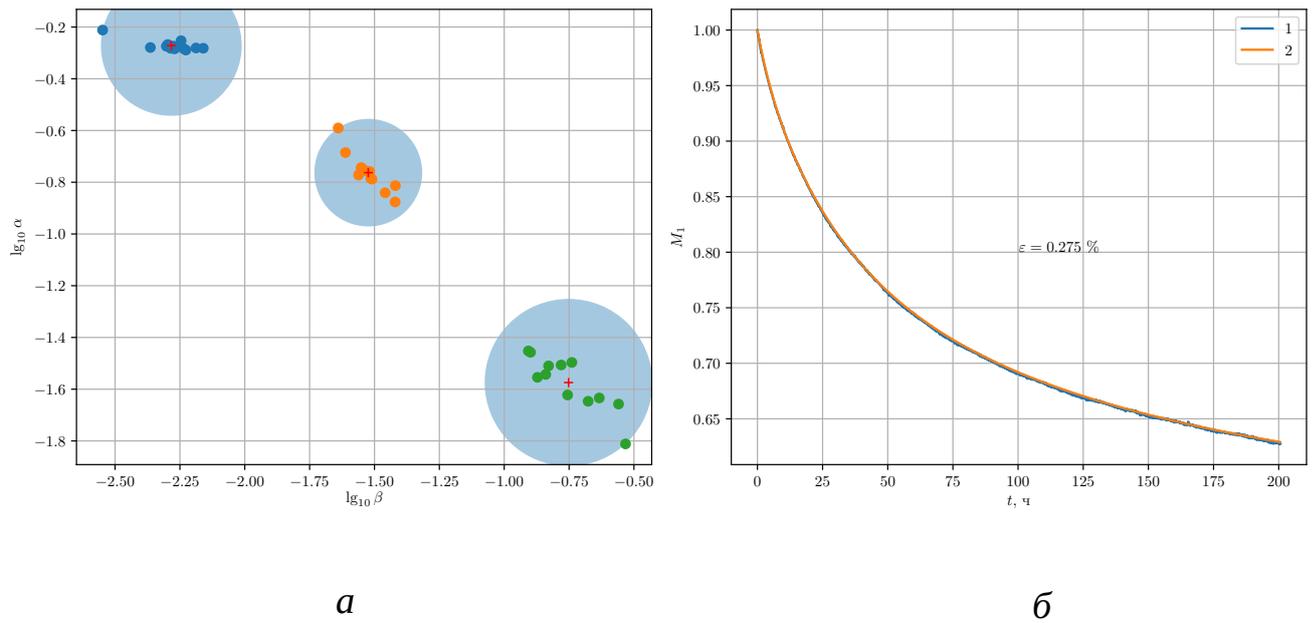


Рисунок 2.6 — Иллюстрация работы алгоритма DBSCAN [116] для точек спектра на примере сорбции гелия микросферами МС-ВП-А9 50-63 мкм при 27 °С: *а* – группы спектральных точек в плоскости ($\lg \beta$, $\lg \alpha$); *б* – кривые поглощения гелия микросферами (1 – исходная аппроксимация экспериментальных данных с помощью полинома третьей степени, 2 – восстановленное по полученным группам спектральных точек решение M_1^a).

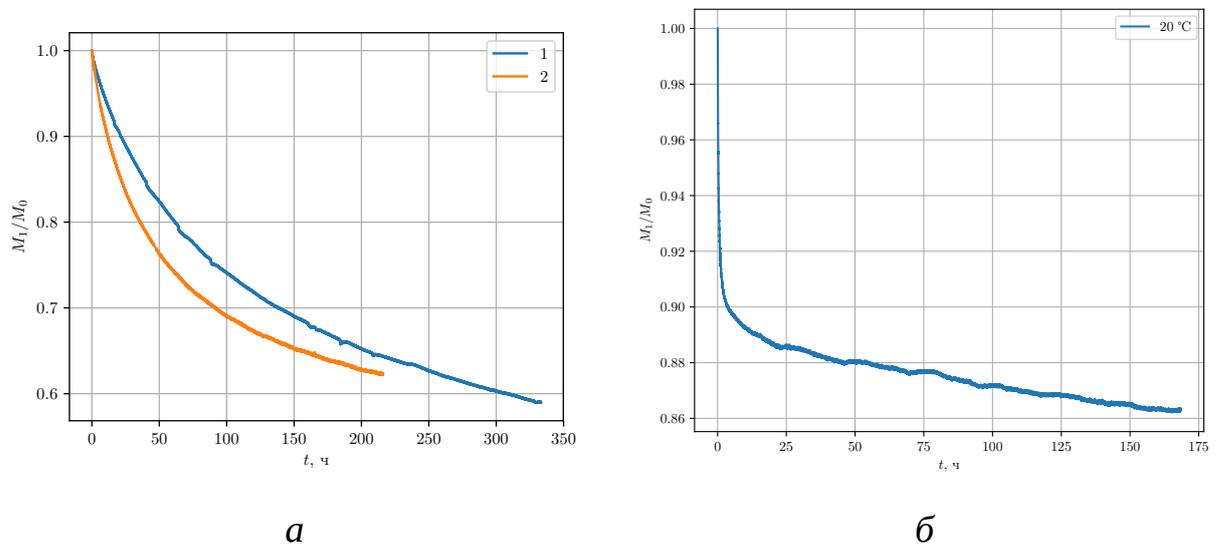


Рисунок 2.7 — Экспериментальные данные сорбции гелия: *а* – микросферы МС-ВП-А9 широкой фракции (1) и микросферы МС-ВП-А9 50-63 мкм (2); *б* – композитный сорбент на основе микро-сфер МС-В-1Л широкой фракции.

степень близости ε (рис 2.6,б) к аппроксимации экспериментальных данных (шаг 1 алгоритма).

2.4.3 Обсуждение результатов

Предложенный алгоритм позволяет определять по заданной экспериментальной зависимости поглощения гелия параметры классов микросфер, участвующие в эксперименте, такие как: характерная проницаемость и удельный внутренний объем. Для примера работы алгоритма были обработаны зависимости сорбции гелия микросферами МС-ВП-А9 50-63 мкм, МС-ВП-А9 широкой фракции и композитным сорбентом на основе микросфер МС-В-1Л широкой фракции рис. 2.7. Результаты представлены в таблице 2. В таблице также представлен суммарный удельный объем микросфер, определяющий долю гелия, которую может поглотить вся система микросфер:

$$\alpha_0 = \sum_{i=1}^n \alpha_i.$$

Из таблицы видно, что погрешность восстановленных сорбционных кривых не превышает 1,00 %.

Таблица 2 — Значения сорбционных параметров для микросфер МС-ВП-А9 и композитного сорбента на основе микросфер МС-В-1Л

Сорбент	T, °C	i	Сорбционные параметры			
			$\beta, \text{ч}^{-1}$	α	α_0	$\varepsilon, \%$
Микросферы МС-ВП-А9 узкой фракции (50÷63 мкм)	27	1	1,177	0,03	0,73	0,30
		2	0,030	0,17		
		3	0,005	0,53		
Микросферы МС-ВП-А9 широкой фракции	27	1	0,024	0,012	0,87	0,93
		2	0,003	0,75		
Композитный сорбент на основе микросфер МС-В-1Л широкой фракции	—	1	2,140	0,10	0,3	0,30
		2	0,152	0,03		
		3	0,001	0,17		

2.5 Аналитическое решение задачи о поглощении гелия сорбентом на основе микросфер и его следствия

2.5.1 Математическая модель сорбции гелия микросферами.

В данном разделе математическая модель строится для более общего случая, когда в начальный момент времени в микросферах и свободном объеме может находиться гелий. При интерпретации экспериментальных данных полагается, что адсорбер и микросферы изначально вакуумированы, т. е. в микросферах отсутствует остаточное давление гелия. Для описания процесса сорбции гелия в такой системе все микросферы, содержащиеся в адсорбере, необходимо обозначить $(1, \dots, N)$ и ввести характерную проницаемость j -й частицы (размерность секунда в минус первой степени), определяющую величину мгновенного массового потока гелия в микросферу, с помощью формулы:

$$\beta_j = \frac{C_m^j S_j \gamma_j}{V_j d_j} R_1 T \quad (j = \overline{1, N}),$$

где C_m^j – коэффициент проницаемости материала j -й микросферы для гелия, $\text{кг} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{Па}^{-1}$; S_j – площадь поверхности j -й микросферы, м^2 ; d_j – толщина стенки j -й микросферы, м ; γ_j – отношение радиуса полости микросферы к радиусу для j -й микросферы, безразмерное; V_j – внутренний объем j -й микросферы, м^3 ; R_1 – газовая постоянная для гелия, $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1}$; T – температура, К .

Для микросфер, имеющих один и тот же коэффициентом β , процесс поглощения происходит одинаково (см. раздел 2.3), поэтому они разбиваются на группы H_i ($i = \overline{1, n}$). Частицы k и l содержатся в одной группе только при $\beta_k = \beta_l$. Каждой группе H_i ставится в соответствие α_i – безразмерный удельный внутренний объем полостей всех микросфер, входящих в эту группу:

$$\alpha_i = \frac{V_{21}^i}{V_1},$$

где V_{21}^i – суммарный внутренний объем всех полостей, входящий в группу i , м^3 ; V_1 – свободный объем адсорбера, м^3 .

Математическая модель поглощения гелия группами микросфер при постоянной температуре [117] задается уравнениями

$$\frac{dM_{21}^i(t)}{dt} = K_i (p_1(t) - p_{21}^i(t)) \quad (i = \overline{1, n}); \quad (2.38)$$

$$\sum_{i=1}^n M_{21}^i(t) + M_1(t) = M_0 \quad (2.39)$$

при начальных условиях

$$M_{21}^i|_{t=0} = M_{21,0}^i, \quad M_1|_{t=0} = M_{1,0}$$

и дополнительных соотношениях

$$p_1(t) = \frac{M_1(t)}{V_1} R_1 T, \quad p_{21}^i(t) = \frac{M_{21}^i(t)}{V_{21}^i} R_1 T \quad (i = 1, \dots, n).$$

Здесь $M_{21}^i(t)$, $M_1(t)$ – масса гелия, поглощенного i -й группой микросфер и находящегося в свободном объеме адсорбера в момент времени t ; $p_{21}^i(t)$, $p_1(t)$ – давление гелия в полости i -й группы микросфер и в свободном объеме адсорбера в момент времени t ; $M_{21,0}^i$, $M_{1,0}$ – начальная масса гелия, поглощенного i -й группой микросфер, и, находящегося в свободном объеме адсорбера; M_0 – общая масса гелия в адсорбере; K_i – константа, зависящая от параметров микросфер i -й группы.

2.5.2 Аналитическое решение системы дифференциальных уравнений, описывающей поглощение гелия микросферами.

Система уравнений (2.38), (2.39) относительно неизвестных функций $M_{21}^i(t)$ ($i = \overline{1, n}$) записывается в матричном виде

$$\frac{dM(t)}{dt} = AM(t) + f, \quad M|_{t=0} = b, \quad (2.40)$$

где $M(t)$, f , b – вектор-столбцы размерностью n :

$$M(t) = \begin{pmatrix} M_{21}^1(t) \\ M_{21}^2(t) \\ \vdots \\ M_{21}^n(t) \end{pmatrix}, \quad f = \begin{pmatrix} M_0 \alpha_1 \beta_1 \\ M_0 \alpha_2 \beta_2 \\ \vdots \\ M_0 \alpha_n \beta_n \end{pmatrix}, \quad b = \begin{pmatrix} M_{21,0}^1 \\ M_{21,0}^2 \\ \vdots \\ M_{21,0}^n \end{pmatrix}$$

и A – матрица размерностью $n \times n$:

$$A = \begin{pmatrix} -(1 + \alpha_1)\beta_1 & -\alpha_1\beta_1 & \dots & -\alpha_1\beta_1 \\ -\alpha_2\beta_2 & -(1 + \alpha_2)\beta_2 & \dots & -\alpha_2\beta_2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -\alpha_n\beta_n & -\alpha_n\beta_n & \dots & -(1 + \alpha_n)\beta_n \end{pmatrix}.$$

Система обыкновенных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами (2.40) допускает решение

$$M(t) = e^{tA}b + \int_0^t e^{(t-\tau)A} f d\tau, \quad (2.41)$$

где e^{tA} – матричная экспонента матрицы A [118].

В случае если матрица A имеет n различных собственных чисел, она допускает разложение

$$A = TDT^{-1}, \quad (2.42)$$

где T – неособая матрица размерностью $n \times n$, составленная из собственных векторов матрицы A по столбцам; D – диагональная матрица из вещественных собственных чисел λ_i ($i = \overline{1, n}$).

В данном случае матричная экспонента имеет вид [118]

$$e^{tA} = T \begin{pmatrix} e^{t\lambda_1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{t\lambda_2} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & e^{t\lambda_n} \end{pmatrix} T^{-1},$$

а решение (2.41) преобразуется следующим образом:

$$M(t) = T \begin{pmatrix} e^{t\lambda_1} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & e^{t\lambda_n} \end{pmatrix} T^{-1}b + T \begin{pmatrix} -\frac{1 - e^{t\lambda_1}}{\lambda_1} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & -\frac{1 - e^{t\lambda_n}}{\lambda_n} \end{pmatrix} T^{-1}f. \quad (2.43)$$

Таким образом, в случае если матрица A допускает разложения вида (2.42), из (2.43) следует, что $M(t)$ представляет собой линейную комбинацию экспонент

$e^{t\lambda_i}$ ($i = \overline{1, n}$) и констант, так как T , b , f – матрицы с постоянными коэффициентами. В этом случае искомая зависимость массы гелия от времени в свободном объеме адсорбера $M_1(t)$ является также суммой гармоник $e^{t\lambda_i}$ ($i = \overline{1, n}$) и констант, так как $M_1(t)$ и $M_{21}^i(t)$ ($i = \overline{1, n}$) связаны законом сохранения массы (2.39).

Покажем, что матрица A имеет n различных вещественных отрицательных собственных значений.

2.5.3 Анализ матрицы A на наличие собственных значений.

Характеристический многочлен $\chi(\lambda)$ матрицы A имеет вид

$$\chi(\lambda) = \det(A - \lambda E) = \begin{vmatrix} -(1 + \alpha_1)\beta_1 - \lambda & \dots & -\alpha_1\beta_1 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ -\alpha_n\beta_n & \dots & -(1 + \alpha_n)\beta_n - \lambda \end{vmatrix}. \quad (2.44)$$

Алгоритм вычисления определителя, стоящего в правой части соотношения (2.44), состоит из двух основных шагов.

1. Используя свойство неизменности определителя при выполнении операции со строками, вычитаем из строки с номером $i + 1$ строку с номером i , умноженную на $\alpha_{i+1}\beta_{i+1}/\alpha_i/\beta_i$.

2. С помощью формулы разложения по столбцу вычисляем определитель полученной после первого шага трехдиагональной матрицы.

После подстановки полученного выражения $\chi(\lambda)$ в характеристическое уравнение $\chi(\lambda) = 0$ и сокращения на множитель $(\lambda + \beta_1)(\lambda + \beta_2) \dots (\lambda + \beta_n)$ получаем уравнение для нахождения собственных чисел

$$\frac{\alpha_1\beta_1}{\beta_1 + \lambda} + \frac{\alpha_2\beta_2}{\beta_2 + \lambda} + \dots + \frac{\alpha_n\beta_n}{\beta_n + \lambda} + 1 = 0. \quad (2.45)$$

Обозначим функцию, стоящую в левой части уравнения (2.45), через $y(\lambda)$ и опишем ее основные свойства.

1. Областью определения $X = (-\infty, +\infty) \setminus \{-\beta_1, \dots, -\beta_n\}$ является вся вещественная ось за исключением конечного числа точек β_i ($i = \overline{1, n}$).

2. Функция $y(\lambda)$ непрерывна и убывает на области определения, так как

$$\frac{dy}{d\lambda} < 0 \quad \forall \lambda \in X.$$

$$3. \lim_{\lambda \rightarrow -\infty} y(\lambda) = 1 - 0, \lim_{\lambda \rightarrow +\infty} y(\lambda) = 1 + 0.$$

$$4. \lim_{\lambda \rightarrow -\beta_i - 0} y(\lambda) = -\infty, \lim_{\lambda \rightarrow -\beta_i + 0} y(\lambda) = +\infty \quad (i = \overline{1, n}).$$

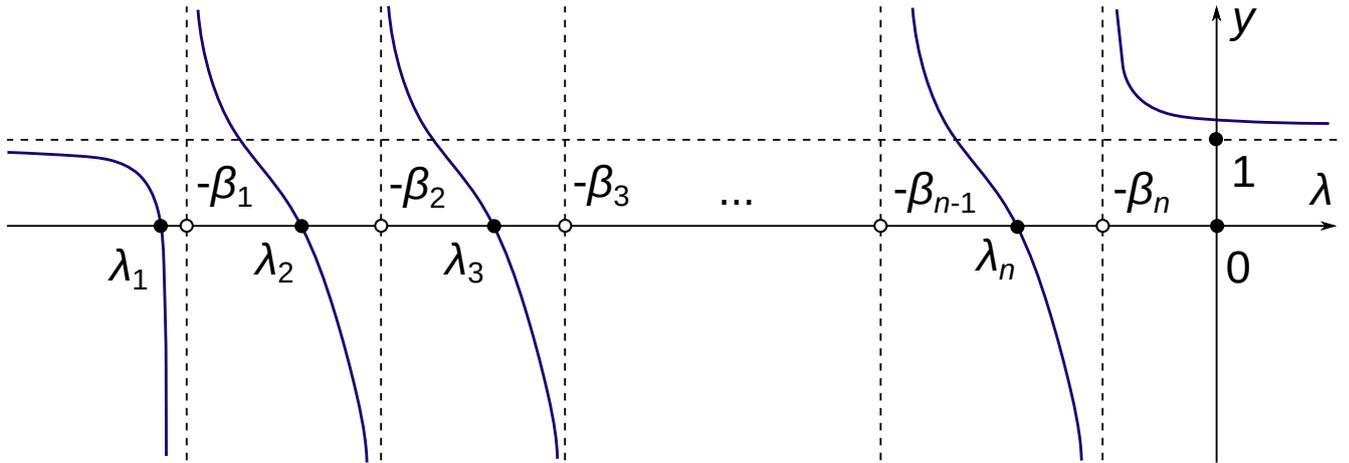


Рисунок 2.8 — Качественная зависимость $y(\lambda)$

Качественное поведение $y(\lambda)$ показано на рис. 2.8, из которого следует, что если упорядочить все параметры β_i по убыванию, то уравнение (2.45) имеет n отрицательных корней λ_i , удовлетворяющих неравенству

$$\lambda_1 < -\beta_1 < \lambda_2 < -\beta_2 < \dots < \lambda_n < -\beta_n < 0.$$

Следовательно матрица A всегда имеет n вещественных отрицательных собственных значений, и разложение (2.42) обоснованно.

2.5.4 Разложение зависимости массы гелия в свободном объеме от времени по гармоникам.

В разделе 2.3 показано, что между равновесным значением массы гелия, не поглощенной микросферами, $M_{1,\infty}$ и суммарной массой гелия в адсорбере M_0 существует зависимость

$$M_{1,\infty} = \frac{M_0}{1 + \alpha_0}, \quad (2.46)$$

где $\alpha_0 = \sum_{i=1}^n \alpha_i$ — суммарный удельный внутренний объем микросфер.

Таким образом, с использованием выводов, сделанных в пункте 2.5.2 и формулы (2.46), получаем

$$M_1(t) = \sum_{i=1}^n a_i e^{\lambda_i t} + \frac{M_0}{1 + \alpha_0}, \quad (2.47)$$

где a_i ($i = \overline{1, n}$) – амплитуда i -й гармоники; λ_i – скорость поглощения гелия i -й гармоникой, обусловленная засыпкой.

При $t = 0$ уравнение (2.47) принимает вид

$$\sum_{i=1}^n a_i = M_{1,0} - \frac{M_0}{1 + \alpha_0} = M_{1,0} - M_{1,\infty}. \quad (2.48)$$

Отсюда можно сделать вывод, что отношения $a_i / (M_{1,0} - M_{1,\infty})$ ($i = \overline{1, n}$) являются удельными сорбционными емкостями i -х гармоник.

В случае если сорбция происходит в изначально пустые микросферы ($M_{21,0}^i = 0$), начальная масса в свободном объеме адсорбера равна общей массе гелия в системе ($M_{1,0} = M_0$), и уравнение (2.48) преобразуется к виду

$$\sum_{i=1}^n a_i = \frac{\alpha_0}{1 + \alpha_0} M_0.$$

2.5.5 Разложение экспериментальных зависимостей степени поглощения гелия микросферами от времени на гармоники и их анализ.

Для анализа экспериментальных данных были выбраны зависимости степени поглощения гелия микросферами различного типа и композитным сорбентом на их основе, полученные при сорбции в изначально вакуумированные частицы. Используемые временные сорбционные зависимости гелия получены с помощью метода, описанного в [109; 111]. В указанных экспериментах с использованием подхода, изложенного в разделе 2.4, микросферы поделились на n групп, для каждой из которых определялись сорбционные параметры β_i и α_i (см. таблицу 3). Следует отметить, что в природе не существует двух микросфер, для которых параметр β одинаков. В рассматриваемом случае каждое значение является решением обратной задачи и согласно разделу 2.4 и таблице группы формируются в окрестности значений β одного порядка, однако это требует дальнейшего исследования.

С использованием полученных табличных данных и решения характеристического уравнения (2.45) вычислены собственные значения λ_i ($i = \overline{1, n}$). Коэффициенты a_i в (2.47) получены с помощью метода наименьших квадратов

Таблица 3 — Значения сорбционных параметров для микросфер МС-ВП-А9, МС-В-1Л и композитных сорбентов на их основе

Сорбент	$T, ^\circ\text{C}$	i	Сорбционные параметры					
			$\beta, \text{ч}^{-1}$	$\lambda, \text{ч}^{-1}$	a'	α	α_0	$\varepsilon, \%$
Микросферы МС-ВП-А9 широкой фракции	110	1	1,440	-1,826	0,45	0,226	1,047	0,63
		2	0,376	-0,538	0,43	0,571		
		3	0,068	-0,076	0,12	0,249		
Микросферы МС-ВП-А9 узкой фракции (50÷63 мкм)	27	1	1,610	-0,613	0,02	0,006	0,736	0,30
		2	0,097	-0,101	0,09	0,036		
		3	0,030	-0,031	0,36	0,171		
		4	0,005	-0,007	0,53	0,523		
Микросферы МС-ВП-А9 широкой фракции	27	1	0,357	-0,363	0,02	0,015	0,882	0,59
		2	0,023	-0,026	0,27	0,121		
		3	0,003	-0,005	0,71	0,746		
Композитный сорбент на основе микросфер МС-ВП-А9 широкой фракции	27	1	6,348	-6,633	0,28	0,045	0,159	0,11
		2	1,423	-1,473	0,25	0,037		
		3	0,233	-0,238	0,13	0,021		
		4	0,014	-0,015	0,34	0,057		
Микросферы МС-В-1Л широкой фракции	-	1	0,216	-0,218	0,03	0,010	0,760	0,34
		2	0,010	-0,017	0,97	0,750		
Микросферы МС-В-1Л узкой фракции (50÷63 мкм)	20	1	0,151	-0,151	0,03	0,003	0,507	0,35
		2	0,006	-0,009	0,97	0,504		
Композитный сорбент на основе микросфер МС-В-1Л широкой фракции	-	1	5,193	-5,621	0,39	0,082	0,206	0,46
		2	0,599	-0,622	0,24	0,041		
		3	0,011	-0,012	0,37	0,083		

экспериментальных данных. Экспериментальные данные и их аппроксимационные значения удобно представить в безразмерном виде [109]

$$M_1'(t) = \frac{M_1(t) - M_{1,\infty}}{M_0 - M_{1,\infty}}. \quad (2.49)$$

Представление (2.49) позволяет проводить оценку и сравнивать скорости установления равновесного давления для различных сорбентов. Далее вместо коэффициентов a_i дальше представлены удельные сорбционные емкости (2.48):

$$a'_i = a_i / \sum_{j=1}^n a_j \quad (i = \overline{1, n}).$$

Экспериментальные данные, результаты аппроксимации и полученные гармоники приведены на рис. 2.9, 2.10 и в таблице 3. Помимо данных о гармониках в таблице 3 также приведены значения удельного сорбционного объема исследуемого образца α_0 , определенного в (2.46), и относительные погрешности

аппроксимации экспериментальных данных ε , вычисленные по формуле:

$$\varepsilon = \max_{1 \leq s \leq m} \frac{|M_1(t_s) - M_{1,s}^e|}{M_{1,s}^e}, \quad (2.50)$$

(m – число экспериментальных точек; $t_s, M_{1,s}^e$ – время и экспериментально определенное значение массы гелия в адсорбере при t_s ($s = \overline{1, m}$)).

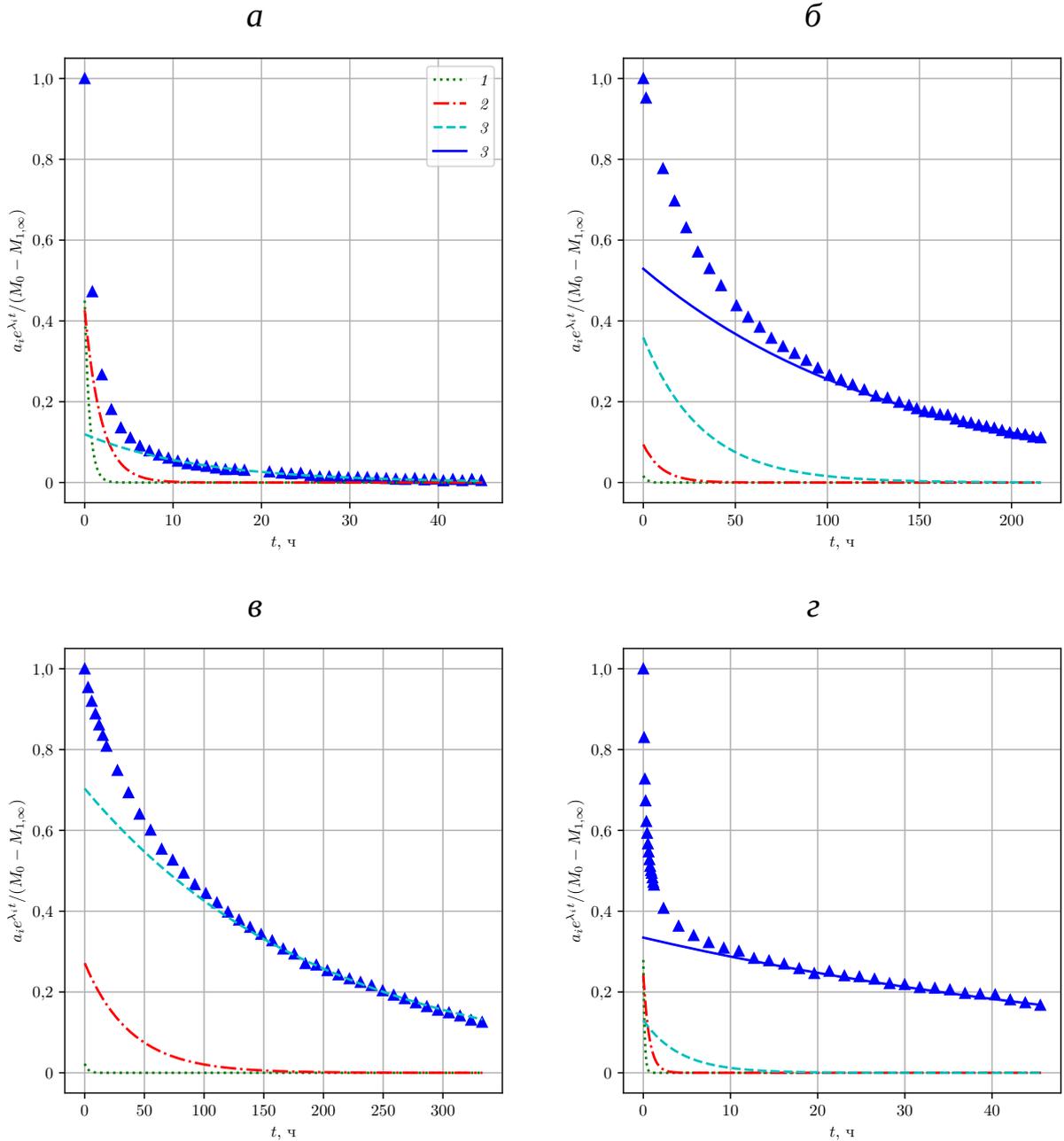


Рисунок 2.9 — Разложение временных сорбционных зависимостей на гармоники для сорбента на основе микросфер МС-ВП-А9: *а* – широкая фракция при температуре 110 °С, *б* – узкая фракция (50 ÷ 63 мкм), *в* – широкая фракция при температуре 27 °С, *г* – композитный сорбент на основе широкой фракции микросфер; номера кривых – номера гармоник в разложении; точки – экспериментальные данные

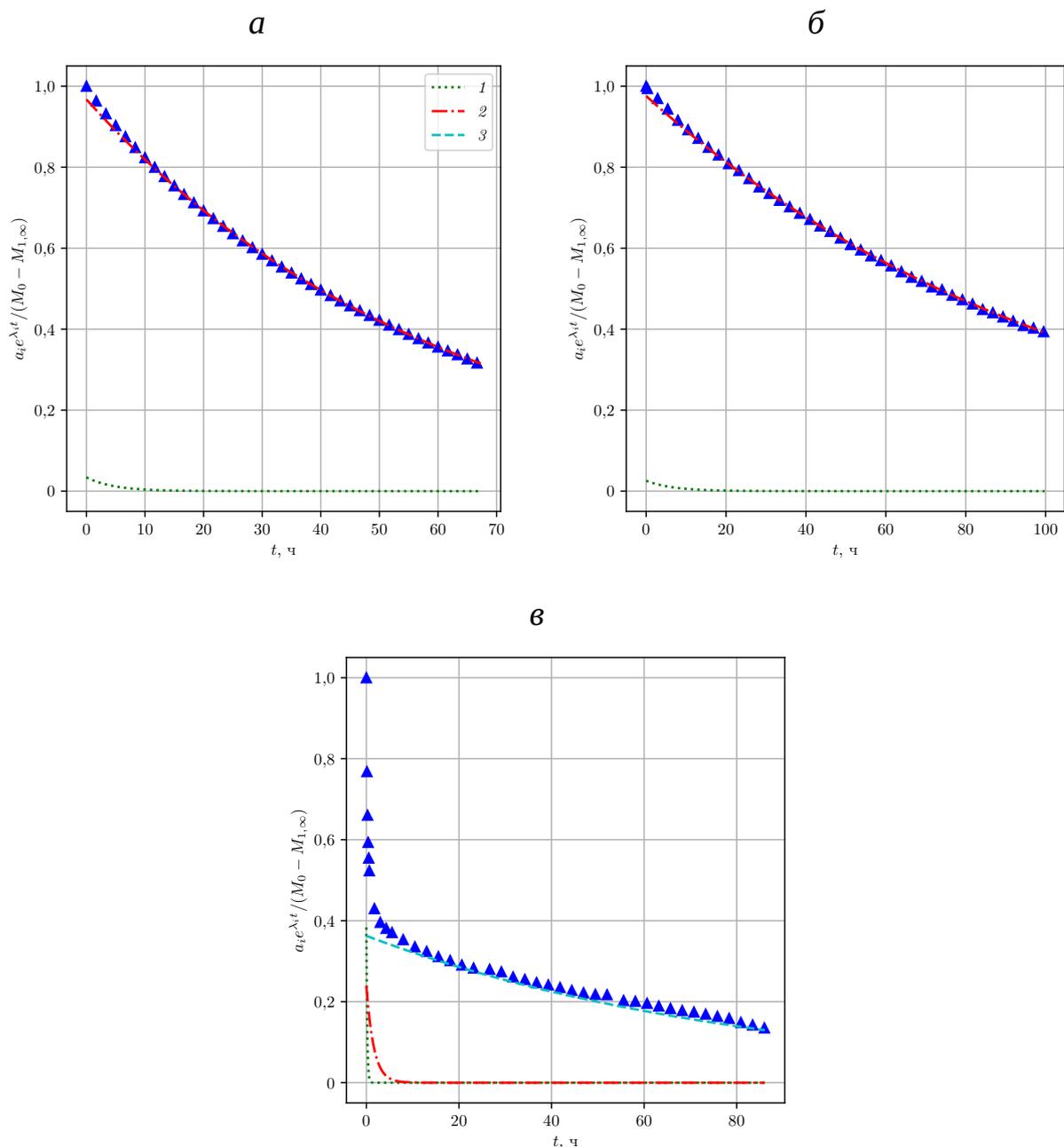


Рисунок 2.10 — Разложение временных сорбционных зависимостей на гармоники для сорбента на основе микросфер МС-В-1Л: (а) — широкая фракции, (б) — узкая фракция (50-63 мкм), (в) — композитный сорбент на основе широкой фракции микросфер; номера кривых — номера гармоник в разложении; точки — экспериментальные данные

Анализ гармоник позволяет оценить временной вклад выбранной группы микросфер, соответствующей указанной гармонике, и ее сорбционный объем. На рис. 2.9, 2.10 начальная высота соответствует вкладу гармонике в сорбционный объем исследуемого образца (в таблице 3 ей соответствует величина a'), а величина коэффициента по модулю (в таблице 3 λ) соответствует скорости сорбции гелия в этот объем. Пары параметров (β, α) и (λ, a'), описывающие выбранную гармо-

нику, различаются тем, что первая характеризует группу микросфер без влияния других групп, а вторая – с учетом вклада других групп.

Анализируя данные, представленные в таблице 3 и на рис. 2.9, 2.10, можно сделать следующие выводы.

Из таблицы 3 следует, что все рассматриваемые сорбционные зависимости с большой точностью описываются предложенной моделью (относительная погрешность ε , вычисленная по формуле (2.50) не превышает 1 %).

Сравнение величины α_0 для микросфер типа МС-ВП-А9 и МС-В-1Л (см. таблицу 3) показало, что выделение узкой фракции из широкой уменьшает удельный сорбционный объем вследствие отделения мелких микросфер, изначально занимающих пустоты в исходной партии широкой фракции.

В случае микросфер МС-ВП-А9 широкой фракции (см. таблицу 3) при нагревании коэффициенты проницаемости групп микросфер β_i увеличились на один порядок, при этом также произошло перераспределение удельного внутреннего объема a' . Величина проницаемости самой быстрой гармоники в случае микросфер МС-ВП-А9 при температуре 27 °С: увеличилась с $\beta = 0,357 \text{ ч}^{-1}$ до $\beta = 1,440 \text{ ч}^{-1}$, а соответствующий ей удельный сорбционный объем a' уменьшился на 25 %.

В случае композитного сорбента на основе микросфер (см. таблицу 3) происходит существенное уменьшение сорбционного объема α_0 : примерно в 3,5-5,0 раз относительно исходных образцов обоих типов (МС-ВП-А9, МС-В-1Л широкой фракции), при этом сорбционный объем a' распределяется практически равномерно по всем гармоникам, а скорость сорбции β увеличивается на порядок. На рис. 2.9,г и 2.10,в видно, что для композитного сорбента МС-ВП-А9 быстрые (с большим по модулю значением λ) гармоники стремятся к нулю в течение 20 ч, а МС-В-1Л – в течение 10 ч с начала эксперимента, что в обоих случаях соответствует приблизительно 67 % заполняемости сорбционного объема.

2.6 Основные выводы

По результатам главы 2 можно сделать следующие основные выводы:

1. Получено выражение для массового потока гелия в полую сферическую частицу в рамках квазистационарного приближения модели растворения-диффузии.
2. Разработана математическая модель поглощения гелия сорбентом, состоящим из полых сферических частиц в условиях дисперсионного распределения по приведенным коэффициентам проницаемости (включающего распределение как по размерам, так и по коэффициентам проницаемости), представляющая собой уравнение Вольтеры второго рода. Показано, что по известному распределению микросфер по размеру при условии постоянства коэффициента проницаемости материала стенки можно восстановить сорбционную зависимость. Сравнение предлагаемой модели поглощения гелия микросферами и модели, не учитывающей дисперсионное распределение по размерам и коэффициентам проницаемости, показало, что в случае микросфер марки «МСВ-1Л» обе модели дают одинаковую сорбционную зависимость и рассчитанные коэффициенты проницаемости стенки частицы совпадают с погрешностью, не превышающей 3 %; в случае ценосфер марки «НМ-Р-5А - 0,16 мм (vv vac)» учет зависимости толщины стенки от размера частиц в полученной модели позволяет получить более точную аппроксимацию. Рассчитанные коэффициенты проницаемости для сорбента на основе ценосфер отличаются в 2 раза.
3. Получено аналитическое решение задачи о сорбции гелия микросферами при их дисперсном распределении. Показано, что функция, описывающая, массу гелия в свободном объеме адсорбера, разлагается на сумму убывающих экспонент и константы, при этом количество гармоник равно числу групп микросфер, участвующих в процессе сорбции. Показано, что результаты, полученные по представленной модели гелия микросферами, хорошо количественно и качественно согласуются с экспериментальными данными.

С использованием временных сорбционных зависимостей для микросфер МС-ВП-А9, МС-В-1Л и композитного сорбента на их основе пока-

зано, что в комплексе с результатами других работ полученное решение позволяет описать процесс поглощения гелия выбранными группами микросфер и выполнить их качественный и количественный анализ.

Глава 3. Нестационарные модели течения смеси газов с микросферами и адсорбентом на основе микросфер

3.1 Математическая модель течения смеси газов и микросфер с учётом поглощения гелия

Для описания процесса сорбции гелия микросферами разработаны ряд математических моделей и проведены экспериментальные и теоретические исследования, описанные в главе 2, позволяющие из экспериментальных данных находить требуемые константы проницаемости материалов. Интерес представляет строгий вывод модели, описывающей нестационарные эффекты, происходящие при одновременном движении смеси гелиевого газа и микросфер, в качестве сорбента гелия. Такая модель выводится в рамках механики многофазных сред, используя подход предложенный в литературе [39; 53], предполагающий проводить осреднения уравнений движения смеси газов и твердых частиц по некоторому макрообъему (рис. 3.1).

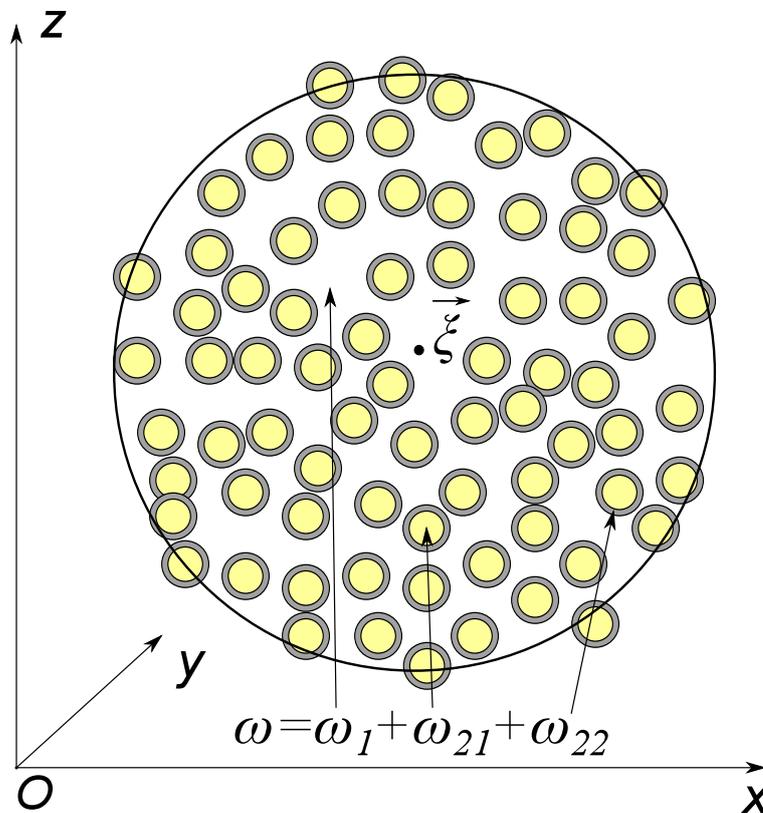


Рисунок 3.1 — Выделенный объем ω , построенный вокруг точки ξ .

Для вывода законов сохранения массы, импульса и энергии для смеси двух газов и избирательно проницаемых относительно одного из них частиц сделаны следующие основные предположения:

- размеры твердых частиц много больше длины свободного пробега в каждом из газов;
- размеры частиц много меньше характерной длины изменения макроскопических параметров;
- в окрестности каждой точки системы справедливы первый и второй законы термодинамики;
- объемная концентрация частиц много меньше единицы;
- гелий способен проникать внутрь микросфер, плотность потока гелия через оболочку пропорциональна разности парциальных давлений гелия внутри и снаружи частиц;
- гелий, попавший в частицу, начинает двигаться со скоростью этой частицы, а его температура становится равной температуре частицы;
- гелий, покинувший частицу, начинает двигаться со скоростью несущего газа, а его температура становится равной температуре несущего газа;
- скорости и температуры несущих газов гелия и метана равны;
- скорости и температуры оболочки микросфер и гелия внутри микросфер равны;
- гелий и метан полагаются идеальными газами;
- внутри микросфер все параметры однородны;
- геометрические и физические свойствам всех микросфер одинаковые.

3.1.1 Основные обозначения и порядок осреднения.

В рамках феноменологического подхода [39] проводится осреднение основных параметров среды по выделенному микрообъему. Для этого рассмотрим точку ξ пространства и содержащий ее объем ω :

$$\omega = \omega_1 + \omega_{21} + \omega_{22}, \quad (3.1)$$

где ω_1 – часть объема ω , не занятая микросферами; ω_{21} – часть объема ω , занимаемая полостями всех микросфер; ω_{22} – часть объема ω , занятая твердой оболочкой микросфер (см. рисунок 3.1).

На объем ω налагается следующее ограничение [39]: с одной стороны в этом объеме содержится большое число микросфер, с другой – этот объем мал по сравнению с расстоянием на котором происходит изменение параметров газа вокруг частиц. Первое допущение гарантирует репрезентативность выборки и позволяет проводить осреднения по параметрам частиц, второе необходимо для того, чтобы средние параметры газа по ω не значительно отличались от истинных.

Определим границы области межфазного взаимодействия s_i :

$$s_i = \partial\omega_i \setminus \partial\omega,$$

где $i \in \{1, 2, 21, 22\}$.

Используемые обозначения для пространственно осреднения и правила их дифференцирования вынесены в приложение Б.

3.1.2 Геометрия системы.

Объект исследования микросфера – представляет собой полую микросферическую частицу с внешним радиусом R , радиусом полости r , толщиной оболочки $d = R - r$.

Справедливы соотношения

$$V^+ = \frac{4}{3}\pi R^3, \quad (3.2)$$

$$V^- = \frac{4}{3}\pi r^3, \quad (3.3)$$

$$V^s = \frac{4}{3}\pi(R^3 - r^3) = \frac{4}{3}\pi R^3(1 - \beta^3), \quad (3.4)$$

$$S^+ = 4\pi R^2,$$

$$S^- = 4\pi r^2,$$

где V^+ – объем микросферы; V^- – объем полости микросферы; V^s – объем оболочки микросферы; $\beta = r/R$.

Разделив обе части выражения (3.1) на ω , получаем

$$m_1 + m_{21} + m_{22} = 1, \quad (3.5)$$

где

$$m_1 = \omega_1/\omega, \quad m_{21} = \omega_{21}/\omega, \quad m_{22} = \omega_{22}/\omega, \quad (3.6)$$

m_1 – доля свободного объема в ω ; m_{21} – доля объема, занятого полостями микросфер; m_{22} – доля объема, занятого твердой оболочкой микросфер.

Введем дополнительно $\omega_2 = \omega_{21} + \omega_{22}$ – объем, занимаемый всеми микросферами в ω . Тогда из (3.6) находим $m_2 = m_{21} + m_{22}$, из (3.5) – $m_1 + m_2 = 1$ ($m_2 = \omega_2/\omega$ – доля объема ω , занимаемая микросферами).

Пусть в объеме ω содержится k микросфер, тогда

$$m_{21} = kV^-/\omega, \quad (3.7)$$

$$m_{22} = kV^s/\omega, \quad (3.8)$$

$$m_2 = kV^+/\omega, \quad (3.9)$$

$$s_1 = kS^+, \quad (3.10)$$

Используя (3.2)-(3.4), разделим выражения (3.7) и (3.8) на (3.9):

$$m_{21} = \beta^3 m_2, \quad m_{22} = (1 - \beta^3) m_2.$$

Разделив выражения (3.10) на (3.9) получаем

$$\frac{s_1}{\omega} = \frac{3}{R} m_2. \quad (3.11)$$

Разделив на ω обе части формулы (Б.3), где $\psi(t, \mathbf{x}) = 1, i = 1$, получим

$$\frac{1}{\omega} \int_{s_1(t, \xi)} \mathbf{n} dS = -\nabla_{\xi} m_1(t, \xi). \quad (3.12)$$

С использованием (Б.1), (3.12), (3.11) получаем

$$\langle \mathbf{n} \rangle_{s_1} = -\frac{R}{3} \frac{\nabla m_1}{m_2} = \frac{R}{3} \frac{\nabla m_2}{m_2}. \quad (3.13)$$

3.1.3 Осредненные законы сохранения массы, импульса и энергии для газовой фазы.

Рассмотрим движение смеси газов гелия и метана в объеме $\omega_1(t, \xi)$ в односкоростном однотемпературном приближении, которая подчиняется следующим законам сохранения, записанным в дивергентной форме:

$$\frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_{11} \mathbf{v}_1 = 0, \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_{12} \mathbf{v}_1 = 0, \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial \rho_1 \mathbf{v}_1}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_1 \mathbf{v}_1 \otimes \mathbf{v}_1 - \sigma) = 0,$$

$$\frac{\partial (\rho_{11} E_{11} + \rho_{12} E_{12})}{\partial t} + \operatorname{div}[(\rho_{11} E_{11} + \rho_{12} E_{12}) \mathbf{v}_1 - \sigma \cdot \mathbf{v}_1 - \mathbf{q}] = 0.$$

Здесь

$$\sigma = \sigma^*,$$

$$E_{11} = \varepsilon_{11} + \frac{\mathbf{v}_1^2}{2}, \quad E_{12} = \varepsilon_{12} + \frac{\mathbf{v}_1^2}{2},$$

$$\rho_1 = \rho_{11} + \rho_{12},$$

ρ_{11} – плотность гелия; ρ_{12} – плотность метана; \mathbf{v}_1 – линейная скорость газов; σ – совместный тензор напряжения для метангелиевой смеси; \mathbf{q} – вектор перетока тепла; E_1 – полная удельная энергия смеси; ε_1 – удельная внутренняя энергия смеси; ε_{11} – удельная внутренняя энергия гелия; ε_{12} – удельная внутренняя энергия метана.

На межфазной границе s_1 , движущейся со скоростью \mathbf{v}_2 выполняются условия

$$\rho_{11}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n} = \frac{C_m \beta}{d}(p_{11} - p_{21}); \quad (3.16)$$

$$\rho_{11}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \boldsymbol{\tau} = 0; \quad (3.17)$$

$$\rho_{12}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (3.18)$$

$$\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{f}_{12}(\rho_{11}, \rho_{12}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, R, \mu_1, \mu_2, \dots), \quad (3.19)$$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{n} = Q(T_1, T_2, \rho_{11}, \rho_{12}, \dots), \quad (3.20)$$

где \mathbf{n} – вектор единичной внешней нормали к s_1 ; C_m – коэффициент проницаемости стенки микросферы; d – толщина стенки микросферы; $\beta = r/R$ – отношение радиуса полости к радиусу частицы; \mathbf{f}_{12} – удельная (на единицу площади) сила взаимодействия газа и микросферы; Q – удельный (на единицу площади) закон перетока тепла между смесью газов и микросферой; p_{11} – парциальное давление гелия в смеси газов на границе; p_{21} – парциальное давление гелия в микросфере, находящейся в рассматриваемой точке.

Уравнение (3.16) определяет плотность массового потока гелия через стенку микросферы, уравнение (3.17) является условием прилипания газа в направлении по касательной, уравнение (3.18) – условие непротекания газа внутрь микросферы. Уравнение (3.19) определяет значение силы, действующей со стороны газа на частицу, а уравнение (3.20) отвечает за обмен теплом. Неизвестные параметры \mathbf{f}_{12} и Q уточняются дальше.

Изменение массы гелия в объеме ω_1 с помощью (Б.2) определяется следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega_1(t, \xi)} \rho_{11}(t, \mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int_{\omega_1(t, \xi)} \frac{\partial \rho_{11}(t, \mathbf{x})}{\partial t} d\mathbf{x} + \int_{s_1(t, \xi)} \rho_{11}(\mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n}) d\mathbf{x}. \quad (3.21)$$

Используя (3.14), (Б.4) первое слагаемое в (3.21) представим в виде

$$\int_{\omega_1(t, \xi)} \frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} d\mathbf{x} = - \int_{\omega_1(t, \xi)} \operatorname{div}_{\mathbf{x}} \rho_{11} \mathbf{v}_1 d\mathbf{x} = - \operatorname{div}_{\xi} \int_{\omega_1(t, \xi)} \rho_{11} \mathbf{v}_1 d\mathbf{x} - \int_{s_1(t, \xi)} \rho_{11} \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n} dS. \quad (3.22)$$

Подставляя (3.22) в (3.21), приводя подобные и деля на ω , получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_{11} \rangle + \operatorname{div}_{\xi} \langle \rho_{11} \mathbf{v}_1 \rangle = - \frac{s_1}{\omega} \langle \rho_{11} (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n} \rangle_{s_1}. \quad (3.23)$$

С учетом (3.18) выражение для метана аналогичное (3.23) принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_{12} \rangle + \operatorname{div}_{\xi} \langle \rho_{12} \mathbf{v}_1 \rangle = 0. \quad (3.24)$$

С использованием формулы (Б.2) выражение для импульса газа в объеме ω_1 запишем в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega_1(t, \xi)} \rho_1 \mathbf{v}_1 d\mathbf{x} = \int_{\omega_1(t, \xi)} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_1 \mathbf{v}_1) d\mathbf{x} + \int_{s_1(t, \xi)} \rho_1 \mathbf{v}_1 (\mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n}) d\mathbf{x}. \quad (3.25)$$

Подставляя в (3.25) формулу (3.15) и используя для преобразования дивергенции уравнение (Б.5), получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega_1(t, \xi)} \rho_1 \mathbf{v}_1 d\mathbf{x} + \operatorname{div}_{\xi} \int_{\omega_1(t, \xi)} (\rho_1 \mathbf{v}_1 \otimes \mathbf{v}_1 - \sigma) d\mathbf{x} = - \int_{s_1(t, \xi)} [(\rho_1 (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n}) \mathbf{v}_1 - \mathbf{n} \cdot \sigma] dS. \quad (3.26)$$

С использованием формул для осреднения соотношение (3.26) запишем в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_1 \mathbf{v}_1 \rangle + \operatorname{div}_{\xi} \langle \rho_1 \mathbf{v}_1 \otimes \mathbf{v}_1 - \sigma \rangle = - \frac{s_1}{\omega} \langle (\rho_1 (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n}) \mathbf{v}_1 - \mathbf{n} \cdot \sigma \rangle_{s_1} \quad (3.27)$$

Аналогичное выражение можно получить для полной энергии газа в объеме ω_1 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega_1(t, \xi)} (\rho_{11} E_{11} + \rho_{12} E_{12}) d\mathbf{x} + \operatorname{div}_{\xi} \int_{\omega_1(t, \xi)} ((\rho_{11} E_{11} + \rho_{12} E_{12}) \mathbf{v}_1 - \sigma \cdot \mathbf{v}_1 - \mathbf{q}) d\mathbf{x} = \\ = - \int_{s_1(t, \xi)} [((\rho_{11} E_{11} + \rho_{12} E_{12}) (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n}) - \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} - (\mathbf{n} \cdot \sigma) \cdot \mathbf{v}_1] dS. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Записав соотношение (3.28) через оператор осреднения, получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_{11} E_{11} + \rho_{12} E_{12} \rangle + \operatorname{div}_{\xi} \langle (\rho_{11} E_{11} + \rho_{12} E_{12}) \mathbf{v}_1 - \sigma \cdot \mathbf{v}_1 - \mathbf{q} \rangle = \\ = - \frac{s_1}{\omega} \langle \rho_{11} E_{11} (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n} - \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} - (\mathbf{n} \cdot \sigma) \cdot \mathbf{v}_1 \rangle_{s_1}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

В правой части равенства (3.28) первое слагаемое определяет межфазный обмен энергией за счет межфазного перехода массы, второе слагаемое – переток тепла, третье представляет собой работу силы по перемещению газа, на межфазной поверхности.

Рассмотрим правые части уравнений (3.23), (3.82), (3.29).

С учетом (3.16) правая часть уравнения (3.23), описывающая плотность массового потока гелия через оболочку микросферы, принимает вид

$$\begin{aligned} \langle \rho_{11}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n} \rangle_{s_1} &= \left\langle \frac{C_m \beta}{d} (p_{11} - p_{21}) \right\rangle_{s_1} = \\ &= \frac{C_m \beta}{d} \left(\langle p_{11} \rangle_{s_1} - \frac{1}{s_1} \sum_{i=1}^k s_1^i p_{21}^i \right) \approx \frac{C_m \beta}{d} (\langle p_{11} \rangle_1 - \langle p_{21} \rangle_{21}), \end{aligned} \quad (3.30)$$

где p_{21}^i – парциальное давление гелия в i -й частице; s_1^i – часть поверхности i -й частицы, находящейся в объеме ω . Последняя аппроксимация выполнена в предположении, что среднее значение давления p_{11} на границе незначительно отличается от среднего в объеме ω_1 [39].

В правой части равенства (3.82) первое слагаемое M_{g1} описывает потерю импульса газом за счет уменьшения его массы, а второе слагаемое M_{g2} – за счет силы взаимодействия частиц и газа на поверхности s_1 :

$$\begin{aligned} M_{g1} &= -\frac{s_1}{\omega} \langle (\rho_{11}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n}) \mathbf{v}_1 \rangle_{s_1}, \\ M_{g2} &= \frac{s_1}{\omega} \langle \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \rangle_{s_1}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Используя формулы (Б.9), (3.11), (3.30) и граничное условие (3.18) получаем

$$\begin{aligned} M_{g1} &= -\frac{s_1}{\omega} \langle (\rho_{11}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n}) \mathbf{v}_1 \rangle_{s_1} - \frac{s_1}{\omega} \langle (\rho_{12}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n}) \mathbf{v}_1 \rangle_{s_1} \approx \\ &\approx -\frac{s_1}{\omega} \langle (\rho_{11}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n}) \rangle_{s_1} \langle \mathbf{v}_1 \rangle_{s_1} \approx -\frac{3C_m \beta}{dR} m_2 (\langle p_{11} \rangle_1 - \langle p_{21} \rangle_{21}) \langle \mathbf{v}_1 \rangle_{s_1}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Среднее значение скорости \mathbf{v}_1 на поверхности s_1 отличается от среднего значения в ω_1 , т.к. зависит от массопереноса гелия внутрь частицы. Используя граничные условия (3.16), (3.17) выражение для \mathbf{v}_1 на s_1 представим в виде

$$\mathbf{v}_1 = \frac{C_m \beta}{d\rho_{11}} (p_{11} - p_{21}) \mathbf{n} + \mathbf{v}_2.$$

С помощью выражения (3.13) получаем следующее приближение

$$\langle \mathbf{v}_1 \rangle_{s_1} \approx \frac{C_m R \beta}{3d} \frac{\langle p_{11} \rangle_1 - \langle p_{21} \rangle_{21}}{\langle \rho_{11} \rangle_1 m_2} \nabla m_2 + \langle \mathbf{v}_2 \rangle_2. \quad (3.33)$$

Значение параметра M_{g2} представляет собой удельную силу в единице объема ω , действующую на частицы со стороны газа, можно найти из решения

соответствующих задач обтекания сферы набегающим потоком газов. Например, в случае потоков с малой объемной концентрацией частиц можно ограничиться рассмотрением одной частицы [46; 119]:

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}_D + \mathbf{f}_A + \mathbf{f}_m + \mathbf{f}_B, \quad (3.34)$$

где

$$\mathbf{f}_D = 6\pi f_D R \mu (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1), \quad (3.35)$$

$$\mathbf{f}_A = \frac{4}{3}\pi R^3 \nabla p, \quad (3.36)$$

$$\mathbf{f}_m = \frac{2}{3}\pi R^3 \rho_1 \frac{d_2}{dt} (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2), \quad (3.37)$$

$$\mathbf{f}_B = 6R^2 (\pi \rho_1 \mu)^{1/2} \int_0^t \frac{d_2}{d\tau} (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \frac{d\tau}{(t - \tau)^{1/2}}, \quad (3.38)$$

здесь \mathbf{f}_D – сила Стокса; \mathbf{f}_A – сила Архимеда; \mathbf{f}_m – сила присоединенной массы; \mathbf{f}_B – сила Бассе; f_D – коэффициент в выражении для силы Стокса, зависящий от режима обтекания частицы и стесненности потока; μ – вязкость смеси газов; \mathbf{v}_2 – скорость частицы; \mathbf{v}_1 – скорость газа на бесконечности; R – радиус частицы; ρ_1 – плотность газа на бесконечности; ∇p – градиент давления в окрестности частицы; $d_i/dt = \partial/\partial t + (\mathbf{v}_i \nabla)$ – субстанциональная производная ($i = 1, 2$).

Иной подход представлен в работе [39].

Зафиксируем ξ и рассмотрим в $\omega_1(\xi)$ тензор напряжения $\sigma = -p_1 I + \tau$, где I – единичный тензор, p_1 – давление газа; τ – девиаторная составляющая тензора напряжений. Давление в окрестности точки ξ представим в виде

$$p_1(\mathbf{x}) = \langle p_1 \rangle_1(\xi) + p'(\mathbf{x}).$$

Составляющую силы (3.31), образованную шаровой частью тензора напряжения, запишем в виде

$$\frac{1}{\omega} \int_{s_1(\xi)} p_1(\mathbf{x}) \mathbf{n} dS = \frac{\langle p_1 \rangle_1(\xi)}{\omega} \int_{s_1(\xi)} \mathbf{n} dS + \frac{1}{\omega} \int_{s_1(\xi)} p'(\mathbf{x}) \mathbf{n} dS \approx -\langle p_1 \rangle_1(\xi) \nabla_{\xi} m_1(\xi). \quad (3.39)$$

В (3.39) пренебрегается интегралом от пульсаций $p'(\mathbf{x})$ и используется формула (3.12).

Из анализа формул (3.35)-(3.38) следует, что полученное выражение является аналогом силы Архимеда \mathbf{f}_A , введенной формально. Шаровая часть тензора

напряжений, которой пренебрегается, также определяет силу присоединенных масс \mathbf{f}_m . Девизорная составляющая определяет силу Бассе \mathbf{f}_B и силу Стокса \mathbf{f}_D .

В дальнейшем сила Архимеда, полученная в рамках подхода [39], и сила Стокса, определенная в (3.35), рассматриваются в качестве первого приближения.

Таким образом,

$$M_{g2} = \langle p_1 \rangle_1 \nabla m_1 + \frac{m_2}{4/3\pi R^3} 6\pi f_D R \langle \mu \rangle_1 (\langle \mathbf{v}_2 \rangle_2 - \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1) \quad (3.40)$$

Правая часть уравнения (3.28) состоит из суммы трех слагаемых

$$\begin{aligned} E_{g1} &= -\frac{s_1}{\omega} \langle \rho_{11}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n} E_{11} \rangle_{s_1} - \frac{s_1}{\omega} \langle \rho_{12}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n} E_{12} \rangle_{s_1}; \\ E_{g2} &= \frac{s_1}{\omega} \langle \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} \rangle_{s_1}; \\ E_{g3} &= \frac{s_1}{\omega} \langle (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \cdot \mathbf{v}_1 \rangle_{s_1}, \end{aligned} \quad (3.41)$$

где E_{g1} – количество энергии, потерянной газом при переходе части гелия в частицу; E_{g2} – суммарная теплоотдача газа частицам через межфазную поверхность; E_{g3} – работа поверхностных сил по перемещению газа на межфазной границе.

Используя аналогичную использованной ранее технику осреднения и выражения (3.16), (3.18) получаем следующие выражения для E_{g1} :

$$E_{g1} \approx \frac{3C_m \beta}{dR} m_2 (\langle p_{11} \rangle_1 - \langle p_{21} \rangle_{21}) (\langle \varepsilon_{11} \rangle_{s_1} + \langle \mathbf{v}_1 \rangle_{s_1}^2), \quad (3.42)$$

С помощью закона Ньютона-Рихмана выражение (3.41) можно записать в виде

$$E_{g2} \approx \frac{3\alpha}{R} m_2 (\langle T_2 \rangle_2 - \langle T_1 \rangle_1), \quad (3.43)$$

где α – коэффициент теплоотдачи; T_1 – температура газа; T_2 – температура микросфер.

Используя (3.40), получаем аппроксимацию для E_{g3}

$$E_{g3} \approx M_{g2} \cdot \langle \mathbf{v}_1 \rangle_{s_1}. \quad (3.44)$$

3.1.4 Осредненные законы сохранения массы, импульса и энергии для твердой фазы, занятой микросферами.

Частица с газом внутри движется как твердое тело со скоростью \mathbf{v}_2 . Используя (Б.2), рассмотрим изменение массы газа внутри всех частиц в объеме ω_{21} :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega_{21}(t, \xi)} \rho_{21} d\mathbf{x} = \int_{\omega_{21}(t, \xi)} \frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} d\mathbf{x} + \int_{s_{21}(t, \xi)} \rho_{21} \mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n} dS. \quad (3.45)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (3.45) представим в виде

$$\int_{\omega_{21}(t, \xi)} \frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} d\mathbf{x} = s_1 \frac{C_m \beta}{d} (\langle p_{11} \rangle_1 - \langle p_{21} \rangle_{21}).$$

С использованием (Б.4) находим

$$0 = \int_{\omega_{21}(t, \vec{\xi})} \operatorname{div}_{\vec{x}} \rho_{21} \mathbf{v}_2 d\mathbf{x} = \operatorname{div}_{\vec{\xi}} \int_{\omega_{21}(t, \vec{\xi})} \rho_{21} \mathbf{v}_2 d\mathbf{x} + \int_{s_{21}(t, \vec{\xi})} \rho_{21} \mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n} dS. \quad (3.46)$$

Подставляя поверхностный интеграл из уравнения (3.46) в (3.45), получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_{21} \rangle + \operatorname{div}_{\xi} \langle \rho_{21} \mathbf{v}_2 \rangle = \frac{s_1 C_m \beta}{\omega d} (\langle p_{11} \rangle_1 - \langle p_{21} \rangle_{21}). \quad (3.47)$$

Уравнения движения для твердой фазы частиц, движущейся со скоростью \mathbf{v}_2 и имеющей плотность $\rho_{22}^0 = \text{const}$, запишем в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_{22}^0 \rangle + \operatorname{div}_{\xi} \langle \rho_{22}^0 \mathbf{v}_2 \rangle = 0. \quad (3.48)$$

С учетом (Б.2) изменение во времени полного импульса всех частиц в ω описывается выражением

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_{\omega_{21}(t, \xi)} \rho_{21} \mathbf{v}_2 d\mathbf{x} + \int_{\omega_{22}(t, \xi)} \rho_{22}^0 \mathbf{v}_2 d\mathbf{x} \right) = \\ & = \int_{\omega_{21}(t, \xi)} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{21} \mathbf{v}_2) d\mathbf{x} + \int_{\omega_{22}(t, \xi)} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{22}^0 \mathbf{v}_2) d\mathbf{x} + \\ & + \int_{s_{21}(t, \vec{\xi})} \rho_{21} \mathbf{v}_2 (\mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n}) dS + \int_{s_{22}(t, \vec{\xi})} \rho_{22}^0 \mathbf{v}_2 (\mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n}) dS. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Закон сохранения импульса для всех микросфер в ω с учетом поглощения (выделения) гелия можно запишем в виде

$$\sum_i \left(\omega_{21}^i(t, \vec{\xi}) \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{21} \vec{v}_2^i) + \omega_{22}^i(t, \vec{\xi}) \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{22}^0 \vec{v}_2^i) \right) = s_1 \frac{C_m \beta}{d} (\langle p_{11} \rangle_1 - \langle p_{21} \rangle_{21}) \langle \mathbf{v}_1 \rangle_{s_1} - \omega \mathbf{f},$$

где \mathbf{f} – сила, действующая на частицы со стороны газа. В соответствии с условием баланса сил согласно (3.40), эта сила равна

$$\mathbf{f} = \langle p_1 \rangle_1 \nabla m_1 + \frac{m_2}{4/3\pi R^3} 6\pi f_D R \langle \mu \rangle_1 (\langle \mathbf{v}_2 \rangle_2 - \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1).$$

Силой взаимодействия частица–частица пренебрегается.

Для того чтобы избавиться от поверхностных интегралов в формуле (3.49), необходимо выполнить следующее преобразование с использованием (Б.5):

$$\int_{\omega_{21}(t, \xi)} \operatorname{div}_x \rho_{21} \mathbf{v}_2 \otimes \mathbf{v}_2 d\mathbf{x} = \operatorname{div}_\xi \int_{\omega_{21}(t, \xi)} \rho_{21} \mathbf{v}_2 \otimes \mathbf{v}_2 d\mathbf{x} + \int_{s_{21}(t, \xi)} \mathbf{n} \cdot (\rho_{21} \mathbf{v}_2 \otimes \mathbf{v}_2) dS, \quad (3.50)$$

$$\int_{\omega_{22}(t, \xi)} \operatorname{div}_x \rho_{22} \mathbf{v}_2 \otimes \mathbf{v}_2 d\mathbf{x} = \operatorname{div}_\xi \int_{\omega_{22}(t, \xi)} \rho_{22} \mathbf{v}_2 \otimes \mathbf{v}_2 d\mathbf{x} + \int_{s_{22}(t, \xi)} \mathbf{n} \cdot (\rho_{22} \mathbf{v}_2 \otimes \mathbf{v}_2) dS. \quad (3.51)$$

Левые части уравнений (3.50), (3.51) равны нулю, т.к. функции, к которым применяется операция дивергенция, являются постоянными внутри микросфер. Таким образом, закон сохранения импульса имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\langle \rho_{21} \mathbf{v}_2 \rangle + \langle \rho_{22}^0 \mathbf{v}_2 \rangle) + \operatorname{div}_\xi (\langle \rho_{21} \mathbf{v}_2 \otimes \mathbf{v}_2 \rangle + \langle \rho_{22} \mathbf{v}_2 \otimes \mathbf{v}_2 \rangle) = \\ = \frac{s_1 C_m \beta}{\omega d} (\langle p_{11} \rangle_1 - \langle p_{21} \rangle_{21}) \langle \mathbf{v}_1 \rangle_{s_1} - \mathbf{f}. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Используя (Б.2), производную по времени от полной энергии второй фазы запишем в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_{\omega_{21}(t, \xi)} \rho_{21} E_{21} d\mathbf{x} + \int_{\omega_{22}(t, \xi)} \rho_{22}^0 E_{22} d\mathbf{x} + \right) = \\ = \int_{\omega_{21}(t, \xi)} \frac{\partial \rho_{21} E_{21}}{\partial t} d\mathbf{x} + \int_{\omega_{22}(t, \xi)} \frac{\partial \rho_{22}^0 E_{22}}{\partial t} d\mathbf{x} + \end{aligned}$$

$$+ \int_{s_{21}(t,\xi)} \rho_{21} E_{21} (\mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n}) dS + \int_{s_{22}(t,\xi)} \rho_{22}^0 E_{22} (\mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n}) dS, \quad (3.53)$$

где $E_{21} = \varepsilon_{21} + \mathbf{v}_2^2/2$; $E_{22} = \varepsilon_{22} + \mathbf{v}_2^2/2$.

С использованием (Б.4) находим

$$\int_{\omega_{21}(t,\xi)} \operatorname{div}_{\mathbf{x}} \rho_{21} E_{21} \mathbf{v}_2 d\mathbf{x} = \operatorname{div}_{\xi} \int_{\omega_{21}(t,\xi)} \rho_{21} E_{21} \mathbf{v}_2 d\mathbf{x} + \int_{s_{21}(t,\xi)} \rho_{21} E_{21} \mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n} dS; \quad (3.54)$$

$$\int_{\omega_{22}(t,\xi)} \operatorname{div}_{\mathbf{x}} \rho_{22}^0 E_{22} \mathbf{v}_2 d\mathbf{x} = \operatorname{div}_{\xi} \int_{\omega_{22}(t,\xi)} \rho_{22}^0 E_{22} \mathbf{v}_2 d\mathbf{x} + \int_{s_{22}(t,\xi)} \rho_{22}^0 E_{22} \mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n} dS. \quad (3.55)$$

Поскольку внутри каждой частицы значения параметров полагаются постоянными, левые части уравнений (3.54), (3.55) равны нулю.

Закон сохранения энергии для всех микросфер в ω принимает вид

$$\begin{aligned} & \sum_i \left(\omega_{21}^i(t, \vec{\xi}) \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{21}^i E_{21}^i) + \omega_{22}^i(t, \vec{\xi}) \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{22}^0 E_{22}^i) \right) = \\ & = s_1 \frac{C_m \beta}{d} (\langle p_{11} \rangle_1 - \langle p_{21} \rangle_{21}) \langle E_{21} \rangle_{s_{21}} - \boldsymbol{\omega} \mathbf{f} \cdot \langle \mathbf{v}_1 \rangle_{s_1} + s_1 \alpha (\langle T_1 \rangle_1 - \langle T_2 \rangle_2). \end{aligned} \quad (3.56)$$

Подставляя (3.56), (3.54), (3.55) в (3.53), получаем следующее выражение в терминах средних величин

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_{21} E_{21} + \rho_{22}^0 E_{22} \rangle + \operatorname{div}_{\xi} \langle (\rho_{21} E_{21} + \rho_{22}^0 E_{22}) \mathbf{v}_2 \rangle = \\ & = \frac{s_1 C_m \beta}{\omega d} (\langle p_{11} \rangle_1 - \langle p_{21} \rangle_{21}) \langle E_{21} \rangle_{s_{21}} - \mathbf{f} \cdot \langle \mathbf{v}_1 \rangle_{s_1} + \frac{\alpha s_1}{\omega} (\langle T_1 \rangle_1 - \langle T_2 \rangle_2). \end{aligned} \quad (3.57)$$

Из закона сохранения энергии следует равенство $\langle E_{21} \rangle_{s_{21}} = -\langle E_{11} \rangle_{s_1}$.

3.1.5 Итоговые уравнения.

Используя введенные предположения и дополнительные соотношения (Б.9), (3.11), (3.30), (3.32), (3.33), (3.40), (3.42)-(3.44) преобразуем уравнения (3.23), (3.24), (3.47), (3.48), (3.82), (3.52), (3.29), (3.57). Получаем систему уравнений, описывающих движение твердых полых избирательно проницаемых сферических частиц в смеси газов гелия и метана, для осредненных параметров смеси $\langle \cdot \rangle$ и $\langle \cdot \rangle_i$ ($i \in \{1, 2, 12, 21, 22\}$):

– законы сохранения массы

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_{11} \rangle + \operatorname{div}_{\xi} \langle \rho_{11} \rangle \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 &= -K_{12}, & \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_{12} \rangle + \operatorname{div}_{\xi} \langle \rho_{12} \rangle \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_{21} \rangle + \operatorname{div}_{\xi} \langle \rho_{21} \rangle \langle \mathbf{v}_2 \rangle_2 &= K_{12}, & \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_{22}^0 \rangle + \operatorname{div}_{\xi} \langle \rho_{22}^0 \rangle \langle \mathbf{v}_2 \rangle_2 &= 0,\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}K_{12} &= \frac{3C_m \beta}{Rd} m_2 \left(\frac{p_{11}}{m_1} - \frac{p_{21}}{m_2} \right), \\ p_{11} &= \langle \rho_{11} \rangle R_1 \langle T_1 \rangle_1, \quad p_{21} = \langle \rho_{21} \rangle R_1 \langle T_1 \rangle_1;\end{aligned}$$

– законы сохранения импульса

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_1 \rangle \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 + \operatorname{div}_{\xi} \langle \rho_1 \rangle \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 \otimes \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 &= -\nabla p_1 - \mathbf{M}_{12} + \mathbf{f}, \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_2 \rangle \langle \mathbf{v}_2 \rangle_2 + \operatorname{div}_{\xi} \langle \rho_2 \rangle \langle \mathbf{v}_2 \rangle_2 \otimes \langle \mathbf{v}_2 \rangle_2 &= \mathbf{M}_{12} - \mathbf{f},\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}\langle \rho_1 \rangle &= \langle \rho_{11} \rangle + \langle \rho_{12} \rangle, \quad \langle \rho_2 \rangle = \langle \rho_{21} \rangle + \langle \rho_{22}^0 \rangle, \\ p_{12} &= \langle \rho_{12} \rangle R_2 \langle T_1 \rangle_1, \quad p_1 = p_{11} + p_{12}, \\ \mathbf{M}_{12} &= K_{12} \left(\langle \mathbf{v}_2 \rangle_2 + \frac{K_{12}}{\langle \rho_{11} \rangle_1} \left(\frac{R}{3m_2} \right)^2 \nabla m_2 \right), \\ \mathbf{f} &= -\frac{p_1}{m_1} \nabla m_2 + \frac{m_2}{4/3\pi R^3} 6\pi f_D R \langle \mu \rangle_1 (\langle \mathbf{v}_2 \rangle_2 - \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1);\end{aligned}$$

– законы сохранения энергии

$$\begin{aligned}\frac{\partial U_1}{\partial t} + \operatorname{div}_{\xi} ((U_1 + p_1) \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 - \langle \bar{q} \rangle) &= -R_{12} + Q_{12} + A_{12}, \\ \frac{\partial U_2}{\partial t} + \operatorname{div}_{\xi} U_2 \langle \mathbf{v}_2 \rangle_2 &= R_{12} - Q_{12} - A_{12},\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}U_1 &= \left(\langle \rho_{11} \rangle C_V^{(1)} + \langle \rho_{12} \rangle C_V^{(2)} \right) \langle T_1 \rangle_1 + \langle \rho_1 \rangle \frac{\langle \mathbf{v}_1 \rangle_1^2}{2}, \\ U_2 &= \left(\langle \rho_{21} \rangle C_V^{(1)} + \langle \rho_{22}^0 \rangle C_s \right) \langle T_2 \rangle_2 + \langle \rho_2 \rangle \frac{\langle \mathbf{v}_2 \rangle_2^2}{2}, \\ R_{12} &= K_{12} \left(C_V^{(1)} \langle T_2 \rangle_2 + \frac{1}{2} \left(\langle \mathbf{v}_2 \rangle_2 + \frac{K_{12}}{\langle \rho_{11} \rangle_1} \left(\frac{R}{3m_2} \right)^2 \nabla m_2 \right)^2 \right),\end{aligned}$$

$$Q_{12} = \frac{3\alpha}{R} m_2 (\langle T_2 \rangle_2 - \langle T_1 \rangle_1), \quad A_{12} = \mathbf{f} \cdot \left(\langle \mathbf{v}_2 \rangle_2 + \frac{K_{12}}{\langle \rho_{11} \rangle_1} \left(\frac{R}{3m_2} \right)^2 \nabla m_2 \right),$$

$C_V^{(1)}$, $C_V^{(2)}$ – коэффициенты теплоемкости при постоянном объеме для гелия и метана; C_s – коэффициент теплоемкости оболочки микросферы; α – коэффициент теплопередачи, зависящий от концентрации компонентов смеси в $\omega_1(t, \xi)$.

Полученные уравнения дополним уравнениями для связи объемных концентраций

$$m_1 + m_2 = 1,$$

$$m_{21} = (1 - \beta^3)m_2, \quad m_{22} = \beta^3 m_2,$$

а также для связи между объемной концентрацией и осредненной плотностью твердой фазы

$$\langle \rho_{22}^0 \rangle = \rho_{22}^0 (1 - \beta^3) m_2,$$

где ρ_{22}^0 – плотность твердой стенки микросферы.

3.1.6 Одномерный нестационарный случай.

Переобозначая переменные и записывая вместо ξ переменную x , рассмотрим приведенную систему законов сохранения в одномерном нестационарном изотермическом случае ($T_1 = T_2 = T = \text{const}$):

$$\frac{d_1 \rho_{11}}{dt} + \rho_{11} \frac{\partial v_1}{\partial x} = -\frac{3m_2}{R} K, \quad \frac{d_1 \rho_{12}}{dt} + \rho_{12} \frac{\partial v_1}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{d_2 \rho_{21}}{dt} + \rho_{21} \frac{\partial v_2}{\partial x} = \frac{3m_2}{R} K, \quad \frac{d_2 m_2}{dt} + m_2 \frac{\partial v_2}{\partial x} = 0,$$

$$\rho_1 \frac{d_1 v_1}{dt} + \frac{\partial p_1}{\partial x} + \left(\frac{p_1}{m_1} + \frac{K^2 m_1}{\rho_{11}} \right) \frac{\partial m_2}{\partial x} = \frac{3m_2}{R} K (v_1 - v_2) + \frac{m_2}{V^+} \mathbf{f}_S,$$

$$\rho_2 \frac{d_2 v_2}{dt} - \left(\frac{p_1}{m_1} + \frac{K^2 m_1}{\rho_{11}} \right) \frac{\partial m_2}{\partial x} = -\frac{m_2}{V^+} \mathbf{f}_S,$$

здесь

$$K = \frac{C_m \beta}{d} \left(\frac{\rho_{11}}{m_1} - \frac{\rho_{21}}{\beta^3 m_2} \right) R_1 T_1,$$

$$\rho_1 = \rho_{11} + \rho_{12}, \quad \rho_2 = \rho_{21} + \rho_{22},$$

$$p_{11} = \rho_{11}R_1T_1, \quad p_{12} = \rho_{12}R_2T_1,$$

$$p_1 = p_{11} + p_{12},$$

$$\mathbf{f}_S = 6\pi R f_D \mu(v_2 - v_1).$$

Дополнительно в уравнениях используются объемные доли фаз $m_1 = m_1(t, x)$, $m_2 = m_2(t, x)$, для которых справедливы соотношения

$$m_1 + m_2 = 1,$$

$$\rho_{22} = \rho_{22}^0(1 - \beta^3)m_2.$$

Для функции $\mathbf{u} = \mathbf{u}(t, x)$ система законов сохранения в векторной форме запишется в виде системы квазилинейных уравнений

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + A(\mathbf{u}) \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x} = \mathbf{f}, \quad (3.58)$$

где

$$\mathbf{u} = \{\rho_{11}, \rho_{12}, \rho_{21}, m_2, v_1, v_2\}^t,$$

$$A = \begin{pmatrix} v_1 & 0 & 0 & 0 & \rho_{11} & 0 \\ 0 & v_1 & 0 & 0 & \rho_{12} & 0 \\ 0 & 0 & v_2 & 0 & 0 & \rho_{21} \\ 0 & 0 & 0 & v_2 & 0 & m_2 \\ \frac{R_1 T}{\rho_1} & \frac{R_2 T}{\rho_1} & 0 & \frac{1}{\rho_1} \left(\frac{p_1}{m_1} + \frac{K^2 m_1}{\rho_{11}} \right) & v_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\rho_2} \left(\frac{p_1}{m_1} + \frac{K^2 m_1}{\rho_{11}} \right) & 0 & v_2 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{f} = \begin{pmatrix} -\frac{3m_2}{R} K \\ 0 \\ \frac{3m_2}{R} K \\ 0 \\ \frac{3m_2}{R} \frac{K}{\rho_1} (v_1 - v_2) + \frac{m_2}{4/3\pi R^3 \rho_1} \mathbf{f}_S \\ -\frac{m_2}{4/3\pi R^3 \rho_2} \mathbf{f}_S \end{pmatrix}.$$

Тип системы уравнений зависит от собственных значений матрицы A . В данном случае имеется четыре действительных собственных значения $v_1, v_2, v_1 \pm \sqrt{\frac{p_1}{\rho_1}}$ и два комплексно сопряженных $v_2 \pm i \sqrt{\frac{m_2}{\rho_2} \left(\frac{p_1}{m_1} + \frac{K^2 m_1}{\rho_{11}} \right)}$. Отсюда следует, что система квазилинейных уравнений (3.58) является системой составного типа.

3.2 Математическая модель течения парогелиевой смеси газов в покоящемся слое адсорбента на основе микросфер с учётом поглощения гелия и адсорбции паров воды

3.2.1 Композитный сорбент

Композитный сорбент для выделения гелия и осушки газовой смеси был создан в коллаборации с ЦНХТ ИК СО РАН, г. Омск. В качестве проникаемого для гелия компонента композитного сорбента используются синтетические стеклянные микросферы, а связующим материалом служит гидроксид алюминия - псевдобемит. Синтез композитных сорбентов осуществляется методом формовки гидроксида алюминия с микросферами с использованием экструдера. Формованные образцы сначала проявляются на воздухе, затем сушатся и далее прокаливаются при более высокой температуре. При такой обработке гидроксид алюминия переходит в гамма оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), иначе называемый активным оксидом алюминия, с развитой пористостью и большой удельной поверхностью, который находит широкое применение в качестве сорбента для осушки различных газовых и жидких сред [103]. Содержание микросфер в композитном сорбенте составляет 15 % по массе, так как при такой массовой доле проникаемого компонента достигается оптимальное соотношение текстурных и прочностных характеристик сорбента. Гранулирование микросфер в цилиндрические гранулы из псевдобемита позволяет решить сразу несколько задач: во-первых добиться оптимального размера гранул для засыпки в промышленный адсорбер, во-вторых, позволяет реализовать одновременно с удержанием гелия удаление паров воды из газовой смеси [111].

Динамика смеси газов через такой сорбент связана с прохождением газа между гранулами, а также диффузии внутрь гранул, адсорбции паров воды на влагопоглотителе и диффузии гелия внутрь микросфер рис. 3.2. Такого рода течения можно описывать моделями с двойной пористостью, как например [120; 121], в которой имеется фильтрация газа сквозь гранулы в свободном объёме адсорбера 1 и свободном объёме гранулы 2 (рис. 3.2). Однако пористая структура композитного сорбента состоит в основном из мезопор с характерными размерами каналов

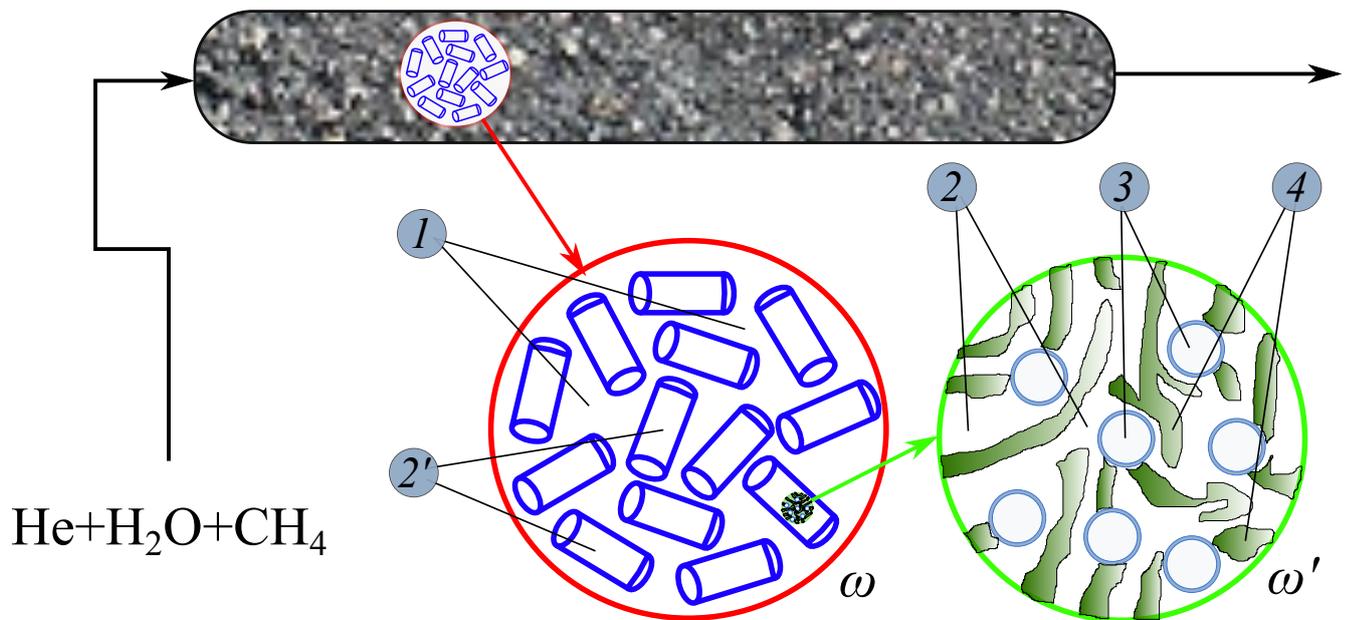


Рисунок 3.2 — Структурные уровни при описании динамики смеси газов через адсорбер с композитным сорбентом: 1 – свободный объем адсорбера; 2' – объём, занятый цилиндрическими гранулами; 2 – свободное пространство внутри гранулы; 3 – объём, занятый микросферами в грануле; 4 – объём, занятый пористой матрицей в грануле.

до 200 нм [111], что обуславливает использование механизма Кнудсеновской диффузии для описания течения газа внутри гранулы.

3.2.2 Основные механизмы массопереноса в адсорбере

Рассмотрим течение газовой смеси, состоящей из гелия, паров воды и метана (или любого другого газа, не взаимодействующего с сорбентом) через слой покоящихся гранул, распределенных равномерно в исследуемой области. Для описания такой среды воспользуемся методом взаимопроникающих континуумов, использующих осреднение по объему [39; 41; 53]. По аналогии с [122] будут осредняться по объему законы сохранения массы в исследуемых областях (рис. 3.2)

Будем рассматривать изотермическую модель, не учитывающую термические эффекты адсорбции, и влияние температуры на процесс диффузии, проницаемость микросфер и характер течения внутри адсорбера. Чтобы учесть все указанные явления, необходимо добавить к модели закон сохранения энергии и законы влияния температуры на указанные процессы, что будет сделано в дальнейшем.

Следуя работам [39; 53] определим «достаточно большой» макрообъем ω в окрестности произвольно выбранной точки ξ внутри адсорбера (рис. 3.2). Пусть ω_1 – свободный объем адсорбера, ω'_2 – объем цилиндрических гранул, s_{12} – поверхность цилиндрических гранул сорбента внутри ω . Введём объёмные концентрации m_1 , m_2 и удельную поверхность α_{12} в заданной точке по формулам

$$m_1 = \omega_1/\omega, \quad m_2 = \omega'_2/\omega, \quad \alpha_{12} = s_{12}/\omega. \quad (3.59)$$

Из геометрических соображений нетрудно установить следующие соотношения между величинами

$$m_2 = 1 - m_1 = kV_p/\omega, \quad \alpha_{12} = kS_p/\omega, \quad (3.60)$$

$$V_p = \pi d_p^2 L_p/4, \quad S_p = \pi d_p(d_p/2 + L),$$

где V_p , S_p – объем и площадь поверхности цилиндрической гранулы длины L_p и диаметра d_p ; k – число цилиндрических гранул в ω .

В дальнейшем параметры m_1 , k , α_{12} , L , d считаются постоянными, что вполне обосновано в большинстве приложений.

Динамика истинной плотности каждой из компонент газовой смеси в свободном объеме адсорбера описывается уравнением с граничными условиями

$$\frac{\partial \rho_{1i}}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_{1i} \mathbf{v}_1 = 0, \quad (3.61)$$

$$\rho_{1i} \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}|_{\Gamma_{12}} = -D_i \nabla \rho_{2i} \cdot \mathbf{n}|_{\Gamma_{12}} \quad (i = 1, 2, 3),$$

где ρ_{1i} , ρ_{2i} – истинная плотность гелия, паров воды и метана в адсорбере и свободном объеме и гранулах соответственно ($i = 1, 2, 3$); \mathbf{v}_1 – истинная скорость компонент газа в адсорбере; Γ_{12} – межфазная поверхность между гранулами и свободными объемом; \mathbf{n} – вектор внешней единичной нормали к Γ_{12} ; D_i – коэффициент Кнудсеновской диффузии i -ой фазы. Последнее условие в (3.61) выражает тот факт, что поток газа в цилиндрическую частицу равен диффузионному потоку на фазовой границе.

Соотношения для скорости фильтрации может быть записано исходя из условий решаемой задачи. В самом простом случае при очень медленных течениях в коротких адсорберах её можно положить константой. В более сложных ситуациях можно использовать соотношения для фильтрации Дарси, Форхгеймера или их нестационарные аналоги с учётом конвективного переноса.

После осреднения уравнения (см. приложение Б) с граничными условиями (3.61) по пространству получим

$$\frac{\partial \langle \rho_{1i} \rangle^1}{\partial t} + \operatorname{div}_{\xi} \langle \rho_{1i} \mathbf{v}_1 \rangle^1 = -\alpha_{12} \langle \rho_{1i} \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n} \rangle_{s_{12}} \quad (i = 1, 2, 3). \quad (3.62)$$

Пренебрегая пульсациями ρ_{1i} и \mathbf{v}_1 внутри ω_1 , получим

$$\langle \rho_{1i} \mathbf{v}_1 \rangle^1 \approx \langle \rho_{1i} \rangle^1 \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1, \quad (3.63)$$

а правую часть в (3.62) можно оценить, используя граничное условие из (3.61), как

$$\alpha_{12} \langle \rho_{1i} \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n} \rangle_{s_{12}} \approx -k/\omega \int_{S_g} D_i \nabla \rho_{2i} \cdot \mathbf{n} dS, \quad (3.64)$$

где S_g – поверхность некоторой гранулы, характеризующей состояние всех гранул в окрестности выбранной точки ξ внутри объема ω .

3.2.3 Основные механизмы массопереноса газов в гранулах

Рассмотрим диффузию газа внутри цилиндрической частицы с учётом его массообмена с внешней средой адсорбера и взаимодействия с внутренней структурой гранулы (для гелия это поглощение микросферами, для паров воды – адсорбция на поверхности пористой матрицы, для метана – отсутствие взаимодействия).

Диффузия истинной плотности газов в грануле в объёме 2 (рис. 3.2) описывается следующими уравнениями

$$\frac{\partial \rho_{2i}}{\partial t} = D_i \Delta \rho_{2i} \quad (i = 1, 2, 3). \quad (3.65)$$

Проанализируем граничные условия для гелия, паров воды и метана.

Для гелия граничные условия имеют вид

$$\rho_{21}|_{\Gamma_{12}} = \rho_{11}|_{\Gamma_{12}}, \quad -D_1 \nabla \rho_{21} \cdot \mathbf{n}|_{\Gamma_{23}} = \frac{C_m \beta}{d} (\langle p_{31} \rangle_3 - \langle p_{21} \rangle_2), \quad -D_1 \nabla \rho_{21} \cdot \mathbf{n}|_{\Gamma_{24}} = 0, \quad (3.66)$$

где Γ_{12} – граница между внутренним свободным объёмом цилиндрической гранулы и внешним свободным объёмом адсорбера; Γ_{23} – поверхность микросфер

внутри гранулы; Γ_{24} – поверхность пористой матрицы гранулы; C_m – коэффициент проницаемости стенки микросферы; $\beta = r/R$ – коэффициент структуры микросферы; r, R, d – радиус полости, радиус и толщина стенки микросферы; $\langle p_{31} \rangle_3, \langle p_{21} \rangle_2$ – средние значения давления гелия внутри и снаружи микросфер в окрестности заданной точки.

Первое условие выражает то, что истинная плотность гелия на границе цилиндрической гранулы снаружи и внутри совпадают; второе условие – поток массы через поверхность микросфер пропорционален разности средних давлений внутри микросферы и снаружи; третье условие – гелий не адсорбируется на поверхности пористой матрицы.

Гелий, поглощённый микросферами, учитывается следующим образом

$$\frac{\partial}{\partial t}(V_m \rho_{31}) = -\frac{C_m S_m \beta}{d} (\langle p_{31} \rangle_3 - \langle p_{21} \rangle_2), \quad (3.67)$$

где ρ_{31} – истинная плотность гелия в выбранной микросфере; $V_m = 4/3\pi r^3$ – объем полости микросферы; $S_m = 4\pi R^2$ – площадь поверхности микросферы.

Истинные давления гелия в ω_2 и ω_{31} определяются из соотношений

$$p_{21} = \rho_{21} R_1 T, \quad p_{31} = \rho_{31} R_1 T,$$

где T – температура среды; R_1 – газовая постоянная для гелия.

Для паров воды граничные условия имеют вид

$$\rho_{22}|_{\Gamma_{12}} = \rho_{12}|_{\Gamma_{12}}, \quad -D_2 \nabla \rho_{22} \cdot \mathbf{n}|_{\Gamma_{23}} = 0, \quad (3.68)$$

$$-D_2 \nabla \rho_{22} \cdot \mathbf{n}|_{\Gamma_{24}} = \beta_w (\langle \rho_{42} \rangle_{s_{24}} - a(\langle \rho_{22} \rangle_2, T)),$$

где β_w – скорость установления равновесия между адсорбированными и не адсорбированными парами воды; $\langle \rho_{22} \rangle_2$ – плотность паров воды в окрестности точки; $a = a(\rho, T)$ – изотерма адсорбции; T – температура среды.

Первое условие выражает, то что истинная плотность паров воды на границе цилиндрической гранулы снаружи и внутри совпадают; второе условие – пары воды не проникают в микросферы; третье условие определяют закон адсорбции воды на пористой матрице адсорбента.

Масса адсорбированных паров воды на поверхности сорбента s_{24} внутри ω' учитывается в виде

$$\frac{\partial \rho_{42}}{\partial t} = -\beta_w (\langle \rho_{42} \rangle_{s_{24}} - a(\langle \rho_{22} \rangle_2, T)).$$

Для метана граничные условия имеют вид

$$\rho_{22}|_{\Gamma_{12}} = \rho_{12}|_{\Gamma_{12}}, \quad -D_3 \nabla \rho_{22} \cdot \mathbf{n}|_{\Gamma_{23}} = 0, \quad -D_3 \nabla \rho_{22} \cdot \mathbf{n}|_{\Gamma_{24}} = 0, \quad (3.69)$$

Первое условие выражает, то что истинная плотность метана на границе цилиндрической гранулы снаружи и внутри совпадают; второе условие – метан не проникает в микросферы; третье условие – метан не адсорбируется гранулой.

3.2.4 Геометрическая структура и средние параметры композитной частицы

Основные геометрические параметры внутренней структуры композитного сорбента определяются методом осреднения по объёму. Для выделенного объёма ω' в окрестности выбранной точки ξ в пористой среде адсорбента можно записать

$$\omega' = \omega_2 \cup \omega_3 \cup \omega_4, \quad \omega_3 = \omega_{31} \cup \omega_{32},$$

где $\omega_2, \omega_3, \omega_4$ – непересекающиеся части ω , определяющие свободный, занятый микросферами, заполненный твёрдым материалом объёмы; ω_{31}, ω_{32} – непересекающиеся части ω_3 , соответствующие внутренней полости и твёрдой стенке микросфер соответственно.

Локальные объёмные концентрации фаз и удельные межфазные поверхности определяются из соотношений

$$l_2 = \omega_2/\omega', \quad l_3 = \omega_3/\omega', \quad l_{31} = \omega_{31}/\omega', \quad l_{32} = \omega_{32}/\omega', \quad l_4 = \omega_4/\omega', \quad (3.70)$$

$$\alpha_{23} = s_{23}/\omega', \quad \alpha_{24} = s_{24}/\omega', \quad (3.71)$$

где s_{23}, s_{24} – границы фаз между свободным объёмом и микросферами и свободным объёмом и пористой матрицей, лежащие внутри ω' .

В предположении, что все микросферы одинаковые и равномерно распределены внутри гранул из геометрических соображений следует, что $l_3, l_{31}, l_{32}, \alpha_{23}$ постоянны и

$$l_3 = l_{31} + l_{32}, \quad l_{31} = \beta^3 l_3, \quad l_{32} = (1 - \beta^3) l_3, \quad (3.72)$$

$$\alpha_{23} = \frac{3}{R} l_3, \quad (3.73)$$

где R, r – радиус микросферы и её полости; $\beta = r/R$ – коэффициент структуры микросферы.

Считая пористую структуру сорбента распределённой равномерно, полагаем, что параметры l_4, α_{24} , а тогда и l_2 , являются постоянными величинами, что также обосновано в большом количестве приложений.

3.2.5 Массоперенос в грануле в терминах осредненных переменных

После осреднения уравнения диффузии (3.65) в бесконечной среде, состоящей из микросфер и пористой матрицы [122], получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \rho_{2i} \rangle^2}{\partial t} &= D_i \Delta_\xi \langle \rho_{2i} \rangle^2 + D_i \operatorname{div}_\xi [\alpha_{23} \langle \rho_{2i} \mathbf{n} \rangle_{s_{23}} + \alpha_{24} \langle \rho_{2i} \mathbf{n} \rangle_{s_{24}}] + \\ &+ \alpha_{23} D_i \langle \nabla_x \rho_{2i} \cdot \mathbf{n} \rangle_{s_{23}} + \alpha_{24} D_i \langle \nabla_x \rho_{2i} \cdot \mathbf{n} \rangle_{s_{24}} \end{aligned} \quad (3.74)$$

$(i = 1, 2, 3).$

Показано [122], что выражения под оператором дивергенция во втором слагаемом в правой части (3.74) при разложении в ряд внутри ω' в первом приближении равен

$$\alpha_{23} \langle \rho_{2i} \mathbf{n} \rangle_{s_{23}} + \alpha_{24} \langle \rho_{2i} \mathbf{n} \rangle_{s_{24}} \approx - \langle \rho_{2i} \rangle_2 \nabla l_2. \quad (3.75)$$

Эти слагаемые описывают внутреннюю структуру распределения фаз внутри ω' . Учитывая постоянство объёмной концентрации l_2 , ими можно пренебречь.

Четвёртое и пятое слагаемые в (3.74) определяются из условий массообмена между фазами (3.66), (3.68) и (3.69).

3.2.6 Математическая модель

Рассмотрим течение смеси гелия, метана и паров воды через пористую среду созданную композитным сорбентом в некоторой области пространства Ω (адсорбер). Математическая модель с учётом сделанных выкладок будет записываться с использованием осредненных переменных. Для того чтобы не

загромождать выкладки, введём следующие замены:

$$\langle \rho_{1i} \rangle^1 \rightarrow \rho_{1i}, \quad \langle \rho_{2i} \rangle^2 \rightarrow \rho_{2i}, \quad \langle \rho_{3i} \rangle^3 \rightarrow \rho_{3i}, \quad \langle \rho_{42} \rangle_{s_{42}} \rightarrow \rho_{42}, \quad \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 \rightarrow \mathbf{v}_1.$$

Параметры ρ_{1i} , \mathbf{v}_1 являются функциями от (t, \mathbf{x}) , где $\mathbf{x} \in \Omega$, а $t > 0$ – время. В каждой точке пространства внутри макрообъёма задаётся массообмен между свободным объёмом адсорбера и адсорбентом. Таким образом параметры ρ_{2i} ($i = 1, 2, 3$), ρ_{3i} , ρ_{42} являются функциями от (t, \mathbf{x}, ξ) , где $\mathbf{x} \in \Omega$, а $\xi \in G$, где G – геометрическое место точек, ограниченное цилиндром S_g длины L_p и диаметром d_p .

Динамика смеси газов в адсорбере Ω имеет вид

$$\frac{\partial \rho_{1i}}{\partial t} + \operatorname{div}_{\mathbf{x}} \rho_{1i} \mathbf{v}_1 = K_{1i}, \quad K_{1i} = -D_i \frac{m_2}{V_p} \int_{S_g} \nabla_{\xi} \rho_{2i} \cdot \mathbf{n} ds \quad (i = 1, 2, 3). \quad (3.76)$$

Динамика гелия внутри композитного сорбента в области G задаётся следующими соотношениями

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} &= D_1 \Delta_{\xi} \rho_{21} + \frac{3l_3 C_m \beta}{Rd} \left(\frac{\rho_{31}}{l_{31}} - \frac{\rho_{21}}{l_2} \right), \\ \frac{\partial \rho_{31}}{\partial t} &= -\frac{3l_3 C_m \beta}{Rd} \left(\frac{\rho_{31}}{l_{31}} - \frac{\rho_{21}}{l_2} \right), \end{aligned} \quad (3.77)$$

при этом

$$\rho_{21}|_{S_g} = \rho_{11} l_2 / m_1.$$

Динамика паров воды внутри композитного сорбента в области G задаётся следующими соотношениями

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} &= D_2 \Delta_{\xi} \rho_{22} + \alpha_{24} \beta_w (\rho_{42} - a(\rho_{22}/l_2, T)), \\ \frac{\partial \rho_{42}}{\partial t} &= -\beta_w (\rho_{42} - a(\rho_{22}/l_2, T)), \end{aligned} \quad (3.78)$$

при этом

$$\rho_{22}|_{S_g} = \rho_{12} l_2 / m_1.$$

Динамика метана внутри композитного сорбента в области G задаётся следующими соотношениями

$$\frac{\partial \rho_{23}}{\partial t} = D_3 \Delta_{\xi} \rho_{23}, \quad (3.79)$$

при этом

$$\rho_{23}|_{S_g} = \rho_{13} l_2 / m_1.$$

3.2.7 Закон сохранения импульса

Для определения скорости течения газовой смеси через слой цилиндрических гранул из композитного сорбента необходимо решить задачу о сопротивлении течению. Рассчитать все трехмерные комбинации расположения цилиндрических частиц в пространстве с учетом поглощения ими газа не представляется возможным, поэтому предлагается использовать модель фильтрации Форхгеймера [43]

$$\nabla p = -\frac{\mu}{k}\mathbf{w} - \beta \frac{\rho}{\sqrt{k}}|\mathbf{w}|\mathbf{w} \quad (3.80)$$

с учетом нестационарности и конвективного переноса, обусловленных характером рассматриваемого течения. В (3.80) p – давление; μ – вязкость; k , β – первый и второй коэффициенты проницаемости; ρ – плотность; \mathbf{w} – скорость фильтрации, которая связана со скоростью течения выражением

$$\mathbf{w} = (S_{\text{пр}}/S)\mathbf{v} = \alpha_{\text{пр}}\mathbf{v}, \quad (3.81)$$

S – площадь выбранного элементарного сечения в газе; $S_{\text{пр}}$ – площадь просвета внутри площади S ; $\alpha_{\text{пр}}$ – размер просвета, полагаемый постоянным; \mathbf{v} – скорость течения среды. Оценка коэффициентов фильтрации в законе Форхгеймера для композитного сорбента получена в работе [123].

Осредненный по объему закон сохранения импульса для газовой фазы вне сорбента имеет вид [122]

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_1 \mathbf{v}_1 \rangle^1 + \text{div}_{\xi} \langle \rho_1 \mathbf{v}_1 \otimes \mathbf{v}_1 - \sigma \rangle^1 = -\frac{s_{12}}{\omega} \langle (\rho_1 \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n}) \mathbf{v}_1 \rangle_{s_{12}} + \frac{s_{12}}{\omega} \langle \mathbf{n} \cdot \sigma \rangle_{s_{12}}, \quad (3.82)$$

где ρ_1 – плотность смеси; \mathbf{v}_1 – скорость течения смеси; σ – тензор напряжения в газовой смеси; ω – объем осреднения; s_{12} – площадь межфазной поверхности между газовой смесью и сорбентом; \mathbf{n} – внешняя единичная нормаль к межфазной границе s_{12} . Используемый математический аппарат, используемый для осреднений описан в приложении Б.

Пренебрегая малыми пульсациями параметров среды внутри объема ω , члены в левой части (3.82) можно оценить следующим образом [122]:

$$\langle \rho_1 \mathbf{v}_1 \rangle^1 \approx \langle \rho_1 \rangle^1 \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1, \quad \langle \rho_1 \mathbf{v}_1 \otimes \mathbf{v}_1 \rangle^1 \approx \langle \rho_1 \rangle^1 \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 \otimes \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1. \quad (3.83)$$

Для смеси идеальных газов гелия, паров воды и третьего газа (метана, воздуха) выражение для тензора напряжений имеет вид

$$\sigma = -p_1 I = -(p_{11} + p_{12} + p_{13}) I; \quad (3.84)$$

$$p_{1i} = \rho_{1i} R_i T \quad (i = 1, 2, 3), \quad (3.85)$$

где p_1 , p_{1i} , ρ_{1i} – полное, парциальное давление и плотность гелия, паров воды и третьего газа (метана, воздуха) в газовой фазе; R_i – газовые постоянные для гелия, паров воды, третьего газа (метана, воздуха) ($i = 1, 2, 3$); I – единичный тензор.

Дивергенцию тензора напряжения в (3.82) можно записать следующим образом:

$$\operatorname{div}_\xi \langle \sigma \rangle^1 = -\nabla_\xi \langle p_1 \rangle^1. \quad (3.86)$$

Слагаемое $s_{12}/\omega \langle \mathbf{n} \cdot \sigma \rangle_{s_{12}}$ представляет собой суммарную силу \mathbf{f}_1 , действующую на частицы композитного сорбента и обусловленную трением газа о его поверхность внутри ω . Эта сила в законе Форхгеймера описывается линейным и квадратичным членами в формуле (3.80) и уравнивает градиент давления. Поскольку в уравнение (3.82) согласно (3.86) входит градиент осредненного давления по ω , необходимо правую часть умножить на объемную концентрацию свободного пространства в адсорбере $m_1 = \omega_1/\omega$. Таким образом, получаем

$$\mathbf{f}_1 = \frac{s_{12}}{\omega} \langle \mathbf{n} \cdot \sigma \rangle_{s_{12}} \approx -\frac{\mu}{k} \alpha_{\text{пр}} m_1 \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 - \beta \alpha_{\text{пр}}^2 \frac{\langle \rho_1 \rangle^1}{\sqrt{k}} |\langle \mathbf{v}_1 \rangle_1| \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1. \quad (3.87)$$

Первое слагаемое в правой части (3.82), представляющее собой импульс газовой фазы в объеме ω , приобретенный или потерянный за счет диффузии газов метана, гелия и паров воды из (внутри) частиц композитного сорбента и может быть аппроксимировано следующим образом:

$$-\frac{s_{12}}{\omega} \langle (\rho_1 \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n}) \mathbf{v}_1 \rangle_{s_{12}} \approx K_1 \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 \quad (3.88)$$

(K_1 – суммарный массовый поток газов в(из) частицы сорбента).

В итоге закон сохранения импульса для газовой фазы принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_1 \rangle^1 \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 + \operatorname{div}_\xi \langle \rho_1 \rangle^1 \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 \otimes \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 = -\nabla_\xi \langle p_1 \rangle^1 + \mathbf{f}_1 + K_1 \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1. \quad (3.89)$$

Исключая из (3.89) законы сохранения массы, полученные в разделе 3.1, находим

$$\langle \rho_1 \rangle^1 \left(\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 + (\langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 \cdot \nabla_\xi) \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 \right) = -\nabla_\xi \langle p_1 \rangle^1 + \mathbf{f}_1. \quad (3.90)$$

3.2.8 Закон сохранения энергии

Закон сохранения энергии позволяет оценить изменение температуры системы и ее влияние на происходящие процессы. Один из процессов, в результате которого в системе выделяется дополнительная энергия, связан с процессом адсорбции и десорбции паров воды на сорбенте. Исследованию тепловых эффектов при адсорбции паров воды активным оксидом алюминия посвящено большое количество работ (см., например, [124—129]). Однако оценка влияния теплового эффекта при адсорбции паров воды для композитного сорбента показывает, что в режиме постоянной фильтрации и конвективного уноса энергии изменение температуры незначительно: в статическом режиме температура одной гранулы увеличивается на 1 °С при осушке смеси содержащей столько же воды, сколько ее содержится в воздухе при температуре 35 °С и влажности 100 %. В дальнейшем тепловой эффект адсорбции не учитывается.

Рассматривается однотемпературная модель, предполагающая, что температуры газовой и твердой фаз совпадают и изменяются лишь за счет ускорения (замедления) течения газов или их сжатия (расширения). Эффектами теплопроводности также пренебрегается.

Осредненный закон сохранения энергии для газовой фазы в объеме ω_1 без учета теплопроводности имеет вид [122]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^3 \langle \rho_{1i} E_{1i} \rangle^1 + \operatorname{div}_{\xi} \left\langle \sum_{i=1}^3 \rho_{1i} E_{1i} \mathbf{v}_1 - \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}_1 \right\rangle^1 = \\ = \frac{s_{12}}{\omega} \left\langle \sum_{i=1}^3 \rho_{1i} E_{1i} \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n} \right\rangle_{s_{12}} - \frac{s_{12}}{\omega} \langle (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n} \rangle_{s_{12}}, \quad (3.91) \\ E_{1i} = C_V^i T + \mathbf{v}_1^2 / 2 \quad (i = 1, 2, 3), \end{aligned}$$

где E_{1i} – полная энергия гелия, паров воды и третьего газа; C_V^i – удельная теплопроводность при постоянном объеме гелия, паров воды и третьего газа; T – температура.

По сути, осредненные уравнения законов сохранения энергии для остальных фаз имеют такой же вид. Для построения уравнения, описывающего смесь в целом, необходимо сложить уравнения энергии, соответствующие всем фазам, при этом необходимо учесть мощность силы \mathbf{f}_1 взаимодействия газа и покоящихся гранул, совершающей работу по перемещению газа со скоростью \mathbf{v}_1 .

Выражение $s_{12}/\omega \left\langle \sum_{i=1}^3 \rho_{1i} E_{1i} \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n} \right\rangle_{s_{12}}$ определяет потерю полной энергии газовой фазы вследствие массового потока газа внутрь частицы. Поскольку рассматривается однопериодическая модель, внутренние энергии газа в частицах адсорбента и в газовой фазе внутри объема ω одинаковы и при сложении сокращаются. Будем полагать, что газ, попадающий из газовой фазы в частицу и наоборот, покоится на границе фаз и ускоряется вследствие механизмов взаимодействия с соседними частицами (в газовой фазе) и кнудсеновской диффузии (внутри гранулы адсорбента). Таким образом, поток кинетической энергии равен 0.

Мощность силы \mathbf{f}_1 взаимодействия газа и гранул, равная

$$-s_{12}/\omega \langle (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n} \rangle_{s_{12}},$$

является средней по объему мощностью силы реакции опоры. Эта сила направлена противоположно потоку и вынуждает гранулы покоиться. Такой же вывод сделан в работе [49] на основании инвариантности модели многофазных сред относительно преобразования Галилея.

С учетом сделанных предположений суммарное осредненное уравнение закона сохранения энергии имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{i=1}^3 \langle \rho_{1i} E_{1i} \rangle^1 + U_p \right) + \operatorname{div}_{\boldsymbol{\xi}} \left\langle \sum_{i=1}^3 \rho_{1i} E_{1i} \mathbf{v}_1 - \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}_1 \right\rangle^1 = -\frac{s_{12}}{\omega} \langle (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n} \rangle_{s_{12}}, \quad (3.92)$$

$$U_p = U_{22} + U_{231} + U_{42} + U_{232} + U_{24}, \quad \rho_1 = \sum_{i=1}^3 \rho_{1i},$$

где U_p – суммарная полная энергия газовых фаз, содержащихся внутри цилиндрических частиц в объеме ω , отнесенная к этому объему; $U_{22}, U_{231}, U_{42}, U_{232}, U_{24}$ – внутренние энергии газовой фазы, гелия внутри микросфер, адсорбированных паров воды, твердой оболочки микросфер (стеклофазы), связующего вещества соответственно ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), отнесенные к объему ω .

В соответствии с [130] внутри ω для произвольной точки адсорбера \mathbf{x} имеется n_g цилиндрических частиц адсорбента, внутри которых газ распределен неравномерно, и характеризуется параметрами $\rho_{2i}(t, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})$ ($i = 1, 2, 3$), $\rho_{31}(t, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})$, $\rho_{42}(t, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})$ ($\boldsymbol{\xi} \in V_p$; V_p – множество точек, характеризующее геометрию частицы адсорбента). В силу симметричных условий заполнения достаточно принять

$$V_p = \{ \boldsymbol{\xi} = (z, r) \in \mathbb{R}^2 : 0 \leq z \leq L_p, 0 \leq r \leq R_p \},$$

где L_p, R_p – длина и радиус частицы адсорбента. При этом объем V_p равен объему цилиндрической частицы, т.е. $\pi R_p^2 L_p$.

Для расчета U_p необходимо знать удельную массу каждой фазы $M_{2i}, M_{31}, M_{42}, M_{32}, M_4$ относительно ω , а следовательно, интегрировать по V_p . Таким образом, имеем

$$M_{2i} = \frac{n_g}{\omega} \int_{V_p} \rho_{2i} dV(\xi) = \frac{m_2}{V_p} \int_{V_p} \rho_{2i} dV(\xi) \quad (i = 1, 2, 3), \quad (3.93)$$

$$M_{31} = \frac{m_2}{V_p} \int_{V_p} \rho_{31} dV(\xi), \quad M_{42} = \alpha_{24} \frac{m_2}{V_p} \int_{V_p} \rho_{42} dV(\xi), \quad (3.94)$$

$$M_{32} = \frac{n_g}{\omega} \rho_{30} l_{32} V_p = \rho_{30} l_{32} m_2, \quad M_4 = \frac{n_g}{\omega} \rho_{40} l_4 V_p = \rho_{40} l_4 m_2, \quad (3.95)$$

где ρ_{30}, ρ_{40} – плотность материала стенки микросферы (стеклофаза) и связующего ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) соответственно; α_{24} – удельная площадь поверхности, на которой происходит процесс адсорбции; $m_2 = \omega'_2/\omega$ – объемная концентрация цилиндрических частиц адсорбента в адсорбере; l_{32}, l_4 – объемные концентрации стенок микросфер (без полостей) и матрицы связующего в адсорбенте; $dV(\xi) = 2\pi r dr dz$ – объем элементарного параллелепипеда в цилиндрической системе координат в окрестности точки $\xi = (z, r)$ внутри V_p . Из формул (3.95) следует, что в рамках предположений о равномерном распределении адсорбента по колонке и одинаковой пористости внутри него величины M_{32} и M_4 являются константами.

Поскольку рассматривается однотемпературная модель, в рамках которой температура внутри объема ω для различных фаз не различается, а теплопроводность отсутствует, то внутренние энергии находятся из следующих выражений:

$$U_{22} = \sum_{i=1}^3 M_{2i} C_V^i \langle T \rangle_1, \quad U_{231} = M_{31} C_V^1 \langle T \rangle_1, \quad U_{42} = M_{42} C_V^2 \langle T \rangle_1; \quad (3.96)$$

$$U_{32} = \rho_{30} l_{32} m_2 C_{3S} \langle T \rangle_1, \quad U_{24} = \rho_{40} l_4 m_2 C_{4S} \langle T \rangle_1 \quad (3.97)$$

(C_{3S}, C_{4S} – удельные теплоемкости материала микросферы (стеклофаза) и связующего ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)).

Пренебрегая малыми пульсациями параметров внутри ω , первое слагаемое в (3.92) представим в виде

$$\langle \rho_{1i} E_{1i} \rangle^1 \approx \langle \rho_{1i} \rangle^1 \left(C_V^i \langle T \rangle_1 + \frac{\langle \mathbf{v}_1 \rangle_1^2}{2} \right). \quad (3.98)$$

Выражение внутри оператора div_ξ в (3.92) упрощается следующим образом

$$\left\langle \sum_{i=1}^3 \rho_{1i} E_{1i} \mathbf{v}_1 - \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}_1 \right\rangle^1 \approx \left[\sum_{i=1}^3 \langle \rho_{1i} \rangle^1 \left(C_V^i \langle T \rangle_1 + \frac{\langle \mathbf{v}_1 \rangle_1^2}{2} \right) + \langle p_1 \rangle^1 \right] \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1. \quad (3.99)$$

Используя (3.84), (3.85) и пренебрегая пульсациями параметров в объеме ω , получаем

$$\langle p_1 \rangle^1 = \sum_{i=1}^3 \langle \rho_{1i} R_i T \rangle^1 \approx \sum_{i=1}^3 \langle \rho_{1i} \rangle^1 R_i \langle T \rangle_1. \quad (3.100)$$

Мощность силы сопротивления \mathbf{f}_1 можно оценить следующим образом:

$$- \frac{s_{12}}{\omega} \langle (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n} \rangle_{s_{12}} \approx \mathbf{f}_1 \cdot \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1. \quad (3.101)$$

С учетом (3.96)–(3.100) закон сохранения энергии принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} (U_1 + U_2 + E_{k1}) + \text{div}_\xi (U_1 + E_{k1} + \langle p_1 \rangle^1) \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 = \mathbf{f}_1 \cdot \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1, \quad (3.102)$$

где

$$U_1 = \sum_{i=1}^3 \langle \rho_{1i} \rangle^1 C_V^i \langle T \rangle_1, \quad E_{k1} = \sum_{i=1}^3 \langle \rho_{1i} \rangle^1 \frac{\langle \mathbf{v}_1 \rangle_1^2}{2}; \quad (3.103)$$

$$U_2 = \left(\sum_{i=1}^3 M_{2i} C_V^i + M_{31} C_V^1 + M_{42} C_V^2 + \rho_{30} l_{32} m_2 C_{3S} + \rho_{40} l_{42} m_2 C_{4S} \right) \langle T \rangle_1, \quad (3.104)$$

U_1, U_2 – удельная внутренняя энергия системы соответствующих фаз; E_{k1} – кинетическая энергия газовой фазы.

Для получения уравнения, описывающего динамику температуры, необходимо из уравнения (3.102) с помощью закона сохранения импульса в виде (3.90), скалярно умноженного на $\langle \mathbf{v}_1 \rangle_1$, исключить кинетическую энергию E_{k1} и с помощью законов сохранения масс, полученных в [130], производные от плотности. В результате получаем уравнение

$$B_V \frac{\partial}{\partial t} \langle T \rangle_1 + B_{1V} (\langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 \cdot \nabla_\xi) \langle T \rangle_1 + \langle p_1 \rangle^1 \text{div}_\xi \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 = -K_1 \frac{\langle \mathbf{v}_1 \rangle_1^2}{2}, \quad (3.105)$$

где

$$B_{1V} = \sum_{i=1}^3 \langle \rho_{1i} \rangle^1 C_V^i, \quad \rho_{2V} = \sum_{i=1}^3 M_{2i} C_V^i + M_{31} C_V^1 + M_{42} C_V^2 + M_{32} C_{3S} + M_4 C_{4s},$$

$$B_V = B_{1V} + \rho_{2V}, \quad (3.106)$$

$$K_1 = \sum_{i=1}^3 K_{1i}, \quad (3.107)$$

K_{1i} – массовые потоки газов в (из) гранулы сорбента [130].

3.2.9 Основные уравнения и их различные формы записи

Для описания процесса течения воздушно-гелиевой смеси по пористому слою из гранулированного сорбента используется математическая модель [130; 131], состоящая из конвективной и диффузионной частей.

Первый блок дифференциальных уравнений описывает изменение параметров среды в адсорбере в рамках модели однотемпературного односкоростного нетеплопроводного приближения с учётом фильтрации Форхгеймера. В консервативной форме имеет вид:

$$\frac{\partial \mathbf{U}(\mathbf{u})}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{W}(\mathbf{u})}{\partial x} = \mathbf{g}(\mathbf{u}) \quad (3.108)$$

$$(0 \leq x \leq L, \quad t \geq 0).$$

Здесь

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} \rho_{11} \\ \rho_{13} \\ v \\ T \end{pmatrix}, \quad \mathbf{U}(\mathbf{u}) = \begin{pmatrix} \rho_{11} \\ \rho_{13} \\ \rho_1 v \\ U_1 + U_2 + E_k \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{W}(\mathbf{u}) = \begin{pmatrix} \rho_{11} v \\ \rho_{13} v \\ \rho_1 v^2 + p_1 \\ (U_1 + E_k + p_1) v \end{pmatrix}, \quad \mathbf{g}(\mathbf{u}) = \begin{pmatrix} K_{11} \\ K_{13} \\ f_1 + K_1 v \\ f_1 v \end{pmatrix},$$

$$\rho_1 = \rho_{11} + \rho_{13}, \quad p_1 = p_{11} + p_{13}, \quad K_1 = K_{11} + K_{13},$$

$$p_{11} = \rho_{11} R_1 T, \quad p_{13} = \rho_{13} R_3 T,$$

$$f_1 = -\alpha_{pr} \mu m_1 v / k - \alpha_{pr}^2 \beta \rho_1 v^2 / \sqrt{k},$$

$$U_1 = (\rho_{11} C_V^1 + \rho_{13} C_V^3) T, \quad E_k = \rho_1 v^2 / 2,$$

$$U_2 = (M_{21}C_V^1 + M_{23}C_V^3 + M_{31}C_V^1 + \rho_{30}l_{32}m_2C_{3S} + \rho_{40}l_4m_2C_{4S}) T,$$

где ρ_{11} , ρ_{13} – плотность гелия и воздуха; v – скорость потока; f_1 – силы сопротивления, выражающая закон фильтрации Форхгеймера; U_1 , E_k – внутренняя и кинетическая энергия газовой смеси; U_2 – удельная внутренняя энергия гранул с газами, в ней содержащимися; p_{11} , p_{13} – давление гелия и воздуха; T – температура; K_{11} , K_{13} – мгновенный поток массы гелия и воздуха из гранул в свободный объем адсорбера; M_{21} , M_{31} , – плотности гелия в свободном объеме гранул и поглощённые микросферами; M_{23} – плотность воздуха в свободном объёме гранул; k , β – коэффициенты проницаемости пористого слоя в модели Форхгеймера; m_1 , m_2 – пористость и объемная концентрация гранул в адсорбере; μ – вязкость смеси газов; α_{pr} – просвет в адсорбере; C_V^1 , C_V^3 – удельные теплоемкости гелия и воздуха при постоянном объеме; ρ_{30} , ρ_{40} – плотность стекла и оксида алюминия, из которых изготовлены гранулы; C_{3S} , C_{4S} – удельные теплоемкости стекла и оксида алюминия; l_{32} , l_4 – объемные концентрации стекла и оксида алюминия в грануле; R_1 , R_3 – индивидуальные газовые постоянные гелия и воздуха; L – длина адсорбера. В конвективной части модели все переменные параметры являются функциями от времени и точки пространства (t, \mathbf{x}) .

Для определения членов, связанных с переносом массы воздуха и гелия из/в гранулы, необходимо в каждой точке пространства решить задачу о диффузионном массопереносе в «выделенной» цилиндрической частице. Таким образом, в каждый момент времени и точке пространства решается сопряжённая задача, которая описывает изменение плотностей воздуха и гелия, задаваемых параметрами $\rho_{23} = \rho_{23}(t, \mathbf{x}, r, z)$, $\rho_{21} = \rho_{21}(t, \mathbf{x}, r, z)$, $\rho_{31} = \rho_{31}(t, \mathbf{x}, r, z)$. Для воздуха решается уравнение:

$$\frac{\partial \rho_{23}}{\partial t} = D_3 \Delta \rho_{23} \quad (3.109)$$

$$(0 \leq r \leq R_p, 0 \leq z \leq L_p),$$

$$\rho_{23}|_{z=L_p} = \rho_{23}|_{z=0} = \rho_{23}|_{z=R_p} = \rho_{13}l_2/m_1,$$

где $\Delta = \partial_{rr} + (1/r)\partial_r + \partial_{zz}$ – оператор Лапласа, записанный с учётом цилиндрической симметрии; ρ_{23} – плотность воздуха в свободном объёме гранул; D_3 – коэффициент диффузии; l_2 – пористость гранулы; L_p , R_p – длина и радиус гранулы; ρ_{13} – плотность воздуха в свободном объёме адсорбера.

Диффузия гелия в грануле с учётом его поглощения микросферами описывается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} &= D_1 \Delta \rho_{21} + \frac{3l_{31} C_m \gamma}{Rd} \left(\frac{\rho_{31}}{l_{31}} - \frac{\rho_{21}}{l_2} \right) R_1 T, \\ \frac{\partial \rho_{31}}{\partial t} &= -\frac{3l_{31} C_m \gamma}{Rd} \left(\frac{\rho_{31}}{l_{31}} - \frac{\rho_{21}}{l_2} \right) R_1 T\end{aligned}\quad (3.110)$$

$$(0 \leq r \leq R_p, 0 \leq z \leq L_p),$$

$$\rho_{21}|_{z=L_p} = \rho_{21}|_{z=0} = \rho_{21}|_{z=d_p/2} = \rho_{11} l_2 / m_1,$$

где ρ_{21} , ρ_{31} – плотность гелия в грануле в свободном объеме и внутри микросфер; D_1 – коэффициент диффузии; l_{31} – объёмная концентрация внутренних полостей микросфер в грануле; C_m – коэффициент проницаемости стенки микросферы; R – радиус микросферы; d – толщина стенки микросферы; $\gamma = r/R$; ρ_{11} – плотность гелия в свободном объёме адсорбера.

При известном распределении плотности воздуха и гелия внутри гранулы массовые потоки и плотности определяются следующими выражениями:

$$K_{1i} = 2\pi D_i \frac{m_2}{V_p} \left(2 \int_0^{R_p} \frac{\partial \rho_{2i}}{\partial z} \Big|_{z=0} r dr - \int_0^{L_p} \frac{\partial \rho_{2i}}{\partial r} \Big|_{r=d/2} dz \right) \quad (i = 1,3), \quad (3.111)$$

$$M_{2i} = \frac{m_2}{V_p} \int_{V_p} \rho_{2i} dV(r,z) \quad (i = 1,3), \quad M_{31} = \frac{m_2}{V_p} \int_{V_p} \rho_{31} dV(r,z), \quad (3.112)$$

где $dV(r,z) = 2\pi r dr dz$ – элементарный объем в точке (r,z) для цилиндрической системе координат с учётом цилиндрической симметрии.

Соотношения, описывающие влияние температуры на коэффициенты, входящие в модель: коэффициенты кнудсеновской диффузии газов в сорбенте D_i [103], коэффициент проницаемости стенок микросфер C_m [90; 132], коэффициент вязкости μ_i [133], имеют вид:

$$D_i = \frac{1}{3} d_p \sqrt{\frac{8}{\pi} R_i T}, \quad C_m = A_q e^{-E_a/(R_g T)}, \quad \mu_i = \mu_i^0 \frac{T_0 + C_i}{T + C_i} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad (3.113)$$

$$(i = 1,3),$$

где d_p – диаметр пор; A_q – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации; R_g – газовая постоянная; C_i , μ_i^0 – константа Сазерленда и вязкость гелия и воздуха при температуре T_0 ($i = 1,3$).

Для определения вязкости бинарной газовой смеси использовались формулы Вилке [134].

Для исследования на гиперболичность конвективной части модели, представляющую собой систему обыкновенных квазилинейных дифференциальных уравнений, используется неконсервативная форма в виде:

$$\mathbf{u}_t + A(\mathbf{u})\mathbf{u}_x = \mathbf{f}(\mathbf{u}), \quad (3.114)$$

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} \rho_{11} \\ \rho_{13} \\ v \\ T \end{pmatrix}, \quad A(\mathbf{u}) = \begin{pmatrix} v & 0 & \rho_{11} & 0 \\ 0 & v & \rho_{13} & 0 \\ \frac{R_1 T}{\rho_1} & \frac{R_3 T}{\rho_1} & v & B_R/\rho_1 \\ 0 & 0 & \frac{p_1}{B_V} & \frac{B_{1V}}{B_V}v \end{pmatrix}, \quad \mathbf{f}(\mathbf{u}) = \begin{pmatrix} K_{11} \\ K_{13} \\ f_1/\rho_1 \\ -\frac{K_1}{B_V} \frac{v^2}{2} \end{pmatrix},$$

где

$$B_R = \rho_{11}R_1 + \rho_{13}R_3, \quad B_{1V} = \rho_{11}C_V^1 + \rho_{13}C_V^3,$$

$$B_V = (\rho_{11} + M_{21} + M_{31})C_V^1 + (\rho_{13} + M_{23})C_V^3 + \rho_{30}l_{32}m_2C_{3S} + \rho_{40}l_4m_2C_{4S}.$$

Представление (3.114) получено путём простейших преобразований уравнений (3.108) и выделения производной по времени от примитивных переменных ρ_{11} , ρ_{13} , v , T .

3.2.10 Исследование конвективной части модели на гиперболичность

Для нахождения характеристических направлений системы квазилинейных дифференциальных уравнений в форме (3.114) необходимо решить характеристическое уравнение относительно λ :

$$\chi(\lambda) = \det(A - \lambda E) = (v - \lambda)^2 \left(\frac{B_{1V}}{B_V}v - \lambda \right) \left[v - \lambda - \frac{p_1/\rho_1}{v - \lambda} - \frac{B_R^2 T / (\rho_1 B_V)}{\frac{B_{1V}}{B_V}v - \lambda} \right] = 0, \quad (3.115)$$

где A – матрица из описания к формуле (3.114).

Представленное разложение (3.115) получается с помощью формулы для вычисления определителя матрицы путём разложения по первой строке. Видно,

что $\lambda_3 = v$ является корнем этого уравнения, а остальные три корня, если они существуют, зануляют третий множитель:

$$y(\lambda) = v - \lambda - \frac{p_1/\rho_1}{v - \lambda} - \frac{B_R^2 T / (\rho_1 B_V)}{\frac{B_{1V}}{B_V} v - \lambda}. \quad (3.116)$$

Функция $y(\lambda)$ обладает следующими свойствами:

1. $y(\lambda)$ непрерывна на области определения $X = \mathbb{R} \setminus \{v\} \setminus \left\{ \frac{B_{1V}}{B_V} v \right\}$.
2. $y(\lambda)$ убывает в областях непрерывности, т.к. для всех $\lambda \in X$

$$\frac{dy}{d\lambda} = -1 - \frac{p_1/\rho_1}{(v - \lambda)^2} - \frac{B_R^2 T / (\rho_1 B_V)}{(v B_{1V} / B_V - \lambda)^2} < 0.$$

3. $\lim_{\lambda \rightarrow \pm\infty} \frac{y(\lambda)}{v - \lambda} = 1$, $\lim_{\lambda \rightarrow \pm v} = \pm\infty$, $\lim_{\lambda \rightarrow \pm \frac{B_{1V}}{B_V} v} = \pm\infty$.

Качественное поведение $y(\lambda)$ при $v > 0$ представлено на рис. 3.3. Таким образом, можно сделать вывод, что $y(\lambda)$ при $v > 0$ имеет три различных вещественных корня, а уравнение (3.115) – четыре, удовлетворяющих условию:

$$\lambda_1 < \frac{B_{1V}}{B_V} v < \lambda_2 < \lambda_3 < \lambda_4, \quad (3.117)$$

при этом $\lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ всегда положительные, а $\lambda_1 \leq 0$ тогда и только тогда, когда $y(0) \leq 0$, т.е.

$$0 < v \leq \sqrt{\frac{p_1}{\rho_1} \left(1 + \frac{B_R}{B_{1V}} \right)}.$$

Аналогично рассуждение можно провести в случае, если $v < 0$ и получить, что уравнение (3.115) имеет четыре различных вещественных корня, удовлетворяющих условию:

$$\lambda_4 < \lambda_3 < \lambda_2 < \frac{B_{1V}}{B_V} v < \lambda_1, \quad (3.118)$$

при этом $\lambda_4, \lambda_3, \lambda_2$ всегда отрицательные, а $\lambda_1 \geq 0$ тогда и только тогда, когда $y(0) \geq 0$, т.е.

$$-\sqrt{\frac{p_1}{\rho_1} \left(1 + \frac{B_R}{B_{1V}} \right)} \leq v < 0.$$

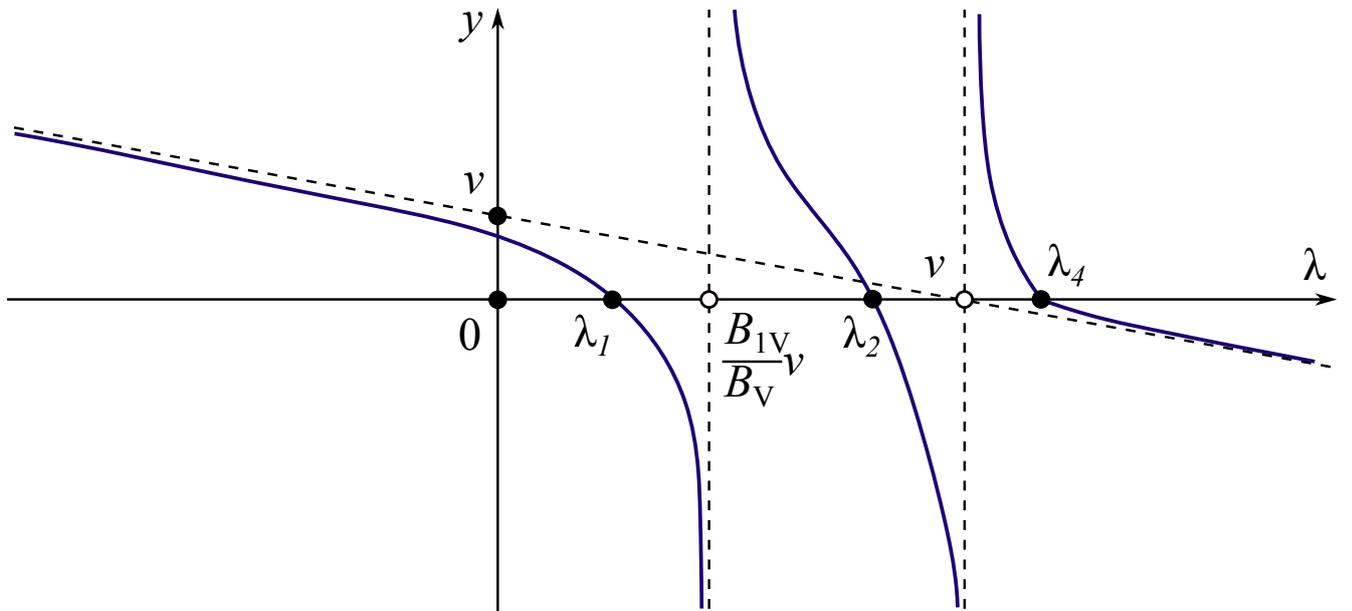


Рисунок 3.3 — Качественное поведение функции $y(\lambda)$ при $v > 0$

Критическая величина скорости

$$c = \sqrt{\frac{p_1}{\rho_1} \left(1 + \frac{B_R}{B_{1V}} \right)}, \quad (3.119)$$

при которой одно из собственных значений меняет знак, является скоростью звука в этой модели.

Скорость звука (3.119) легко преобразуется к следующему виду:

$$c = \sqrt{\gamma_{mix} \frac{R_g}{M_{mix}} T}, \quad (3.120)$$

где γ_{mix} , M_{mix} – показатель адиабаты и молярная масса воздушно-гелиевой газовой смеси, который совпадает с выражением для скорости звука для газовой смеси, состоящей из двух идеальных газов.

В случае $v = 0$ характеристическое уравнение (3.115) превращается в

$$\lambda^2 \left(\lambda^2 - \frac{B_R p_1}{\rho_1 B_V} - \frac{p_1}{\rho_1} \right) = 0,$$

которое имеет четыре корня

$$\lambda_{1,2} = 0, \quad \lambda_{3,4} = \pm a, \quad a = \sqrt{\frac{p_1}{\rho_1} \left(1 + \frac{B_R}{B_V} \right)}, \quad (3.121)$$

и матрица левых собственных векторов матрицы A из (3.114) имеет вид

$$l = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & -\rho_{11}B_V/p_1 \\ 0 & 1 & 0 & -\rho_{13}B_V/p_1 \\ R_1T & R_3T & \rho_1a & B_R \\ R_1T & R_3T & -\rho_1a & B_R \end{pmatrix}. \quad (3.122)$$

Определитель матрицы левых собственных векторов отличен от нуля в случае $\rho_1 > 0$, т.е. для всех физически корректно поставленных задач.

Таким образом, система уравнений, отвечающая за конвективный перенос газа в адсорбере (3.114) гиперболического типа, т.к. в случае $v \neq 0$ имеет четыре различных вещественных характеристических направления, а в случае $v = 0$ показано существование четырёх линейно независимых собственных векторов, отвечающих четырём вещественным направлениям.

3.2.11 Численный метод

Для построения численного алгоритма для интегрирования конвективной части модели используется разностная схема на равномерной сетке по времени и пространству, основанная на дискретизации уравнений в форме (3.108) [135]:

$$\frac{U^{n+1} - U^n}{\tau} + \Lambda[\alpha W^{n+1} + \beta W^n] = \alpha g^{n+1} + \beta g^n,$$

где $\alpha = \beta = 1/2$ – схемные коэффициенты; $\Lambda = (T^+ - T^-)/(2h)$ – оператор производной по пространству с порядком $O(h^2)$; τ – шаг по времени; h – шаг по пространству и линеаризации относительно шага по времени со вторым порядком аппроксимации:

$$[A^n + \tau\alpha(\Lambda B^n - D^n)] \frac{u^{n+1} - u^n}{\tau} = -\Lambda W^n + g^n + \alpha\tau C^n - F^n, \quad (3.123)$$

где

$$A = \frac{\partial U}{\partial u}, \quad B = \frac{\partial W}{\partial u}, \quad C = \frac{\partial g}{\partial t}, \quad D = \frac{\partial g}{\partial u}, \quad F = \frac{\partial U}{\partial t}.$$

Неявная разностная схема (3.123) имеет второй порядок аппроксимации по времени и пространству и имеет запас по устойчивости и разрешается методом векторной прогонки [135]. В отличие от классического построения в векторах U ,

g имеются слагаемые, являющиеся решением сопряжённой задачи (K_{11} , K_{13} , M_{11} , M_{13} , M_{31}). В схеме они учитываются как наперёд заданные функции от переменных (t, \mathbf{x}) , и, вследствие этого, в уравнении (3.123) появляются два последних слагаемых.

Для интегрирования диффузионной части модели используются следующая численная аппроксимация:

$$\begin{aligned} \frac{\rho_{23}^{n+1} - \rho_{23}^n}{\tau} &= D_3 (\alpha \Lambda \rho_{23}^{n+1} + \beta \Lambda \rho_{23}^n) \\ \frac{\rho_{21}^{n+1} - \rho_{21}^n}{\tau} &= D_1 (\alpha \Lambda \rho_{21}^{n+1} + \beta \Lambda \rho_{21}^n) + \alpha K(\rho_{21}^{n+1}, \rho_{31}^{n+1}) + \beta K(\rho_{21}^n, \rho_{31}^n), \\ \frac{\rho_{31}^{n+1} - \rho_{31}^n}{\tau} &= -\alpha K(\rho_{21}^{n+1}, \rho_{31}^{n+1}) - \beta K(\rho_{21}^n, \rho_{31}^n), \end{aligned} \quad (3.124)$$

$$K(\rho_{21}, \rho_{31}) = \frac{3l_{31}C_m\beta}{Rd} \left(\frac{\rho_{31}}{l_{31}} - \frac{\rho_{21}}{l_2} \right) R_1 T,$$

$$\Lambda = (T_r^+ - 2I + T_r^-)/h_r^2 + (T_r^+ - T_r^-)/(2rh_r) + (T_z^+ - 2I + T_z^-)/h_z^2$$

где $\alpha = \beta = 1/2$ – схемные коэффициенты; Λ – численная аппроксимация оператора Лапласа в цилиндрической симметрии с порядком $O(h_r^2 + h_z^2)$; τ – шаг по времени; h_r , h_z – шаг по радиусу и длине гранулы.

Численные уравнения (3.124) решаются методом расщепления по пространству с использованием скалярной прогонки и имеют второй порядок аппроксимации по времени и пространству [135].

Для численного расчёта массовых потоков и интегральных характеристик гранул (3.111), (3.112), используются формулы второго порядка по пространству.

3.2.12 Верификация численного алгоритма в задаче фильтрации

Для проверки сходимости счёта численного алгоритма рассматривается задача о фильтрации воздуха через адсорбер, заполненного пористым гранулированным сорбентом. В работе [136] производится определение коэффициента фильтрации гранулированной среды в рамках закона Дарси по экспериментально измеряемым расходу, входному и выходному давлениям.

Рассматриваемая модель (3.108) в изотермическом стационарном приближении одного газа даёт следующую зависимость между параметрами течения:

$$\frac{1}{L} \left[\ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) + \frac{R_3 T}{2} \left(\frac{S m_1}{Q p_a} \right)^2 (p_2^2 - p_1^2) \right] = -\alpha_{pr} \frac{\mu S m_1}{k Q p_a} R_3 T - \alpha_{pr}^2 \frac{\beta}{\sqrt{k}}, \quad (3.125)$$

где L – длина адсорбера; p_1, p_2 – начальное и конечное давление газа в адсорбере; Q – объёмный расход; p_a – атмосферное давление, S – площадь поперечного сечения адсорбера.

Из (3.125) следует, что если оставить неизменными параметры адсорбера, засыпки и температуру, тогда

$$Q = Q(p_2^2 - p_1^2, p_1/p_2),$$

т.е. расход является функциональной зависимостью от двух переменных. Первая связана с перепадом давления, вторая отвечает за учёт конвективного переноса. Это обусловлено тем, что в (3.125) слагаемое $\ln(p_1/p_2)$ появляется в результате учета конвективного члена. Последующие исследования показали, что эффект конвективного переноса в этой задаче крайне мал, поэтому в дальнейшем сравнение проводится в рамках однопараметрической зависимости. Вообще говоря, если в (3.125) убрать конвективное слагаемое и положить второй коэффициент фильтрации $\beta = 0$, тогда получится классическая связь между расходом и давлениями в рамках фильтрации типа Дарси [44].

Численный расчёт проводился в неизотермическом случае методом установления для параметров газа, приведённых в таблице 4. Кроме этого полагалось $L = 1,08$ м, $S = 4,91$ см², $T = 293,15$ К, $\beta = 2,1$, $k = 1,4 \cdot 10^{-10}$ м².

На рис. 3.4 приводится сравнение зависимостей расхода воздуха в адсорбере от падения давления $\Delta p = \frac{p_1^2 - p_2^2}{2 p_a L} \frac{S}{\mu} \cdot 10^{-6}$, которые получаются в эксперименте, численном расчёте и дают аналитические формулы в рамках моделей Дарси и Форхгеймера с учётом конвективного слагаемого. Наблюдается хорошая сходимость численного алгоритма к аналитическому решению и экспериментальным данным.

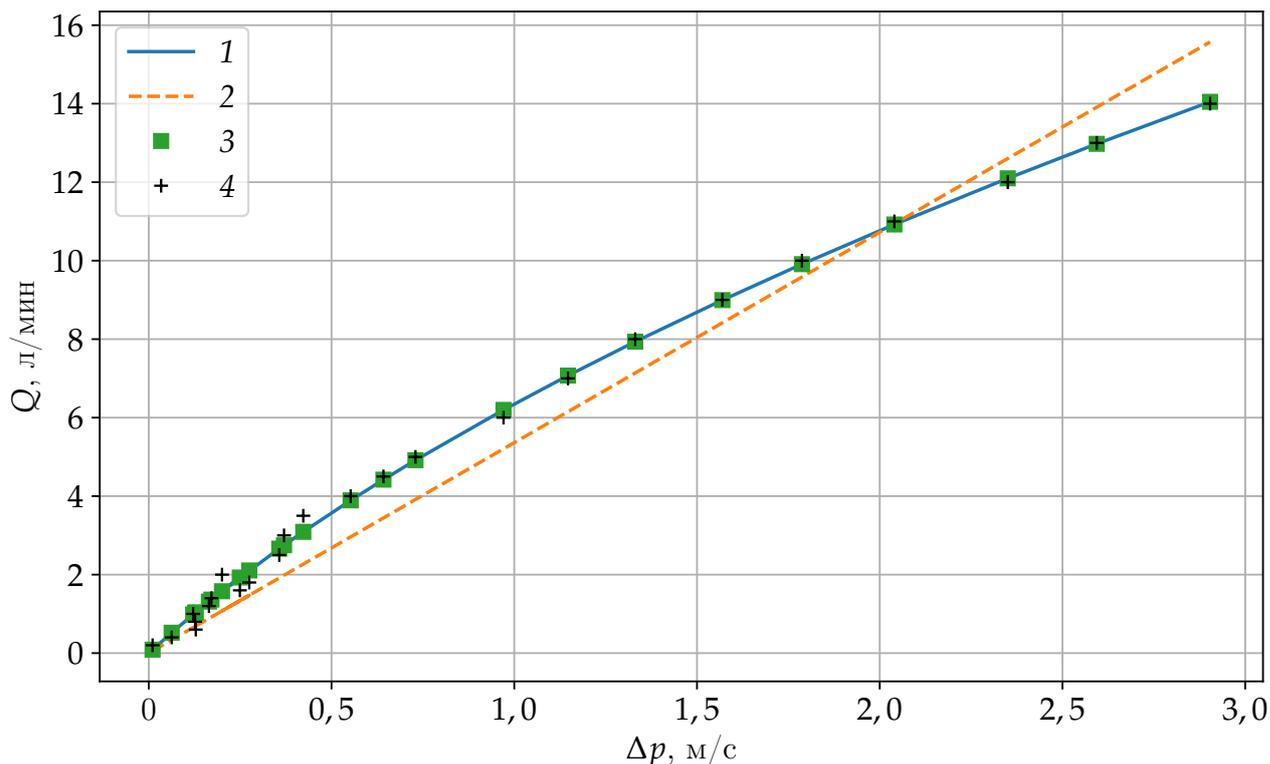


Рисунок 3.4 — Зависимость расхода воздуха в адсорбере от падения давления:

1 — эксперимент; 2 — аналитическое решение в рамках закона Форхгеймера с учётом конвективного слагаемого при $k = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2$, $\beta = 2,1$; 3 — аналитическое решение в рамках закона Дарси с учётом конвективного слагаемого при $k = 8,9 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2$; 4 — численные расчёт при $k = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2$, $\beta = 2,1$

3.2.13 Верификация численного алгоритма в задаче взаимодействия ударной волны с гранулированным слоем

Для проверки сходимости численного алгоритма (3.123) в нестационарном случае рассматривается задача о прохождении ударной волны по гранулированному пористому слою [137]. Сформировавшаяся ударная волна в камере высокого давления, попадает в резко расширяющийся канал, представляющий собой цилиндрический адсорбер, заполненный гранулированным сорбентом. Пористый слой находится на некотором удалении от входа, так что претерпевшая скачок площади сечения ударная волна некоторое время распространяется по газовой среде. При взаимодействии ударной волны с границей пористого слоя, она частично отражается от неё, а частично проходит внутрь. Двигаясь, в обратном направлении, она вторично отражается от резко расширяющейся части адсорбера и снова

меняет направление. Таким образом, на границе пористого слоя наблюдается волнообразное изменение давления.

Изменение давления внутри адсорбера фиксируются датчиками давления, находящимися на равном расстоянии друг от друга, причём один из датчиков расположен на границе пористого слоя.

Так как модель (3.108) описывает только течение в пористом слое, то в качестве верификации численного алгоритма предлагается смоделировать первую волну давления, пришедшую на границу пористого слоя, и сравнить скорость её распространения и амплитуду на датчиках, расположенных ниже по течению.

Таким образом, при численном моделировании на левой границе адсорбера задавалось давление имитирующее приход ударной волны рис. 3.5а. В эксперименте информация о температуре отсутствует, поэтому на входе задавалось фиксированное значение температуры T . В качестве дополнительных параметров для этой задачи (кроме определённых в таблице 4) ещё задавались следующие: $L = 0,669$ м, $T = 293,15$ К. Восемь датчиков давления располагались на одинаковом удалении друг от друга, начиная со входного сечения, через каждые 84 мм. Путём подбора коэффициентов проницаемости среды было установлено, что $k = 10^{-7}$ м² обеспечивает требуемое время задержки, а $\beta = 0,7$ – необходимый характер роста волны давления на каждом датчике. Результаты моделирования представлены на рис. 3.5, которые показывают количественное и качественное совпадение результатов на начальных временных отрезках.

3.2.14 Расчёт обогащения газовой смеси, путём отсоса воздушно-гелиевой смеси из адсорбера

Рассмотрим задачу об откачке адсорбера, заполненного воздушно-гелиевой смесью при давлении 3,15 атм с объёмным содержанием гелия – 5 % (примерно, 0,7 % по массе). Предполагается, что адсорбент содержит равновесное количество гелия.

Проницаемость микросфер для гелия регулируется начальной температурой адсорбера. Считается, что у адсорбера отсутствует теплообмен с окружающей средой. В данном эксперименте рассматриваются микросферы по характеристикам, близкие к кремнезёмным [109] радиуса $R = 26$ мкм, с толщиной стенки

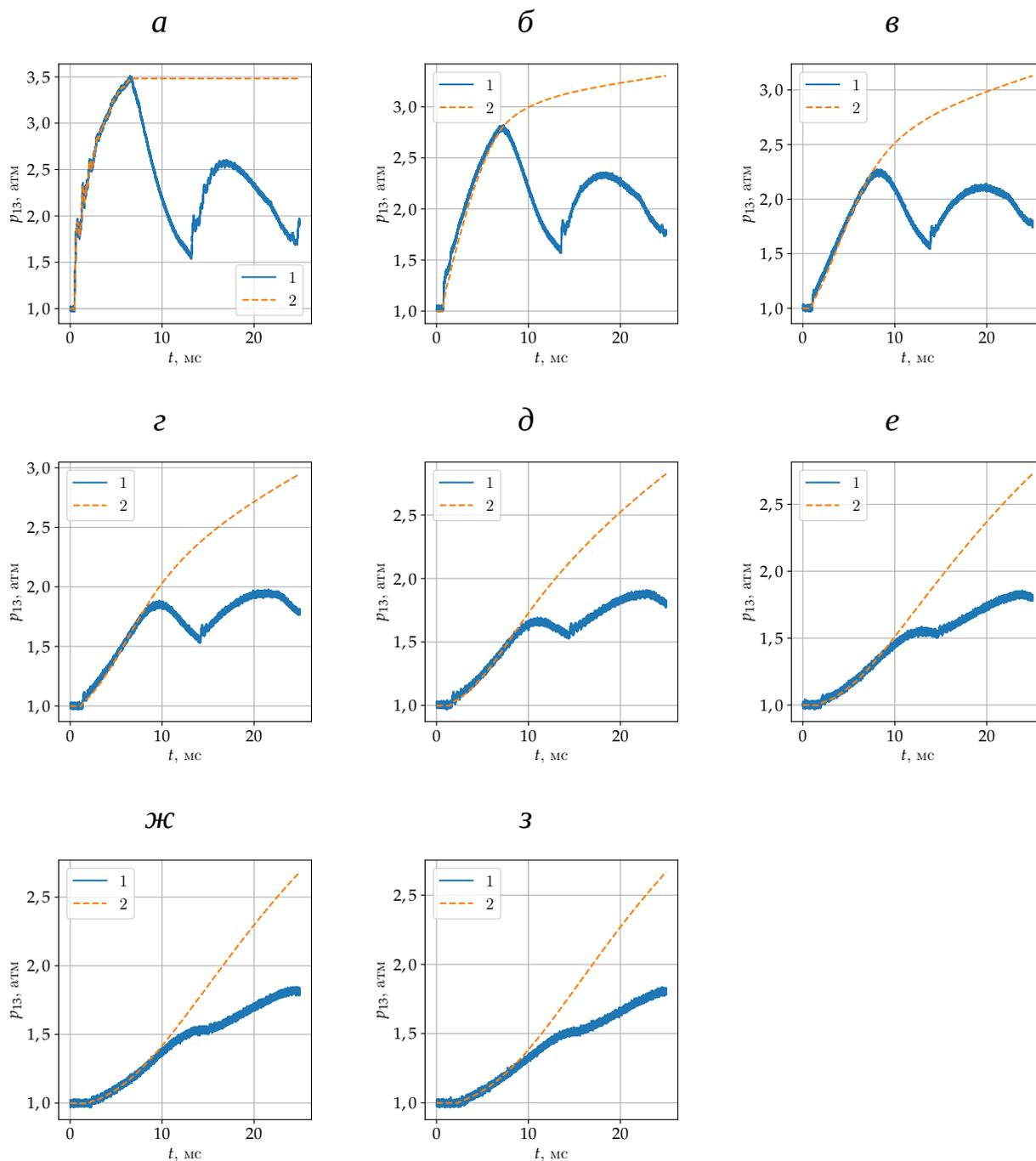


Рисунок 3.5 — Изменение давление воздуха в адсорбере на различных датчиках давления (буквенные подписи расположены в порядке следования датчика вниз по потоку)

$d = 1$ мкм и параметрами проницаемости (3.113): $E_a = 44$ кДж/моль, $A_q = 1,8892 \cdot 10^{-11}$ кг/(Па с м²). Длина адсорбера $L = 1,08$ м. Остальные параметры газа и сорбента представлены в таблице 4.

Граничные условия формировались с помощью метода характеристик. На левой границе адсорбера ставилось условие неподвижной стенки на основании формул (3.121), (3.122), определяющих характеристические направления и левые

Параметр	Значение	Размерность
C_V^1	5193	Дж/(кг·К)
C_V^3	1007	Дж/(кг·К)
C_{3S}	840	Дж/(кг·К)
C_{4S}	996	Дж/(кг·К)
R_1	2077,5	Дж/(кг·К)
R_3	286,6	Дж/(кг·К)
R_g	8,31	Дж/(моль·К)
L_p	9	мм
R_p	1,5	мм
α_{pr}	0,4	
l_2	0,4	
l_3	0,15	
l_{31}	0,14	
l_{32}	0,01	
l_4	0,45	
m_1	0,4	
m_2	0,6	
μ_1^0	$1,86 \cdot 10^{-5}$	Па·с
μ_3^0	$1,72 \cdot 10^{-5}$	Па·с
C_1	83	К
C_3	111	К
T_0	273,15	К
p_a	98686	Па
d_p	$5 \cdot 10^{-10}$	м
ρ_{30}	2500	кг/м ³
ρ_{40}	3680	кг/м ³

Таблица 4 — Параметры газа, адсорбера и гранул, используемые в численном расчёте

собственные векторы для неподвижного газа ($v = 0$). На правой границе адсорбера решалась задача о распаде разрыва для варианта истечения газа в вакуум.

Результаты численного моделирования представлены на рис. 3.6 и 3.7. Для различных начальных температур адсорбера (20, 30, 60, 75, 90, 120 °С) получены мгновенная концентрация гелия в выходном сечении рис. 3.6,а и мгновенный массовый расход, нормированный на его начальное значение рис. 3.6,б. Коэффициенты нормировки массового расхода q_0 (в порядке возрастания температуры): 7,71, 7,56, 7,14, 6,96, 6,78, 6,46 кг/с/м².

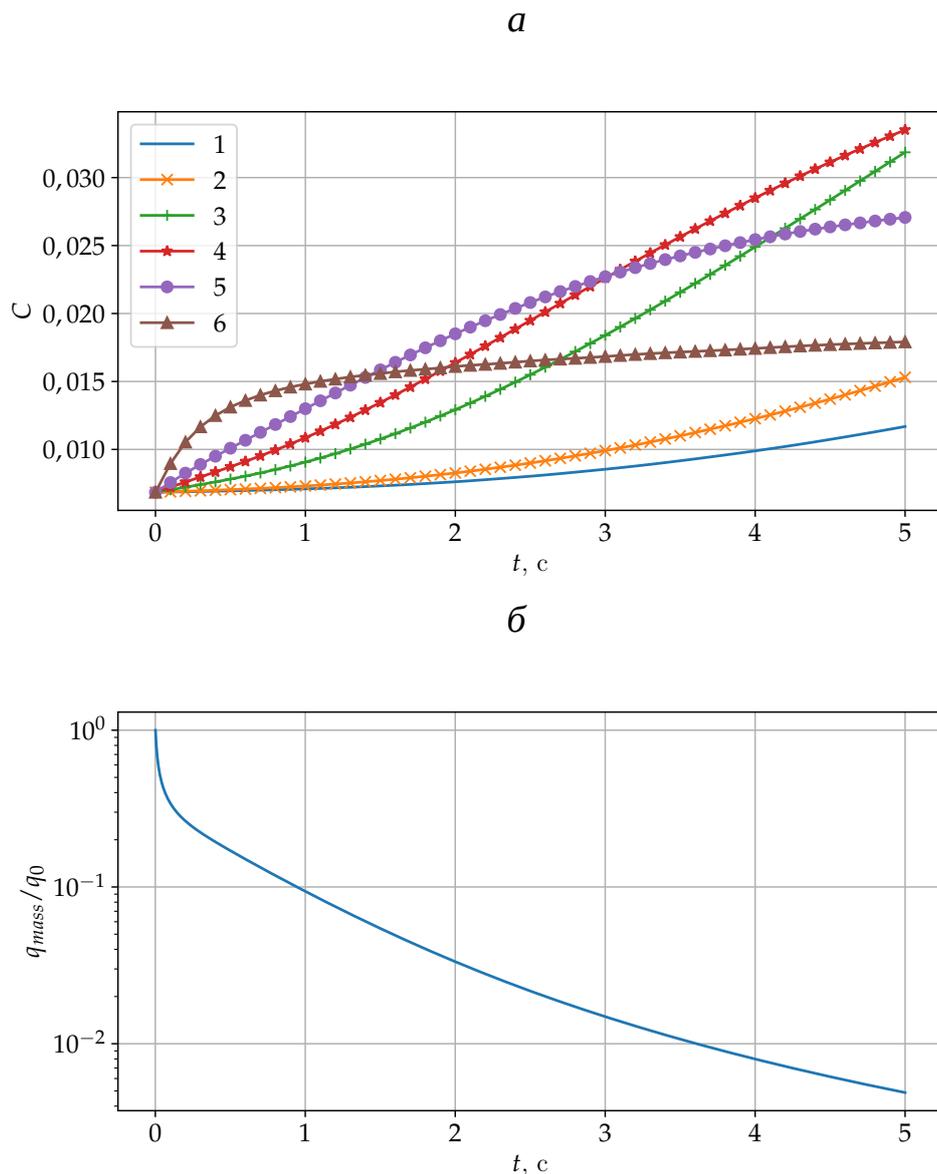
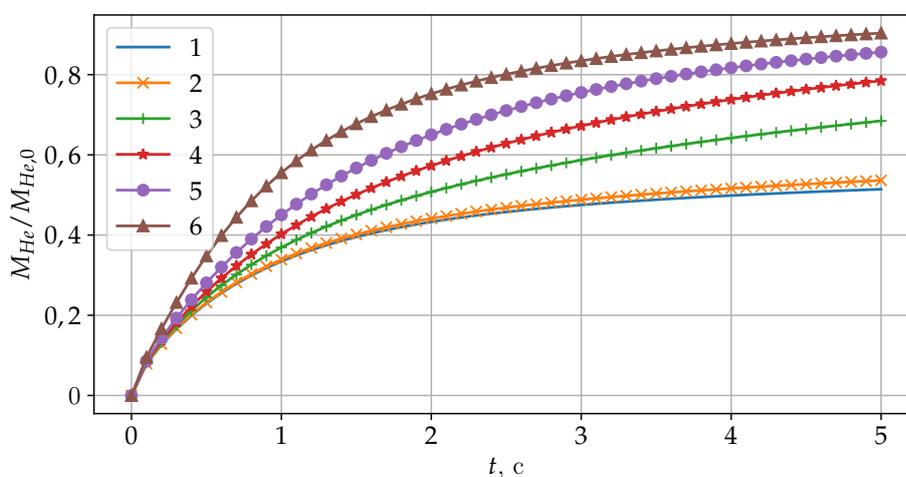


Рисунок 3.6 — Массовая концентрация гелия (а) и массовый расход смеси (б), обезразмеренный на начальное значение, на выходе из адсорбера при различных начальных температурах: 1 – 20 °С; 2 – 30 °С; 3 – 60 °С; 4 – 75 °С; 5 – 90 °С; 6 – 120 °С.

Из рис. 3.6,б видно, что массовый расход газа падает за 5 с на 2 порядка. За это время 95 % от массы всей смеси выходит из адсорбера, а 50 % массы смеси

– за первые 0,5 с. Если не учитывать первоначальный очень маленький всплеск концентрации гелия в течении первых тысячных долей секунд (на рис. они не приведены), то видно, что концентрация гелия (рис. 3.6,а) всегда растёт начиная со значения, которое реализуется в адсорбере в начальный момент времени. При низких коэффициентах проницаемости (соответствует 20 °С) график вогнутый, при высоких (соответствует 120 °С) – выпуклый. Практически линейный рост концентрации наблюдается при средних значениях коэффициента проницаемости (соответствует 75 °С).

а



б

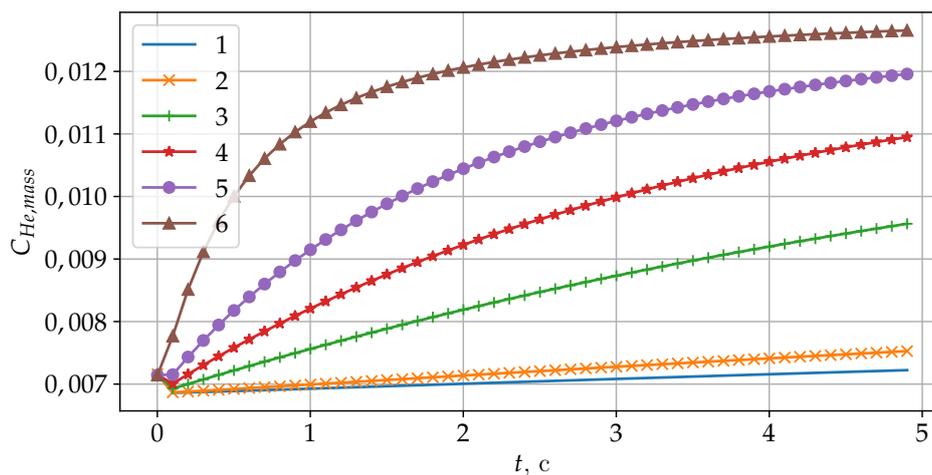


Рисунок 3.7 — Степень извлечения (а) и массовая концентрация гелия в отобранной из адсорбера смеси (б) при различных начальных температурах: 1 – 20 °С; 2 – 30 °С; 3 – 60 °С; 4 – 75 °С; 5 – 90 °С; 6 – 120 °С.

На рис. 3.7а представлен график степени извлечения гелия от времени для различных температур, который рассчитывался по формуле:

$$\alpha = M_{\text{He}}/M_{\text{He},0},$$

где M_{He} – масса гелия, вышедшего из адсорбера; $M_{\text{He},0}$ – масса гелия в адсорбере в начальный момент времени. Видно, что степень извлечения растёт с увеличением коэффициента проницаемости микросфер. Максимальное значение, которое было достигнуто в течение 5 с – 90,4 %.

На рис. 3.7б приведён график массовой концентрация гелия в отобранной из адсорбера смеси, рассчитываемая по формуле:

$$C_{\text{He},mass} = M_{\text{He}}/M_{mix},$$

где M_{mix} – масса воздушно-гелиевой смеси, извлечённая из адсорбера. Наблюдается рост концентрации гелия в выделенной смеси с ростом коэффициента проницаемости микросфер. Достигнут почти двойной рост концентрации гелия (1,3 %) в смеси в случае самого большого значения коэффициента проницаемости, наблюдаемого при 120 °С.

3.3 Основные выводы

По результатам, полученным в главе 3, можно сделать следующие выводы.

Получена математическая модель движения твердых избирательно проницаемых частиц и смеси газов в рамках подхода, использующего осреднения по объему. На примере частного одномерного изотермического случая показано, что математическая модель является системой квазилинейных уравнений в частных производных составного типа, что согласуется с ранее полученными результатами [47] для моделей газ–частицы.

В рамках явлений, описанных в [111], показавших возможность создания технологии выделения гелия из природного газа на основе композитного адсорбента из микросфер, в работе получена математическая модель, описывающая динамику смеси газов гелия, метана и паров воды через пористую среду, состоящую из цилиндрических гранул композитного адсорбента, способного удерживать и впоследствии выделять гелий и пары воды.

В рамках механики многофазных сред получена математическая модель движения смеси газов, включая гелий и пары воды, в слое покоящегося композитного сорбента, созданного на основе микросфер и пористой матрицы поглотителя влаги из оксида алюминия. Приведен вывод закона сохранения импульса с учетом силы сопротивления слою, описываемые соотношениями фильтрации Форхгеймера и закона сохранения энергии в рамках однотемпературной нетеплопроводной модели.

На основе анализа корней характеристического уравнения показана гиперболичность конвективной части модели течения гелий-воздушной смеси через слой гранулированного сорбента с учётом фильтрации Форхгеймера. В случаях, когда скорость потока отлична от 0, показано существование четырёх вещественных различных характеристических направлений и получена их количественная оценка. В случае, когда поток останавливается, получены собственные значения и показано существование четырёх линейно независимых левых собственных векторов.

На основании линеаризации уравнений движения разработана численная модель одномерного течения воздушно-гелиевой смеси через адсорбер, заполненный гранулированным сорбентом с учётом диффузии воздуха и гелия внутрь цилиндрических гранул и удержания гелия микросферами. Проведена верифи-

кация численного алгоритма в задачах фильтрации газа через пористую среду и распространения волны давления, образованной пришедшей ударной волной, по газовой среде в рамках рассматриваемой модели. Получено качественное и количественное совпадение эксперимента и расчётных данных.

Проведено моделирование фазы обогащения в методе коротко-циклового адсорбции (КЦА) с использованием бифункционального сорбента на основе микросфер, которое показало возможность увеличения концентрации гелия в воздушно-гелиевой смеси практически в два раза (с 0,7 до 1,3 % по массе) при степени извлечения гелия 90,4 %.

Глава 4. Цифровой двойник мембранно-сорбционной установки по выделению гелия из природного газа

4.1 Принципиальная схема опытной установки по выделению гелия из гелийнесущего газа

Для реализации мембранно-сорбционного метода выделения гелия из природного газа в ИТПМ СО РАН была построена крупномасштабная опытная установка. Принципиальная схема установки изображена на рис. 4.1. Опытно-промышленная установка (ОПУ) предназначена для моделирования процесса извлечения гелия из гелий-несущих смесей с помощью композитного сорбента на основе микросферических частиц проницаемых по отношению к гелию и непроницаемых для других газов.

Принцип работы установки следующий. В баллоне 2 (Смесь) подготавливается смесь с заданной концентрацией гелия и рабочего газа (метана). Далее, используя естественную разность давления, а затем компрессор 25, смесь перемещается в адсорбер 3 (Сорбент-1). В адсорбере смесь выдерживается в течении определённого времени, для того, чтобы часть гелия поглотилась микросферами. Обогащённая гелием смесь перекачивается, сначала естественным образом, потом компрессором 25, в адсорбер 4 (Сорбент-2). После этого подходящий к адсорберу 3 (Сорбент-1) трубопровод вакуумируется с помощью вакуумной ёмкости, а обогащённая гелиевая смесь перекачивается в баллон 5 (Гелий). Далее процесс повторяется, где в качестве основного адсорбера используется адсорбер 4 (Сорбент-2). Адсорберы 3 и 4 меняются ролями, пока не будет достигнута требуемая степень извлечения гелия из исходной смеси, при этом гелий-концентрат накапливается в баллоне 5 (Гелий). Подробное описание одного цикла извлечения гелия приведено в приложении В.

Для моделирования этого процесса необходимо создать цифровую модель ОПУ, способную вычислять массовые потоки компонентов газовой смеси в установке, которая должна удовлетворять следующим требованиям:

1. Модель должна быть модульной и расширяемой, т. е. должна состоять из базовых элементов, которые могут быть удалены или добавлены, без необходимости переделки всей модели.

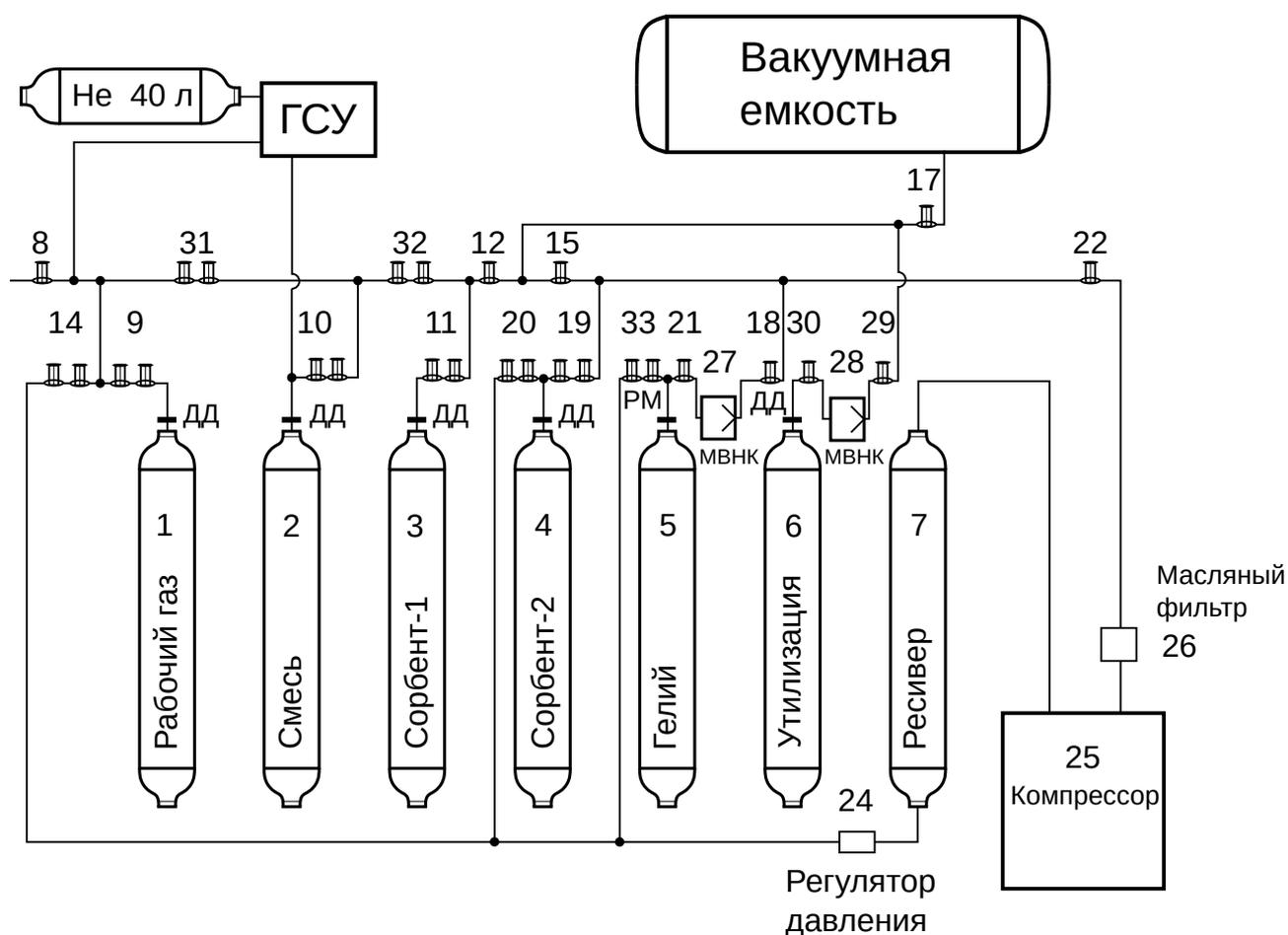


Рисунок 4.1 — Принципиальная схема опытно-промышленной установки (ОПУ), реализующей мембранно-сорбционный метод извлечения гелия. 1, 2, 5-7 – газовые баллоны большой ёмкости; 3, 4 – адсорберы большой ёмкости для извлечения гелия; 8, 12, 15, 17, 18, 21, 22, 29, 30 – однонаправленные запорные клапаны высокого давления; 9, 10, 11, 14, 19, 20, 33, 31, 32 – двунаправленные запорные клапаны высокого давления; 24 – регулятор давления; 25 – компрессор; 26 – масляный фильтр; 27, 28 – мембранный вакуумный насос/компрессор. Дополнительные обозначения: ДД – датчик давления; РМ – расходомер; МВНК – мембранный вакуумный насос/компрессор; ГСУ – газосмесительная установка.

2. Модель должна описывать массовые потоки, возникающие в установке в результате указанного состояния любого её элемента (клапа, компрессора, регулятора давления, процесса сорбции/десорбции).
3. Модель должна выявлять критические ситуации, возникающие при нештатном использовании оборудования (превышение давления, неправильное использование однонаправленных клапанов и др.).

4.2 Цифровая модель установки по разделению смеси газов с использованием сорбента на основе микросфер

Далее будем рассматривать газовую смесь как смесь, состоящую из n компонент, причём каждая компонента является идеальным газом с заданными параметрами: газовая постоянная, показатель политропы и т. д.

Для формализации указанной схемы работы установки необходимо создать цифровые двойники основных элементов ОПУ:

- сосуды, ёмкости, соединительные трубы;
- адсорберы;
- клапаны (однонаправленные, двунаправленные);
- регулятор давления;
- газо-смесительная установка;
- компрессор, мембранный вакуумный насос/компрессор.

4.2.1 Сосуд, ёмкость, соединительная труба

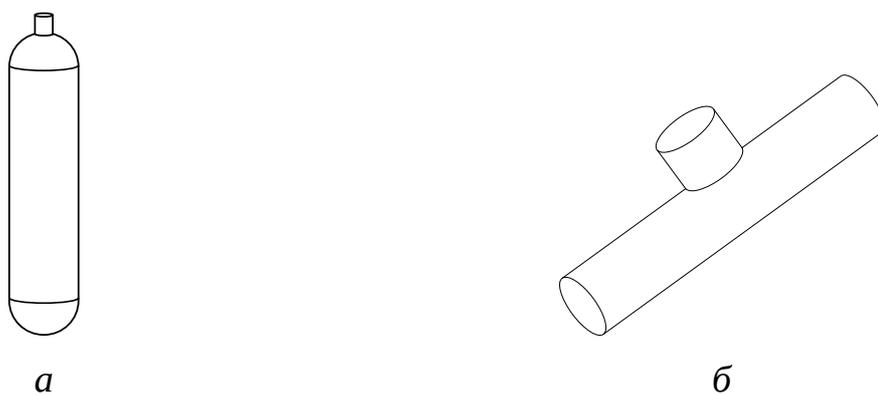


Рисунок 4.2 — Сосуд (а) и соединительная труба (б)

Основными характеристиками сосудов (рис. 4.2) является их объем V и масса компонент газовой смеси M_1, \dots, M_n в текущий момент времени, которые в них содержатся.

4.2.2 Адсорбер



Рисунок 4.3 — Адсорбер

Адсорбер является ёмкостью с сорбентом, в которой происходит переход гелия из сорбционного пространства микросфер в свободный объем адсорбера и наоборот. Также вследствие наличия в адсорбере свободного объема, в него может поступать дополнительный газ из внешних источников.

Адсорбер (рис. 4.3) характеризуется:

- свободным объёмом V_1 ;
- сорбционным объёмом адсорбента V_2 ;
- проницаемостью микросфер по отношению к каждой из компонент газовой смеси $C_{m,i}$ при заданной температуре ($i = 1, \dots, n$);
- массами компонент газа, содержащихся в свободном объёме адсорбера V_1 : $M_{1,i}$ ($i = 1, \dots, n$);
- массами компонент газа, содержащихся в сорбционном объёме адсорбера V_2 : $M_{2,i}$ ($i = 1, \dots, n$).

В адсорбере в каждый момент времени происходит процесс сорбции/десорбции компонент смеси по закону:

$$\frac{dM_{2,i}(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_i} (\alpha M_{1,i}(t) - M_{2,i}(t)), \quad (4.1)$$

$$\frac{dM_{1,i}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_i} (\alpha M_{1,i}(t) - M_{2,i}(t)) \quad (4.2)$$

$$(i = 1, \dots, n),$$

где $M_{1,i}(t)$, $M_{2,i}(t)$ – масса компоненты смеси, находящейся в свободном и сорбционном объёме адсорбера в момент времени t ($i = 1, \dots, n$).

Определяющими параметрами процесса являются удельный сорбционный объем α и характерное время сорбции τ_i ($i = 1, \dots, n$):

$$\alpha = V_2/V_1, \quad \tau_i = \frac{r^3(R-r)}{3C_{m,i}R^2R_iT},$$

где R, r – радиус микросфер и радиус полости; R_i – газовая постоянная i -й компоненты; T – температура; $C_{m,i}$ – коэффициент проницаемости i -й компоненты ($i = 1, \dots, n$).

Данная модель адсорбера легко обобщаются на модель сорбции гелия микросферами с учетом их дисперсионного распределения. Для этого необходимо записать вместо уравнения (4.1), соответствующие уравнения сорбции для каждой группы.

4.2.3 Клапан



Рисунок 4.4 — Открытый (а) и закрытый (б) клапан

Клапан (рис. 4.4) характеризуется состоянием (открыт, закрыт), направлением, в котором держит давление (однонаправленный или двунаправленный), и площадью раскрытия S_v . Считается, что клапан открывается и закрывается мгновенно.

Для определения массового потока газа через клапан используется решение задачи об изоэнтропическом истечении газа из котла большой ёмкости через отверстие с маленьким проходным сечением. Его основная идея заключается в том, что, если отношение давлений газов p'/p_0 с разных сторон клапана больше критического x_{cr} , то его сечение рассматривается как критическое, в котором установлено постоянное значение числа Маха равное 1 и реализуется максимальный

критический массовый поток m^* . В противном случае, течение считается дозвуковым, и массовый поток зависит от отношения давлений [138].

Критические значения массового потока газа и отношения давлений имеют вид:

$$m^* = \left(\frac{2}{\gamma - 1} \right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \sqrt{\gamma p_0 \rho_0} S_v, \quad x_{cr} = \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^\gamma / (1 - \gamma),$$

где p_0 , ρ_0 – давление и плотность газа в котле большой ёмкости; S_v – площадь поперечного сечения отверстия; γ – показатель политропы.

Величина массового расхода газа m (рис. 4.5) ведёт себя в соответствии формулой:

$$\frac{m}{m^*} = \begin{cases} 1, & x \leq x_{cr}, \\ \sqrt{\frac{2}{\gamma - 1} \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} x^{\frac{2}{\gamma}} (1 - x)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}, & x > x_{cr}, \end{cases}$$

где $x = p'/p_0$.

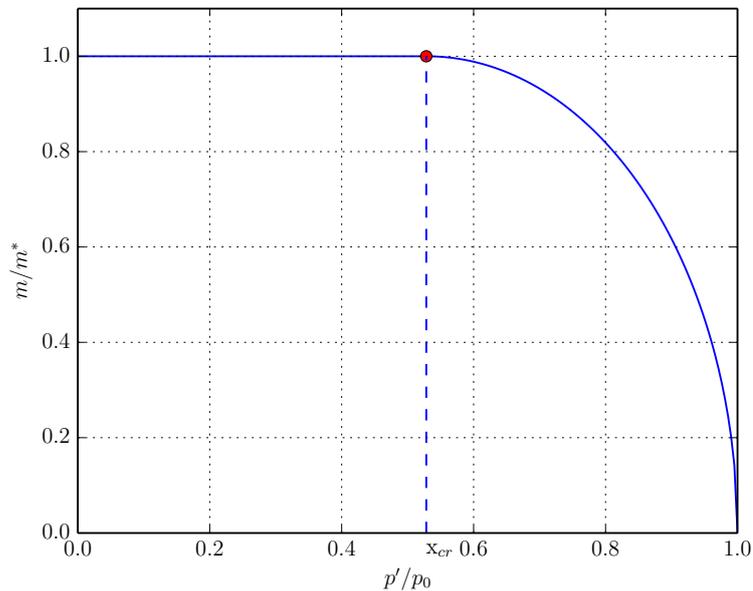


Рисунок 4.5 — Величина массового расхода газа в задаче об изоэнтропическом истечении газа из котла большой ёмкости через отверстие с маленьким проходным сечением

В качестве котла большой ёмкости принимается сторона клапана, на которой реализуется большее давление, будем называть его *входом*. Зачастую с разных сторон клапана смесь имеет различную массовую концентрацию компонент. Величина показателя политропы газа на *входе* рассчитывается по следующим

формулам:

$$\gamma = \frac{\sum_{i=1}^n \nu_i c_{p,i}}{\sum_{i=1}^n \nu_i c_{V,i}},$$

где ν_i – массовая концентрация i -й компоненты смеси; $c_{p,i}$, $c_{V,i}$ – удельные теплоёмкости при постоянном давлении и объёме i -й компоненты смеси ($i = 1, \dots, n$), а массовый поток i -й компоненты смеси m_i рассчитывается как

$$m_i = \nu_i m \quad (i = 1, \dots, n). \quad (4.3)$$

4.2.4 Регулятор давления

Регулятор давления представляет собой устройство, способное понижать давление на входе в него до заданного рис. 4.6. Регулятор давления характеризуется вилкой рабочих давлений на входе, максимальным сечением раскрытия S_{max} , законом раскрытия и требуемым давлением газа на выходе p_0 .

По принципу действия он представляет собой клапан (раздел 4.2.3), площадь сечения, которого зависит от давления газа на выходе из него.

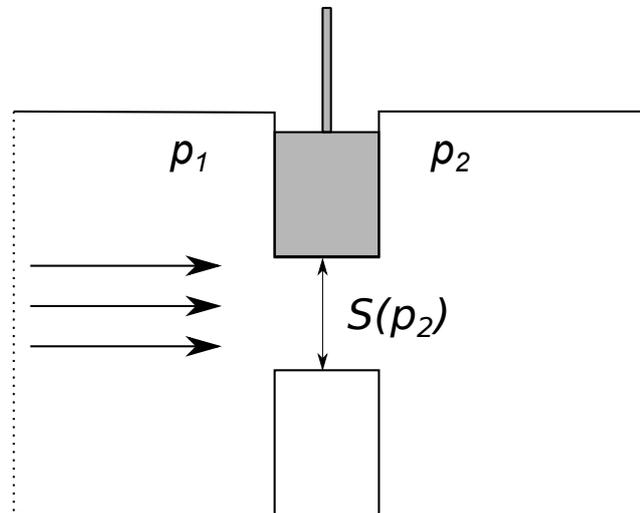


Рисунок 4.6 — Схематическое представление регулятора давления

В данном исследовании предлагается рассматривать линейный закон изменения площади сечения S :

$$S(p_2) = \begin{cases} S_{max}(p_0 - p_2)/p_0 & 0 \leq p_2 < p_0, \\ 0, & p_2 \geq p_0, \end{cases} \quad (4.4)$$

где p_2 – реальное давление на выходе; p_0 – требуемое давление на выходе; S_{max} – максимальная площадь раскрытия клапана.

Массовый поток газа через регулятор давления рассчитывается аналогично течению через клапан (раздел 4.2.3), у которого площадь раскрытия меняется по указанному закону (4.4).

4.2.5 Компрессор или мембранный вакуумный насос/компрессор

Компрессор или мембранно вакуумный насос/компрессор представляет собой устройство способное перекачивать газ из одной емкости в другую за счёт совершения работы и характеризуется величиной подачи компрессора Q , состоянием (работает/не работает), вилкой рабочих давлений на входе, при которых он может функционировать. Важной характеристикой любого компрессора является также величина давления, до которой компримируется газ, однако она не влияет на расходные характеристики.

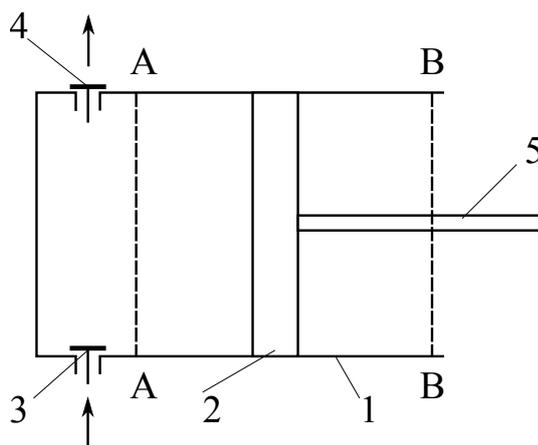


Рисунок 4.7 — Схема поршневого компрессора простого действия: 1 – рабочий цилиндр; 2 – поршень; 3 – приемный рабочий клапан; 4 – нагнетательный клапан; 5 – шток поршня. AA и BB – предельные плоскости хода поршня.

Схема поршневого компрессора простого действия [139] (рис. 4.7) состоит из двух этапов. На первом этапе за счёт движения поршня вправо происходит заполнения увеличивающегося объёма рабочего цилиндра газом, поступающим через приёмный клапан 3 из приёмного трубопровода. При достижении поршня конечной правой точки клапан 3 закрывается и начинается второй этап. При движении поршня влево происходит сжатие газа в цилиндре и при достижении требуемых параметров сжатия клапан 4 открывается и происходит выталкивание газа в напорный трубопровод. Далее клапан 4 закрывается, а клапан 3 открывается и начинается этап всасывания.

В рамках моделирования будем предполагать, что рабочий объем цилиндра равен ΔV , а оба этапа проходят за время Δt . Пусть на этапе нагнетания происходит заполнение цилиндра порцией газа, давление которого равно p_0 . Предполагая процесс заполнения рабочего объема цилиндра газа изотермическим, массу газа, которую компрессор перекачивает за единицу времени, можно оценить как

$$m = \frac{\Delta M}{\Delta t} = \frac{p_0}{R_1 T} Q,$$

где $Q = \Delta V / \Delta t$ – подача компрессора; R_1 – газовая постоянная рассматриваемого газа, а массовый поток i -ой компоненты m_i определяется следующей формулой:

$$m_i = v_i \frac{p_0}{T \sum_j v_j R_j} Q, \quad (i = 1, \dots, n), \quad (4.5)$$

где v_i – массовая доля i -й компоненты ($i = 1, \dots, n$).

4.2.6 Газосмесительная установка (ГСУ)

Газосмесительная установка представляет собой модуль способный смешивать чистые газы с заданной объёмной концентрацией. Установка характеризуется следующими параметрами: состоянием (включена/выключена), объёмной расходной характеристикой Q , величиной, до которой будет понижаться давления, p_{out} и набором объёмных концентраций C_j^{out} ($j = 1, \dots, N$), которые должна иметь смесь на выходе рис. 4.8. Здесь N – количество входов (как правило, оно совпадает с количеством используемых газов в смеси).

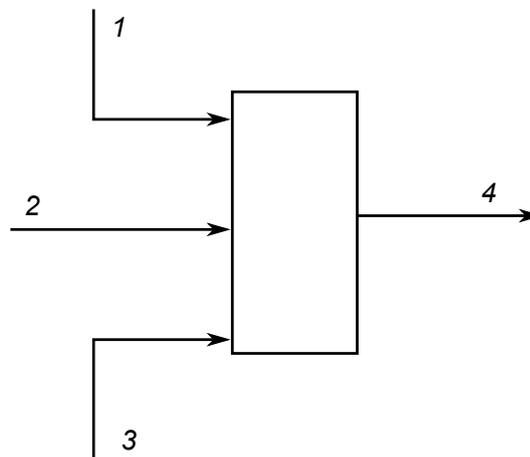


Рисунок 4.8 — Схема газосмесительной установки: 1, 2, 3 – входы; 4 – выход

Массовый поток через газосмесительную установку рассчитывается в соответствии со следующей формулой:

$$m_j = \frac{C_j^{out}}{\sum_{i=1}^N c_i R_i} \frac{p_{out} Q}{T} \quad (j = 1, \dots, N), \quad (4.6)$$

где m_j – массовый поток из j -о входа; R_i – газовая постоянная газа на i -м входе; T – температура; c_i – массовая концентрация газа на i -м входе относительно массы всего газа на входе в установку ($i, j = 1, \dots, N$).

4.3 Формализованная схема установки

Была создана формализованная схема установки, представленная на рис. 4.9.

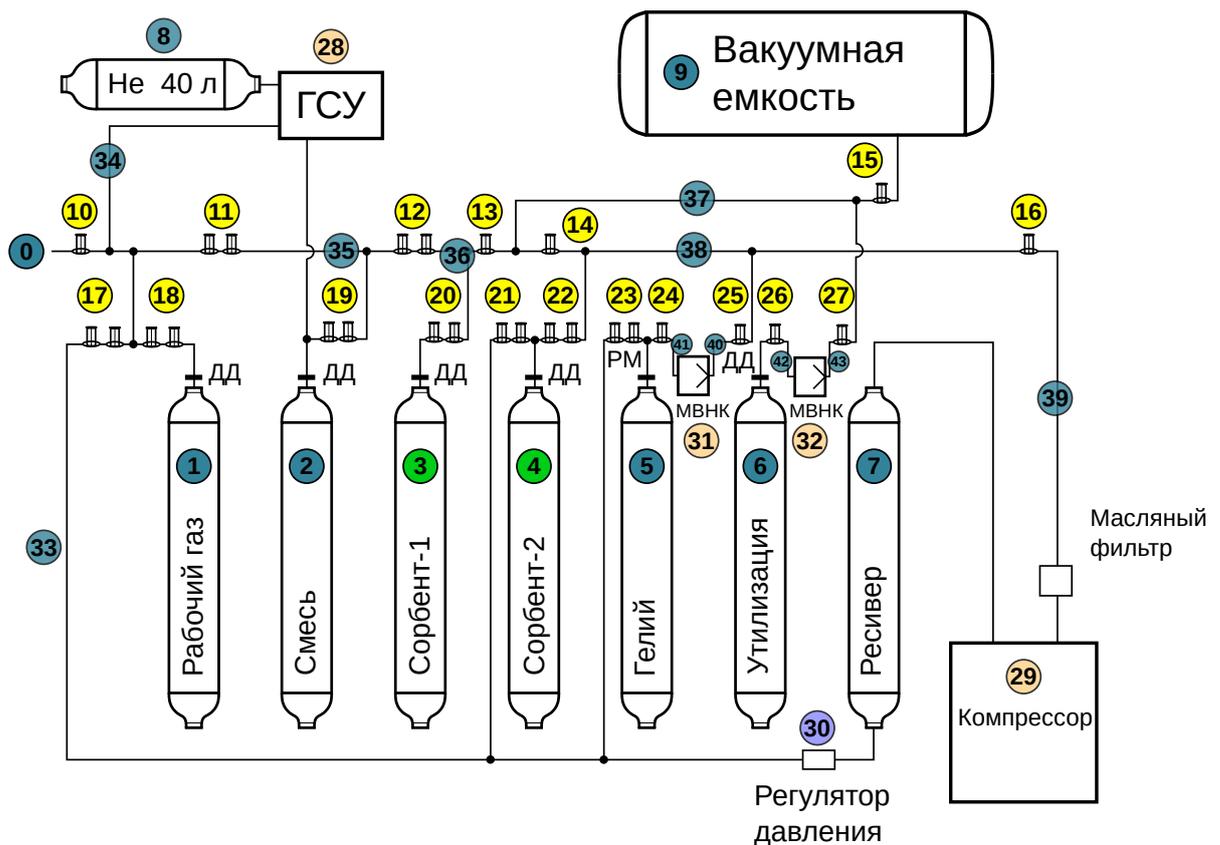


Рисунок 4.9 — Формализованная схема установки: 0 – атмосфера, 1, 2, 5–9 – используемые сосуды (баллоны для хранения и накопления газов, вакуумная ёмкость, ресивер); 3, 4 – адсорберы; 10–27 – клапаны; 28 – газосмесительная установка; 29 – основной перекачивающий компрессор высокого давления; 30 – регулятор давления; 31, 32 – мембранные вакуумные насосы/компрессоры; 33–43 – подводящая арматура. Различными цветами выделены разные типы базовых элементов.

Все базовые элементы были пронумерованы. Отдельно была выделена атмосфера, которая моделировалась «очень большим» объемом газа, находящегося при атмосферном давлении. Также каждый замкнутый объем, способный хранить газовую смесь между клапанами, и все отдельные элементы установки получили свой уникальный номер. В программе был создан массив элементов, который хранит номер элемента, его тип и характеристики, описанные в разделах 4.2.1-4.2.6. Формализованная схема установки представляет собой граф, вершинами которого являются базовые элементы, а рёбрами связи между базовыми элементами.

Существует два типа базовых элементов: для хранения и перемещения газа. К первому типу относятся сосуды и адсорберы. Ко второму типу относятся клапаны, регуляторы давления, компрессоры (или МВНК), ГСУ. Адсорбер – особенный элемент, т. к., с одной стороны, он обладает свободным объёмом, в который накачивается газ, а с другой стороны, в нём идут процессы сорбции/десорбции, и компоненты газовой смеси постоянно перемещаются между свободным и сорбционным объёмом адсорбера.

На связи между базовыми элементами накладываются следующие ограничения:

- клапан может быть соединен только с двумя сосудами или адсорберами;
- регулятор давления может быть соединен только с двумя сосудами или адсорберами, причём у него есть вход и выход с регулируемым давлением;
- компрессор или МВНК может быть соединен только с двумя емкостями, причём у него есть входная и выходная емкости;
- ГСУ должна быть соединена с заданным количеством емкостей (равным числу входов) на входе и одной – на выходе;
- любая емкость (в т. ч. адсорбер) может быть подсоединена к компрессору, МВНК, клапану, ГСУ, регулятору давления.

4.4 Алгоритм и порядок работы установки по выделению гелия из смеси с использованием сорбента на основе микросфер

Алгоритм работы программы, моделирующей процесс извлечения гелия из гелий-несущей смеси изображён с использованием блок-схемы на рис. 4.10.

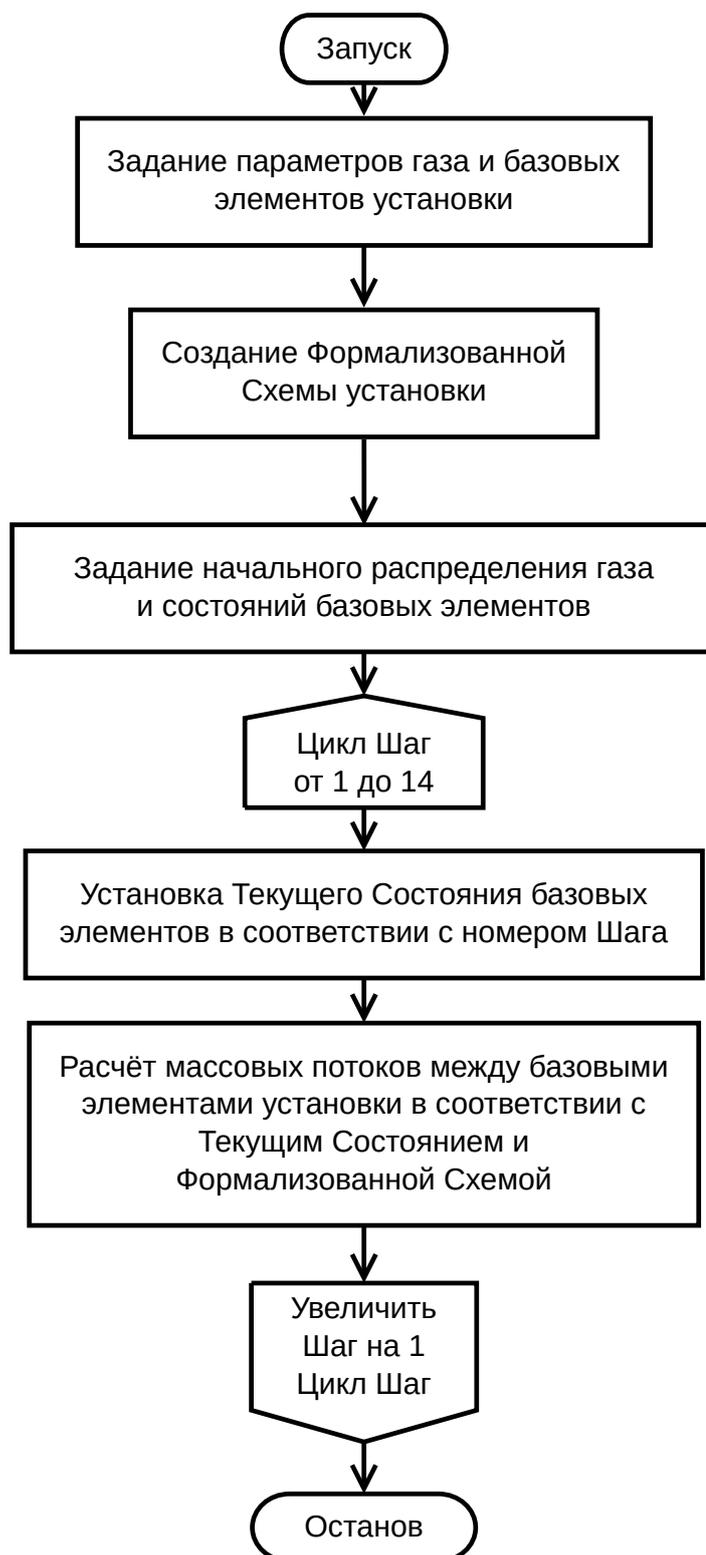


Рисунок 4.10 — Блок-схема алгоритма расчёта процесса выделения гелия из газовой смеси

Алгоритм состоит из *подготовительного* и *расчётного этапов*.

На *подготовительном этапе* задаются параметры используемого газа (количество компонент и их основные константы, рабочая температура); создаются используемые базовые элементы и задаются их основные параметры (объем емкостей и труб, свободный и сорбционный объем адсорбера, коэффициенты

проницаемости сорбента по отношению к различным компонентам в адсорбере, подача компрессора, величина проходного сечения клапанов и т. д.). В соответствии с введённой нумерацией рис. 4.9 из базовых элементов создаётся формализованная схема установки и устанавливается их начальное состояние и задаётся начальное распределение газа в системе.

Расчётный этап состоит из итераций по основным шагам работы установки, приведённым в приложении В. В соответствии с номером шага, устанавливается состояние базовых элементов. Расчёт массовых потоков происходит по созданной формализованной схеме с учётом текущего состояния системы, который в виде блок-схемы приведён на рис. 4.11.



Рисунок 4.11 — Блок-схема алгоритма расчёта массовых потоков между базовыми элементами в системе

В начале каждой итерации расчёта массовых потоков создается копия текущего состояния системы, и все рассчитанные массовые потоки добавляются в неё. Далее, по окончании расчёта, в данной копии находится состояние системы, соответствующее следующему шагу по времени, которое будет текущим для следующей итерации. Блок «Расчёт массовых потоков . . .» из блок-схемы 4.10 распадается на пять основных шагов (рис. 4.11): расчёт массовых потоков через клапаны, регуляторы давления, ГСУ и компрессоры (или МВНК), а также массовые потоки, инициированные процессом поглощения/выделения гелия на микросферах в адсорберах.

Изменение массы в ёмкости аппроксимируется с первым порядком точности:

$$\Delta m = q \cdot dt,$$

где Δm – изменение массы в рассматриваемой ёмкости; q – рассчитанный мгновенный массовый поток газа; dt – малый промежуток времени. dt достаточно мал и определяется требованием сходимости метода Эйлера для обыкновенных дифференциальных уравнений, т. е., в данном случае, величиной потока q .

4.4.1 Алгоритм расчёта массового потока через клапаны

Блок-схема алгоритма определения массового потока через клапаны приведена на рис. 4.12,а. Во время перебора клапанов в установке в зависимости от их состояния (открыт, закрыт) и отношения давлений с различных сторон рассчитывается массовый поток компонент газа по формуле (4.3). Полученное значение, умноженное на промежуток времени, прибавляется к массе газа в сосуде с меньшим давлением, и вычитается из массы газа в сосуде с большим.

4.4.2 Алгоритм расчёта массового потока через регуляторы давления

Блок-схема алгоритма определения массового потока на регуляторах давления приведена на рис. 4.12,б. Во время перебора регуляторов давления в

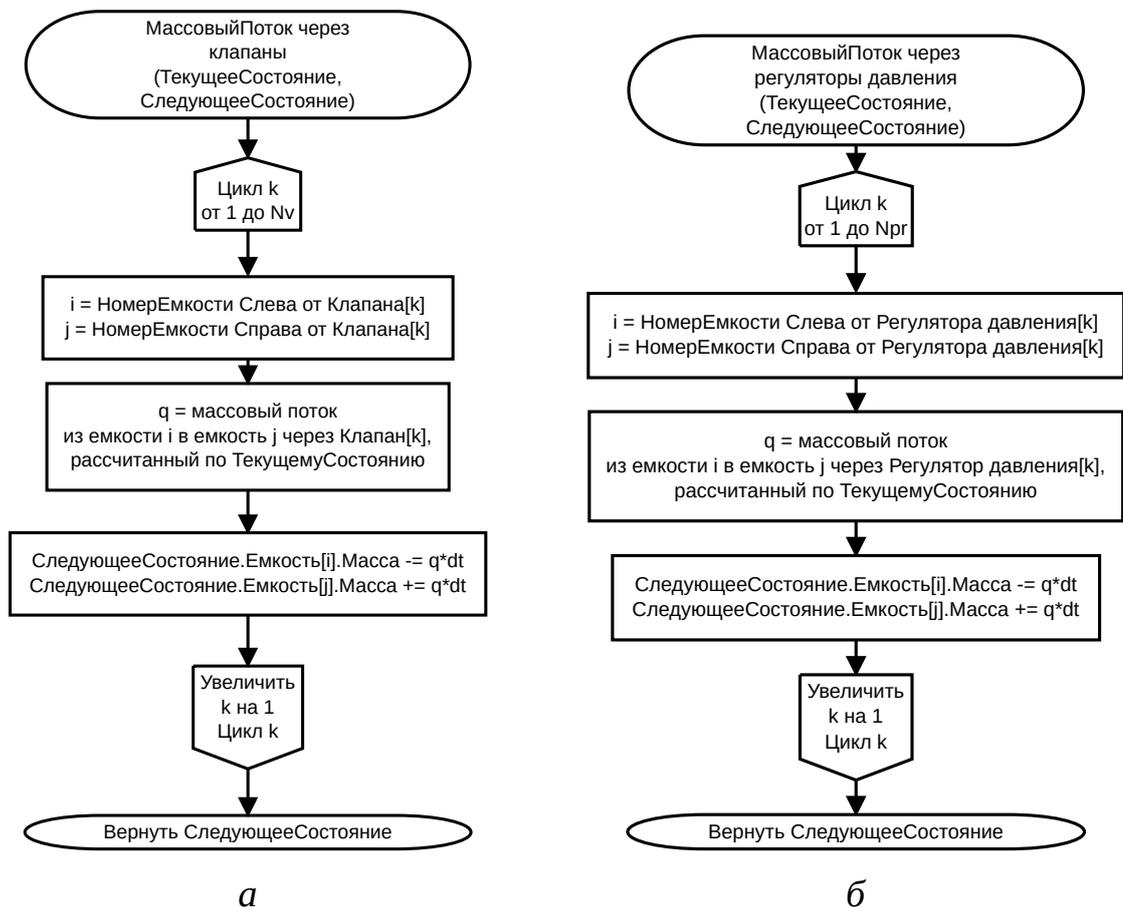


Рисунок 4.12 — Блок-схема алгоритма расчёта массового потока через клапаны (а) и регуляторы давления (б): Npr – число регуляторов давления; Nv – число клапанов; dt – промежуток времени

установке рассчитывается массовый поток компонент газа по формулам, описанным в разделах 4.2.4, 4.2.3. Полученное значение, умноженное на промежуток времени, прибавляется к массе газа в сосуде на выходе, и вычитается из массы – в сосуде на входе.

4.4.3 Алгоритм расчёта массового потока через газосмесительные установки (ГСУ)

Блок-схема алгоритма определения массового потока через ГСУ приведена на рис. 4.13,а. Во время перебора ГСУ рассчитывается массовый поток чистых газов из входов в ГСУ по формулам (4.6) и формируется выходной газовый поток с требуемой концентрацией компонент смеси. Полученные значения, которые являются компонентами газовой смеси на входе, умноженные на промежуток времени, прибавляются к массе компонент газа в сосуде на выходе, и вычитаются из

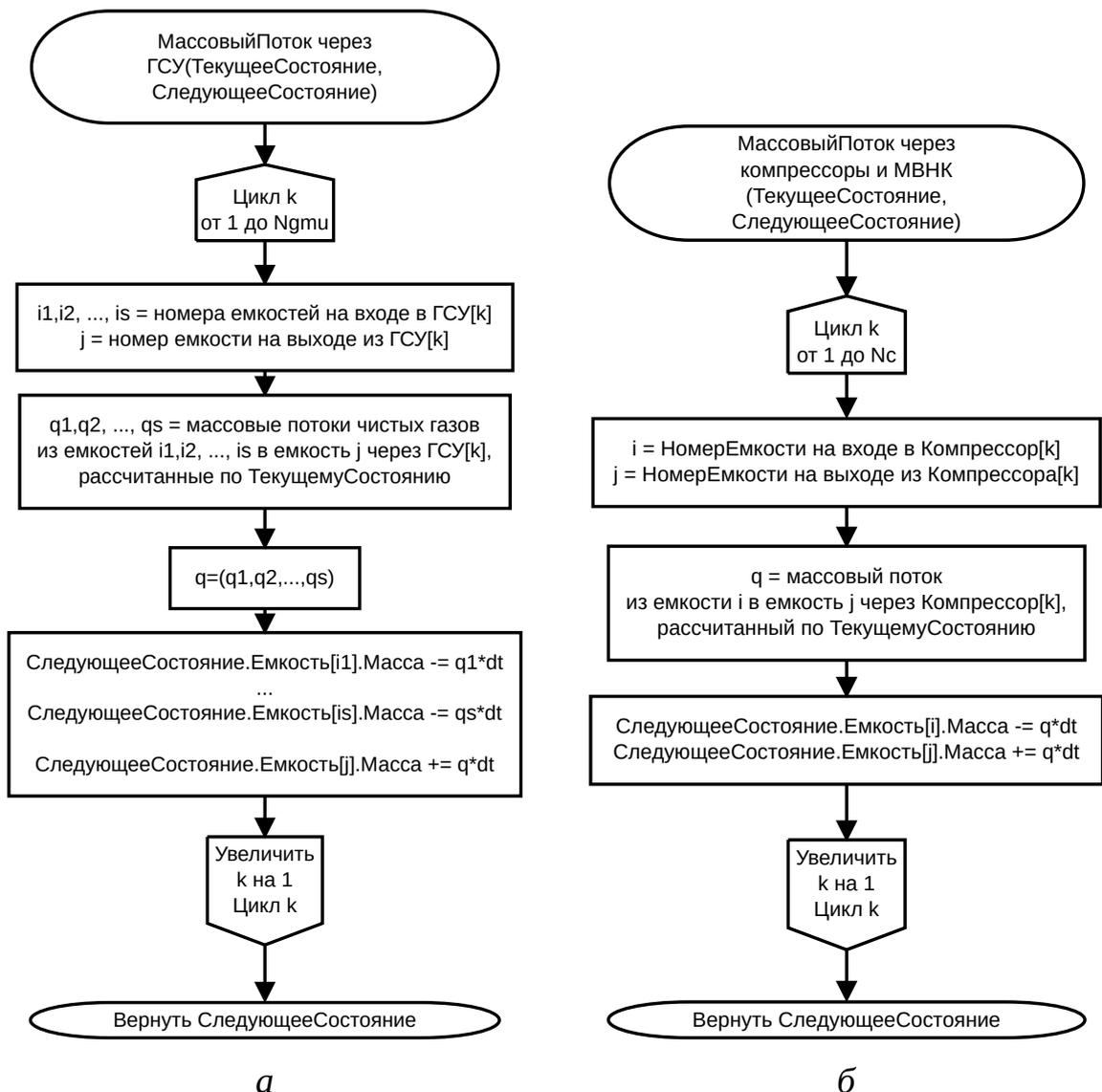


Рисунок 4.13 — Блок-схема алгоритма расчёта массового потока через ГСУ (а) и компрессоры (или МВНК) (б): $Ngmu$ – число ГСУ; Nc – число компрессоров; dt – промежуток времени

массы – в сосудах на входе. В зависимости от состояния ГСУ (включен/выключен) поток либо рассчитывается, либо отсутствует. Также поток может отсутствовать, если давление смеси, установленное на выходе ГСУ, больше, чем давление какой-либо из компонент на входе.

4.4.4 Алгоритм расчёта массового потока через компрессоры и мембранно-вакуумные насосы/компрессоры (МВНК)

Блок-схема алгоритма определения массового потока через компрессоры (или МВНК) приведена на рис. 4.13,б. Во время перебора компрессоров рассчиты-

вается массовый поток компонент газа по формулам (4.5). Полученное значение, умноженное на промежуток времени, прибавляется к массе газа в сосуде на выходе, и вычитается из массы – в сосуде на входе. Поток через компрессор отсутствует, если на выходе давление газа больше или равно максимальному давлению сжатия или давление на входе ниже критического. Данные конкретные параметры определяются рассматриваемой моделью компрессора (или МВНК).

4.4.5 Алгоритм расчёта массового потока внутри адсорберов

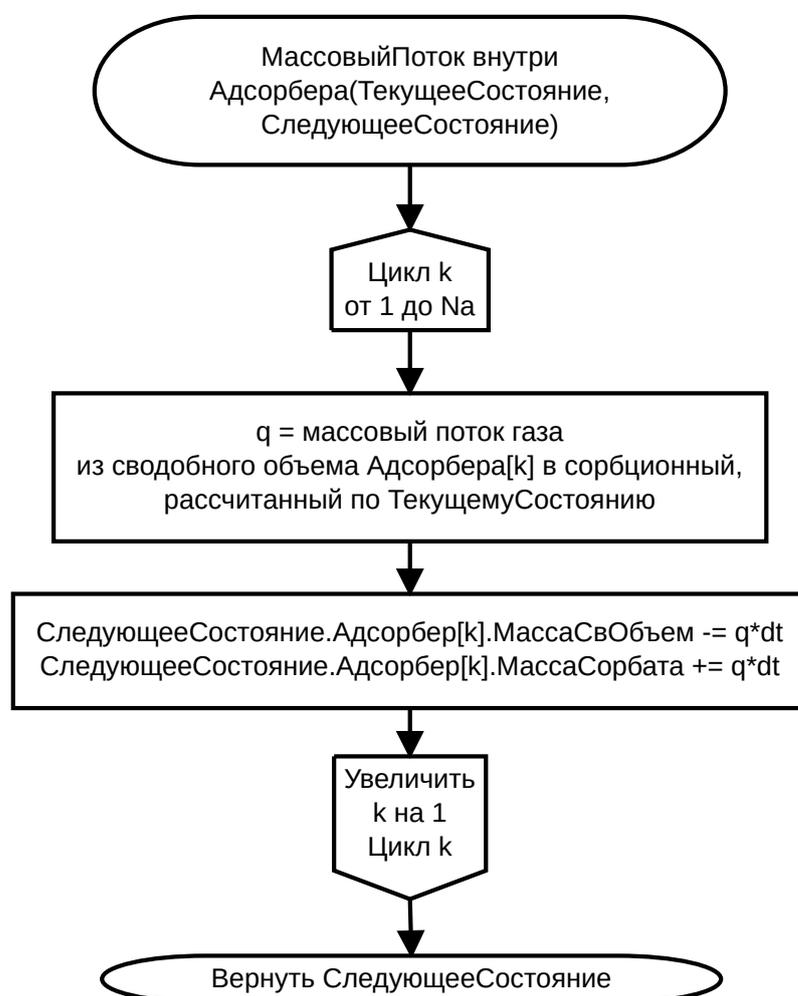


Рисунок 4.14 — Блок-схема алгоритма расчёта массового потока внутри адсорбера: N_a – число адсорберов; dt – промежуток времени

Блок-схема алгоритма определения массового потока, полученного в процессе сорбции компонент газой смеси микросферами, приведена на рис. 4.14. Во время прохода по всем адсорберам массовый поток компонент газа рассчитыва-

ется по формулам (4.1), (4.2). Полученное значение, умноженное на промежуток времени, прибавляется к массе газа в сорбционном объеме адсорбера, и вычитается из свободного. В адсорбере всегда идет процесс сорбции/десорбции, если в нём есть газ.

4.5 Основные результаты моделирования работы установки по выделению гелия из гелиеносной газовой смеси

В данной главе будет рассмотрено моделирование одного цикла извлечения гелия из метан-гелиевой газовой смеси, который соответствует первым восьми шагам мембранно-сорбционной технологии извлечения гелия из природного газа, описанной в приложении В.

Значения основных параметров установки, газовые константы и начальные условия моделирования приведены в таблице 5.

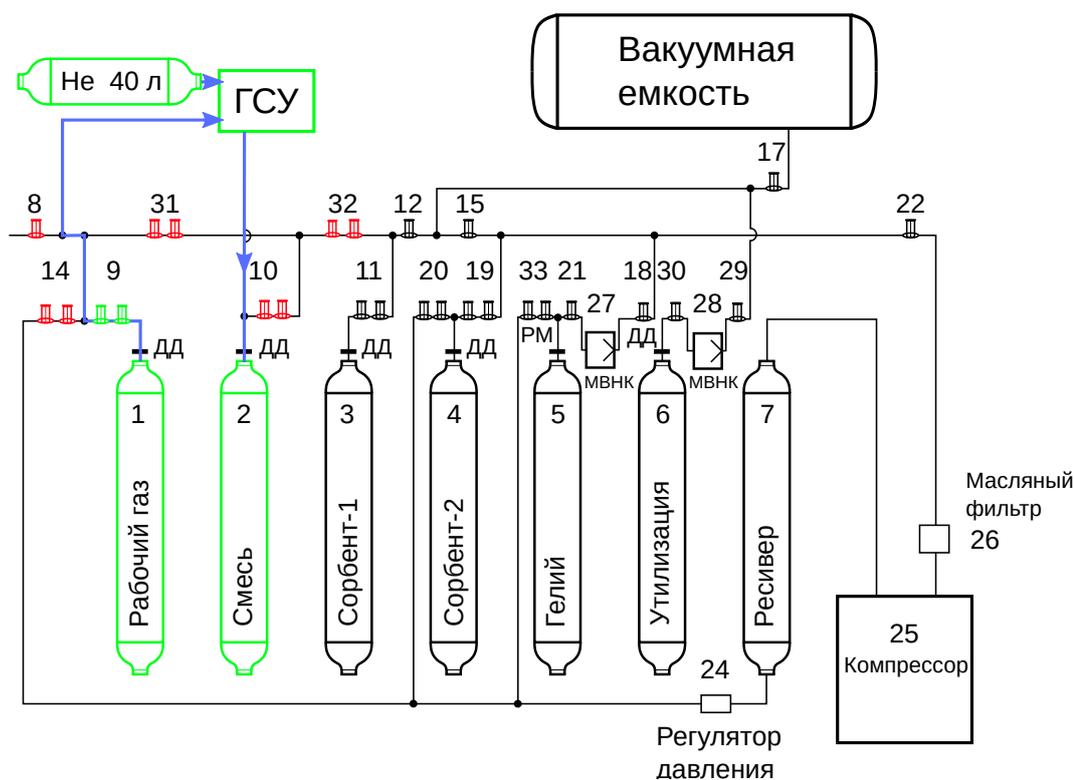


Рисунок 4.15 — Создание метан-гелиевой смеси заданного состава в баллоне 2 (Смесь)

На *подготовительном этапе* происходит заполнение баллона с рабочим газом и баллоном с гелием, перекрываются все клапаны, и установки переходят в режим «выключено».

Таблица 5 — Значения параметров, используемых в численном моделировании извлечения гелия мембранно-сорбционным способом

Параметр	Значение	Размерность
Количество компонент газовой смеси	2	
Атмосферное давление	101 325	Па
Объем атмосферы	10^7	м^3
Объем баллона с чистым гелием	0,04	м^3
Объем вакуумной ёмкости	200	м^3
Начальное давление в вакуумной ёмкости	0	Па
Молярная масса гелия	0,004	кг/моль
Молярная масса метана	0,016	кг/моль
Показатель адиабаты для гелия	1,660	
Показатель адиабаты для метана	1,320	
Удельная теплоёмкость при постоянном давлении гелия	5 290	Дж/кг/К
Удельная теплоёмкость при постоянном давлении метана	2 260	Дж/кг/К
Температура	300	К
Площадь раскрытия клапана	0,15386	см^2
Объем баллона	0,4	м^3
Коэффициент проницаемости микросфер для гелия	$8,21 \cdot 10^{-21}$	кг м/м ² /Па/с
Коэффициент проницаемости микросфер для метана	10^{-30}	кг м /м ² /Па/с
Свободный объем адсорбера	0,2	м^3
Сорбционный объем адсорбера	0,2	м^3
Давление на выходе из регулятора давления	111 458	Па
Критическое давление на входе в регулятор давления	162 120	Па
Площадь максимального раскрытия клапана регулятора давления	1,9625	см^2
Минимальное входное давление компрессора	106 391	Па
Максимальное входное давление компрессора	116 524	Па
Подача компрессора	1/12	$\text{м}^3/\text{с}$
Подача мембранного вакуумного насоса/компрессора (МВНК)	0,03	$\text{м}^3/\text{с}$
Минимальное входное давление мембранного вакуумного насоса/компрессора (МВНК)	200	Па
Максимальное входное давление мембранного вакуумного насоса/компрессора (МВНК)	405 300	Па
Радиус внутреннего сечения подводящих труб	1	см
Объемная концентрация гелия на выходе из газосмесительной установки (ГСУ)	0,001	
Объемная концентрация метана на выходе из газосмесительной установки (ГСУ)	0,999	
Объемный поток на выходе из газосмесительной установки (ГСУ)	0,1	$\text{м}^3/\text{с}$
Давление на выходе из газосмесительной установки (ГСУ)	10,1325	МПа
Давление воздуха в баллоне с рабочим газом	25,33125	МПа
Давление гелия в баллоне с гелием	405 300	Па

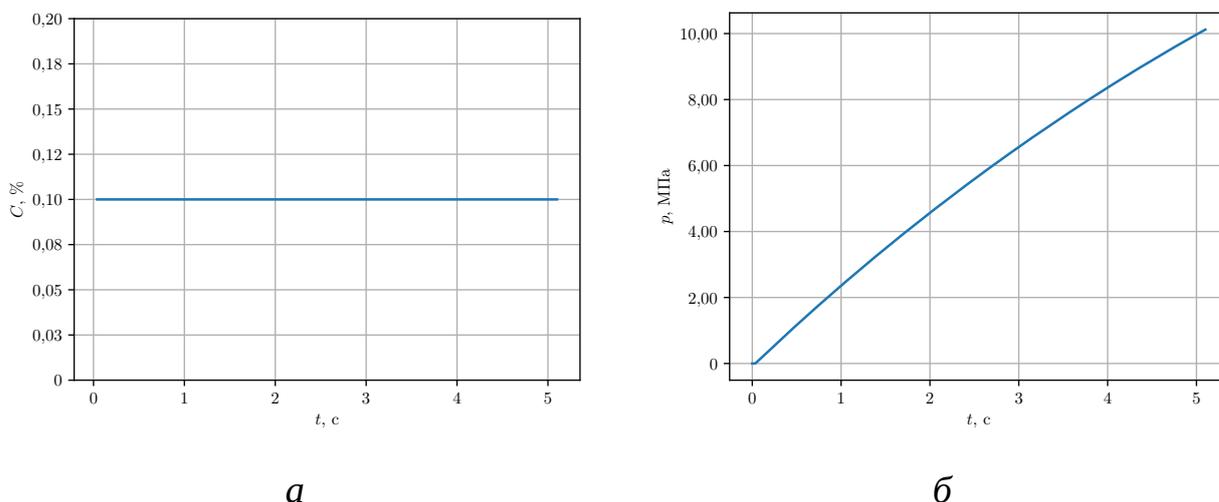


Рисунок 4.16 — Изменение объёмной концентрации гелия (а) и полного давления газа (б) в баллоне 2

Подготовка метан-гелиевой смеси требуемого состава происходит с использованием газосмесительной установки до установления требуемого давления газа. Из рис. 4.16,а и 4.16,б изменения концентрации гелия и давление смеси в Баллоне 2 (Смесь) видно, что в процессе напуска, длящегося примерно 5 с, концентрация гелия устанавливается на отметке 0,1 % (по объёму) при этом давление смеси растёт от 0 до 10,1403 МПа.

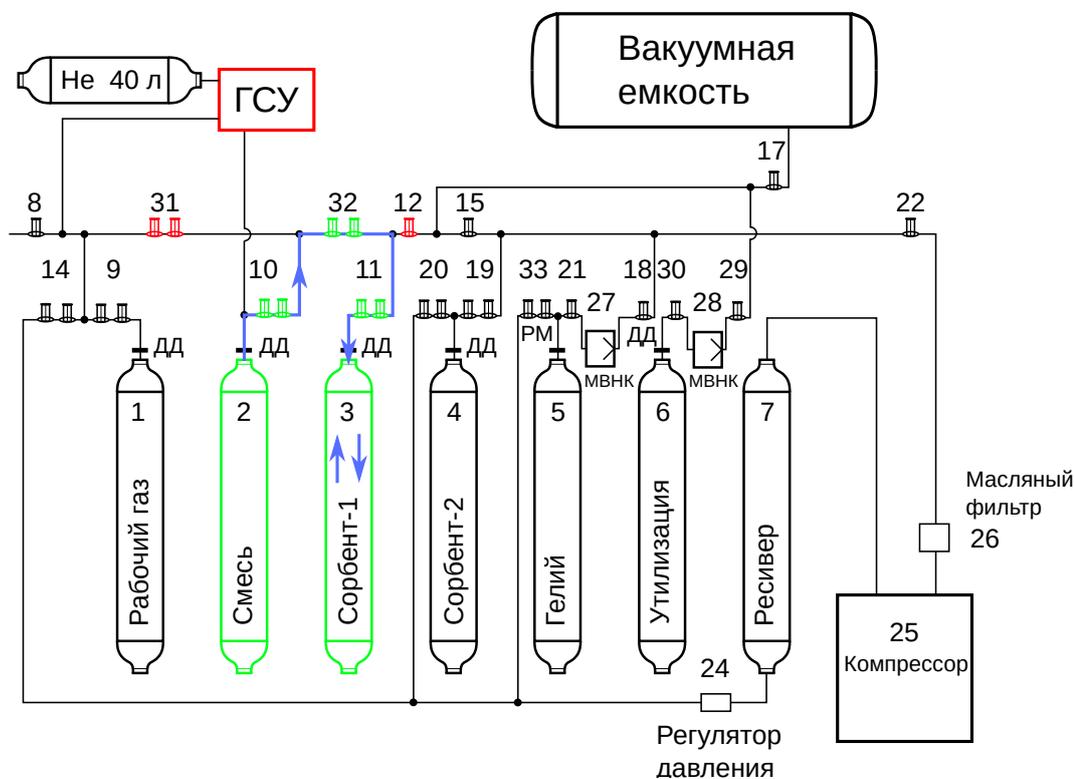


Рисунок 4.17 — Напуск метан-гелиевой смеси в адсорбер 3 (Сорбент-1)

Выравнивание давлений газовой смеси в баллоне 2 (Смесь) и адсорбере 3 (Сорбент-1) происходит через систему промежуточных клапанов в течении 16 с

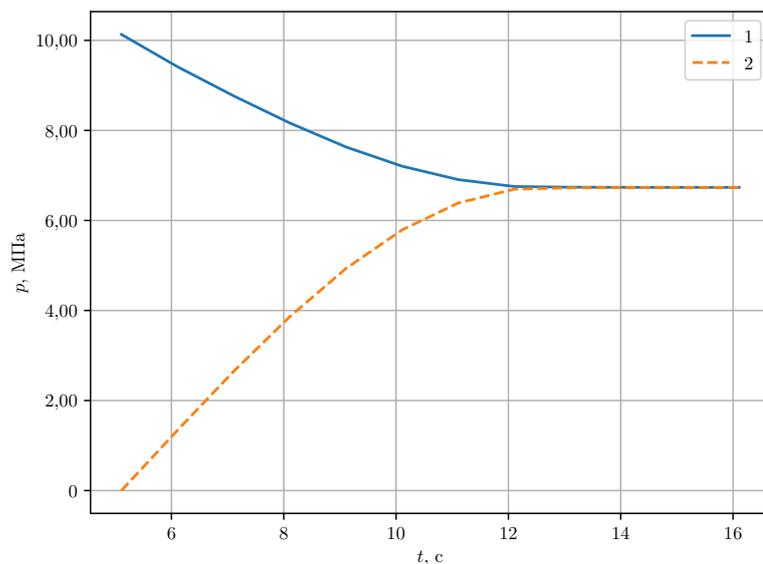


Рисунок 4.18 — Напуск подготовленной смеси из баллона 2 (Смесь) в адсорбер 3 (Сорбент-1): 1 – давление в баллоне 2 (Смесь); 2 – давление в свободном объеме адсорбера 3 (Сорбент-1)

и изображено на рис. 4.18. Так как объем баллона 2 (Смесь) в два раза больше свободного объема адсорбера 3 (Сорбент-1), то равновесное давление смещено к отметке 7 МПа. Как только в адсорбер 3 (Сорбент-1) попадает газовая смесь, то в нём автоматически начинается поглощения компонент смеси микросферами.

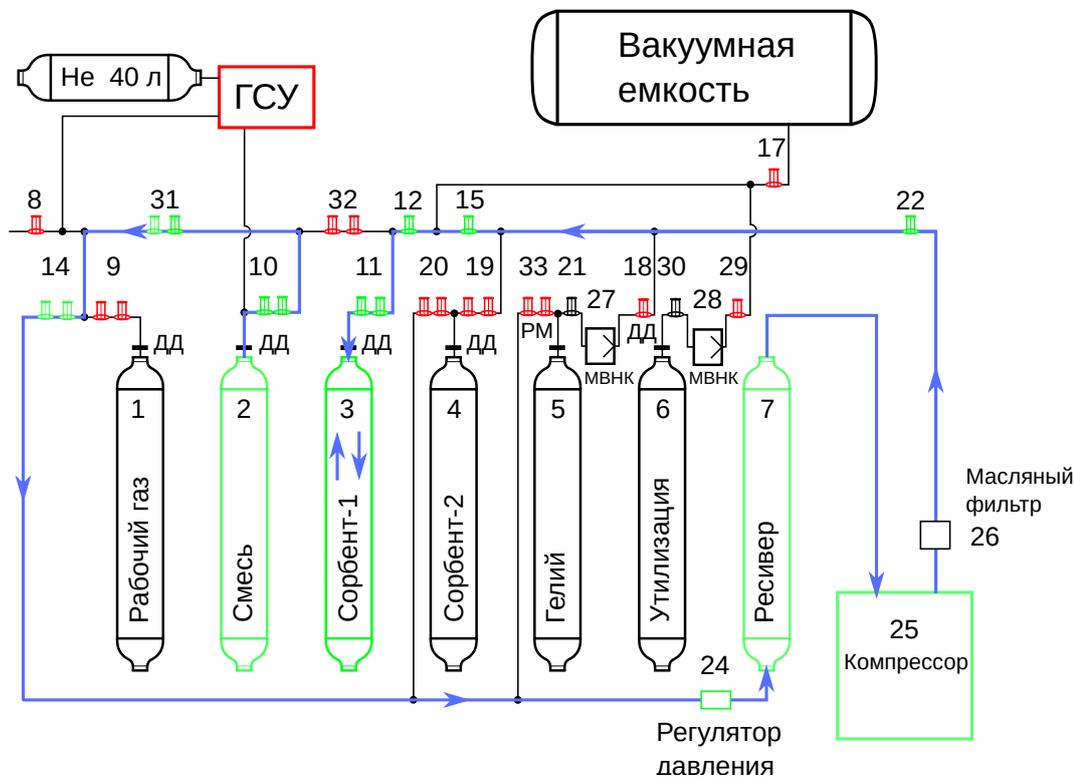


Рисунок 4.19 — Перекачивании подготовленной смеси из баллона 2 (Смесь) в адсорбер 3 (Сорбент-1) посредством компрессора 25

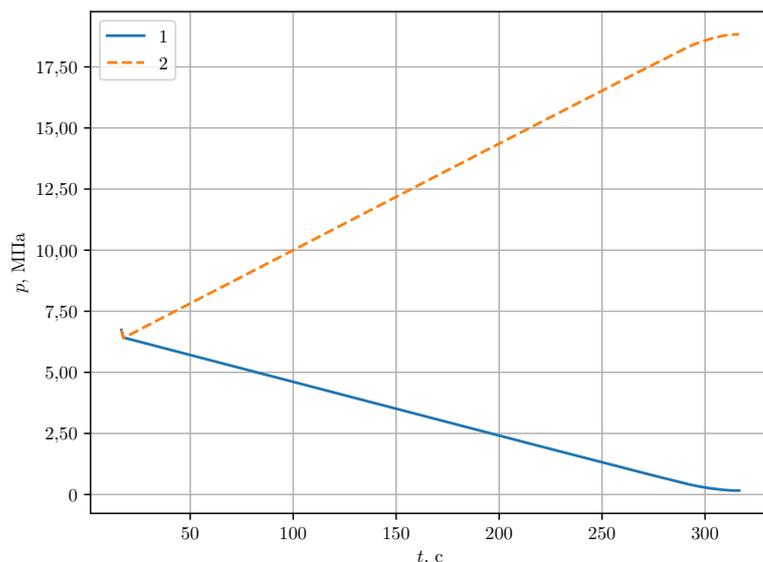


Рисунок 4.20 — Изменение давление смеси в баллоне 2 (Смесь) и адсорбере 3 (Сорбент-1) при перекачивании с использованием компрессора 25: 1 – давление в баллоне 2 (Смесь); 2 – давление в адсорбере 3 (Сорбент-1)

Для перекачивания оставшегося газа из баллона 2 (Смесь) в адсорбер 3 (Сорбент-1) используется компрессор 25 (рис. 4.19). Давление в адсорбере 3 (Сорбент-1) повышается до примерно 19 МПа (рис. 4.20) в течении 320 с. Критерием остановки процесса является падение давления на входе компрессора ниже порогового значения, требуемого для его работы (см. таблицу 5). Наблюдаемое резкое падение давления на первых секундах, вызвано заполнением изначально вакуумированной подводящей арматуры.

Для извлечения гелия из метан-гелиевой смеси необходимо дождаться установления равновесного давления для гелия в адсорбере 3 (Сорбент-1) (рис. 4.21). При этом видно, что метаном, поглощённым микросферами, можно пренебречь в силу его малого объёма (рис. 4.22,а). Критерием окончания процесса поглощения является установление равновесного значения давления гелия (рис. 4.22,б), в данном случае этот процесс длится примерно 1 ч. Время этого этапа связано с параметрами, влияющими на проницаемость микросфер по отношению к гелию, рассматриваемыми в главе 2. При дальнейшей работе установки этот этап будет проходить параллельно с процессом десорбции гелия в соседнем адсорбере.

Так как процесс поглощения гелия в адсорбере 3 (Сорбент-1) остановился, то необходимо переместить газовую смесь в адсорбер 4 (Сорбент-2), и перейти к процессу десорбции. Для этого, сначала газовая смесь в течении порядка 10 с перетекает из адсорбера 3 (Сорбент-1) в адсорбер 4 (Сорбент-2) через серию про-

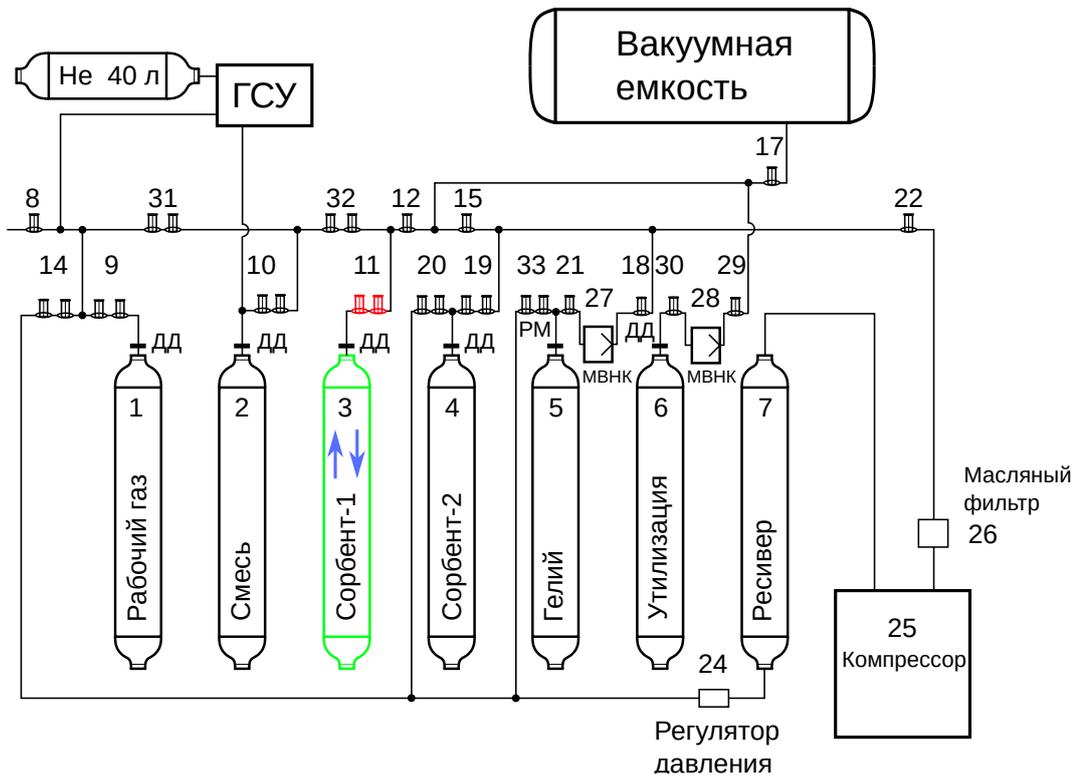
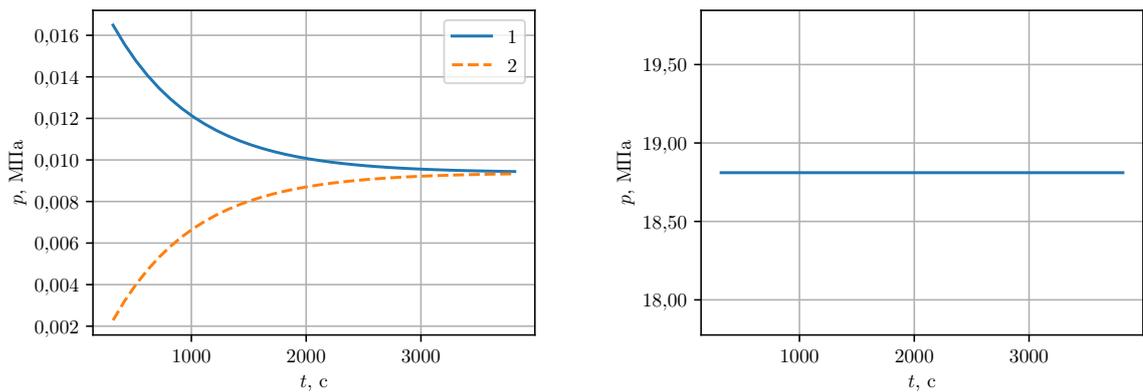


Рисунок 4.21 — Сорбция компонент газовой смеси в адсорбере 3 (Сорбент-1)



a

б

Рисунок 4.22 — Изменение давления гелия (*a*) в свободном и сорбционном объеме и метана (*б*) в свободном объеме адсорбера 3 (Сорбент-1): 1 – давление гелия в свободном объеме адсорбера 3 (Сорбент-1); 2 – давление гелия в сорбционном объеме адсорбера 3 (Сорбент-1)

межуточных клапанов (рис. 4.23). При этом происходит выравнивание давления смеси в свободных объемах обоих адсорберов (рис. 4.24).

Далее остатки смеси перекачиваются, используя компрессор 25 (рис. 4.25). Этот процесс длится около 200 с, и за это время в адсорбере 3 (Сорбент-1) идет процесс десорбции гелия, а в адсорбере 4 (Сорбент-2) – сорбции (рис. 4.26,б). Изменение давления смеси в свободном объеме адсорберов представлено на рис. 4.26,а. Первоначальное резкое падения давления смеси на рисунке связано с заполнением изначально вакуумированных подводящих труб. Процесс пере-

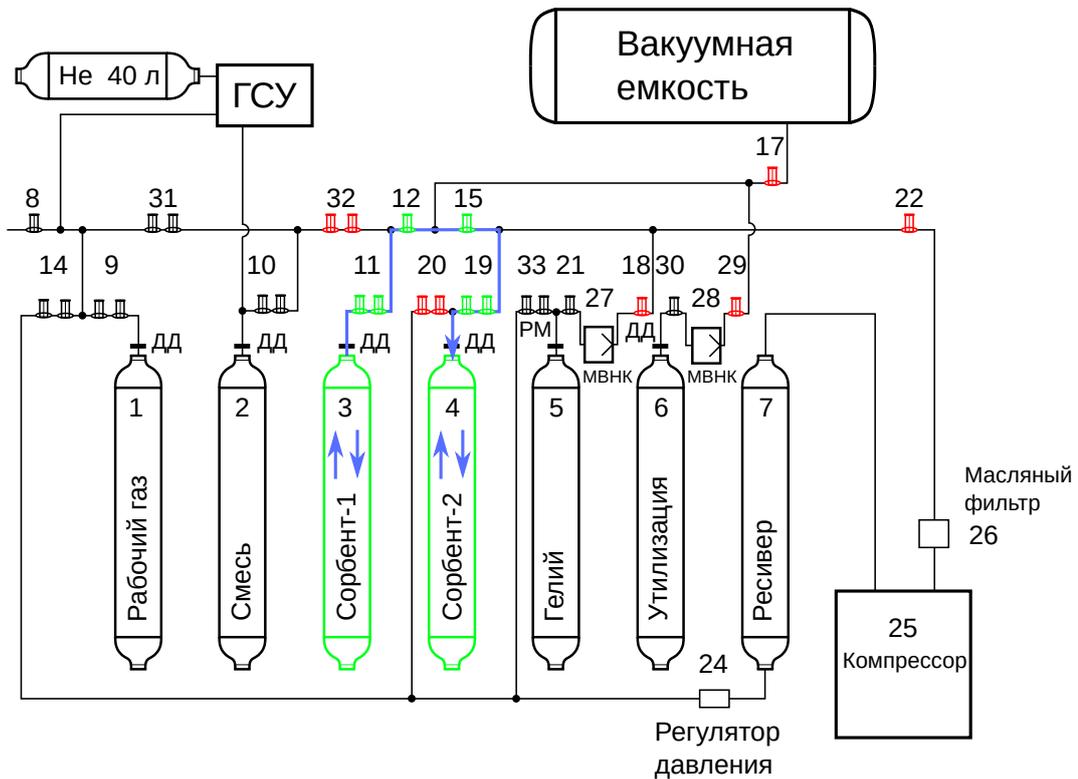


Рисунок 4.23 — Напуск газовой смеси из адсорбера 3 (Сорбент-1) в адсорбер 4 (Сорбент-2)

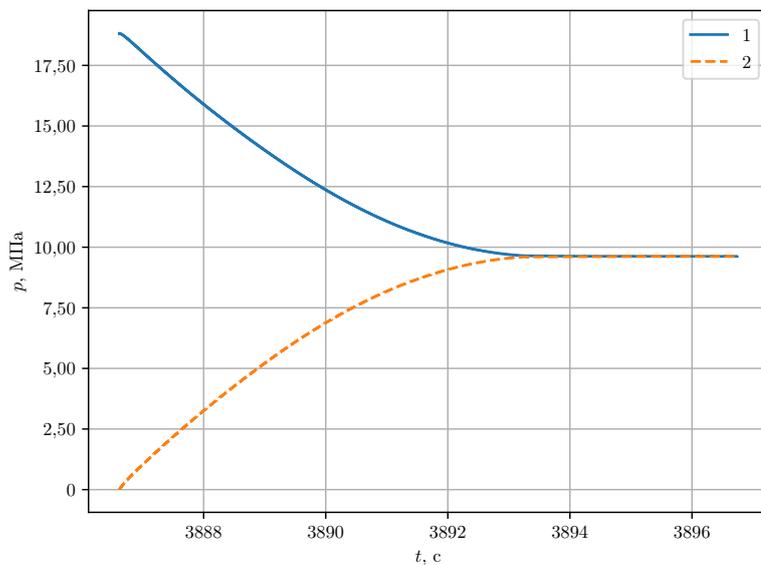


Рисунок 4.24 — Изменение давления при напуске газовой смеси из адсорбера 3 (Сорбент-1) в адсорбер 4 (Сорбент-2): 1 – давление в свободном объеме адсорбера 3 (Сорбент-1); 2 – давление гелия в свободном объеме адсорбера 4 (Сорбент-2)

качивания газа прекращается, как только достигнуто критическое значение по минимально возможному давлению на входе в компрессор (см. таблицу 5).

Процесс вакуумирования (рис. 4.27) состоит из двух этапов: вакуумирование подводящей арматуры и адсорбера 3 (Сорбент-1). На первом этапе удаляются остатки смеси из труб, находящихся под высоким давлением, которые соединяют адсорбер 3 (Сорбент-1) и баллон 5 (Гелий), а на втором – вакуумируется адсор-

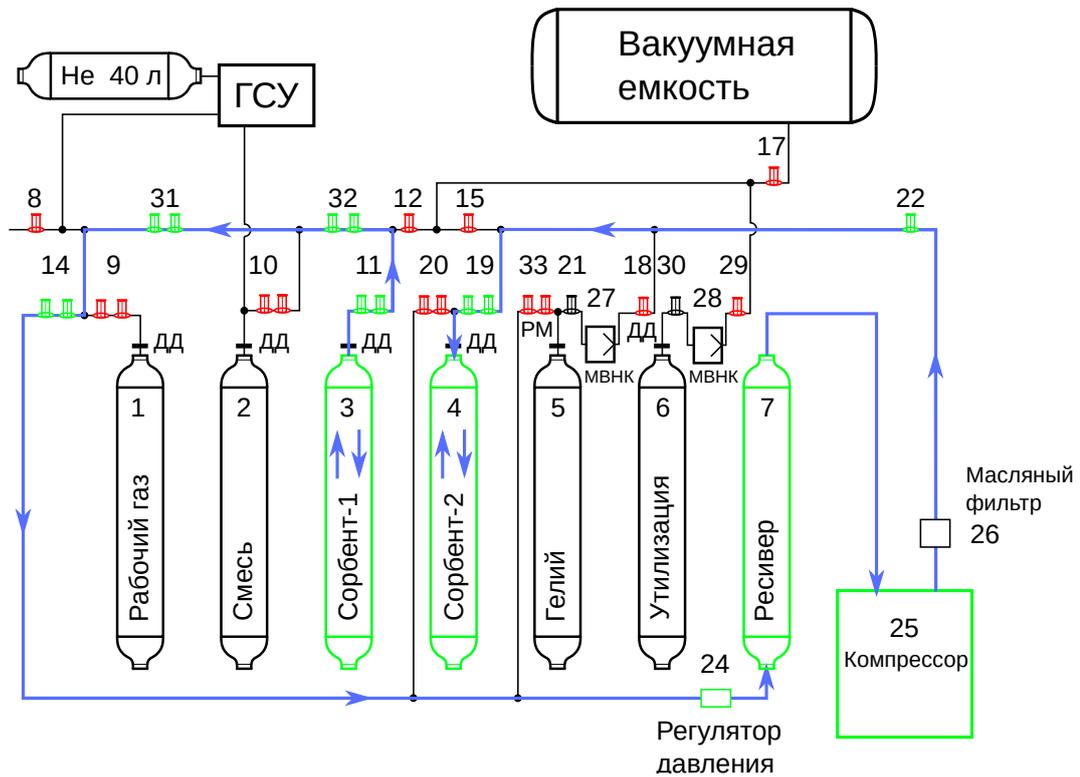


Рисунок 4.25 — Перекачивание газовой смеси из адсорбера 3 (Сорбент-1) в адсорбер 4 (Сорбент-2) с помощью компрессора 25

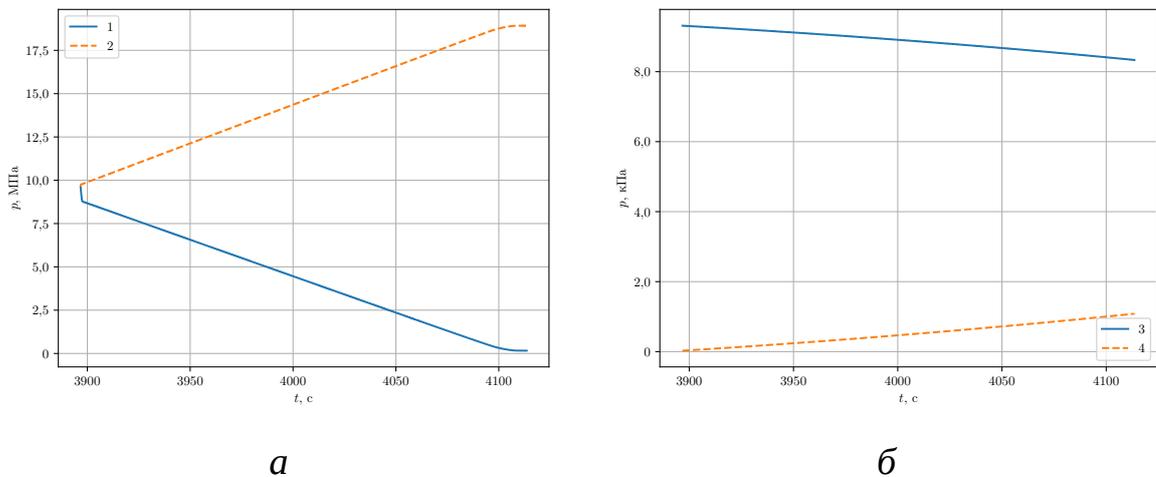


Рисунок 4.26 — Изменение давления при перекачивании газовой смеси из адсорбера 3 (Сорбент-1) в адсорбер 4 (Сорбент-2) с помощью компрессора 25: 1 – давление в свободном объёме адсорбера 3 (Сорбент-1); 2 – давление в свободном объёме адсорбера 4 (Сорбент-2); 3 – давление гелия в адсорбционном объёме адсорбера 3 (Сорбент-1); 4 – давление гелия в адсорбционном объёме адсорбера 4 (Сорбент-2)

бер 3 (Сорбент-1) (рис. 4.28а). Этот процесс позволяет избавиться от избыточного метана, оставшегося в трубах и адсорбере. Первый этап длится не более 2–3 с. Из графика видно, что основной вклад в давление в вакуумную ёмкость вносит остаточный газ из подводящей системы труб, находящийся в них под большим давлением. На рис. 4.28,б приведён график изменения пересчитанной (с учётом

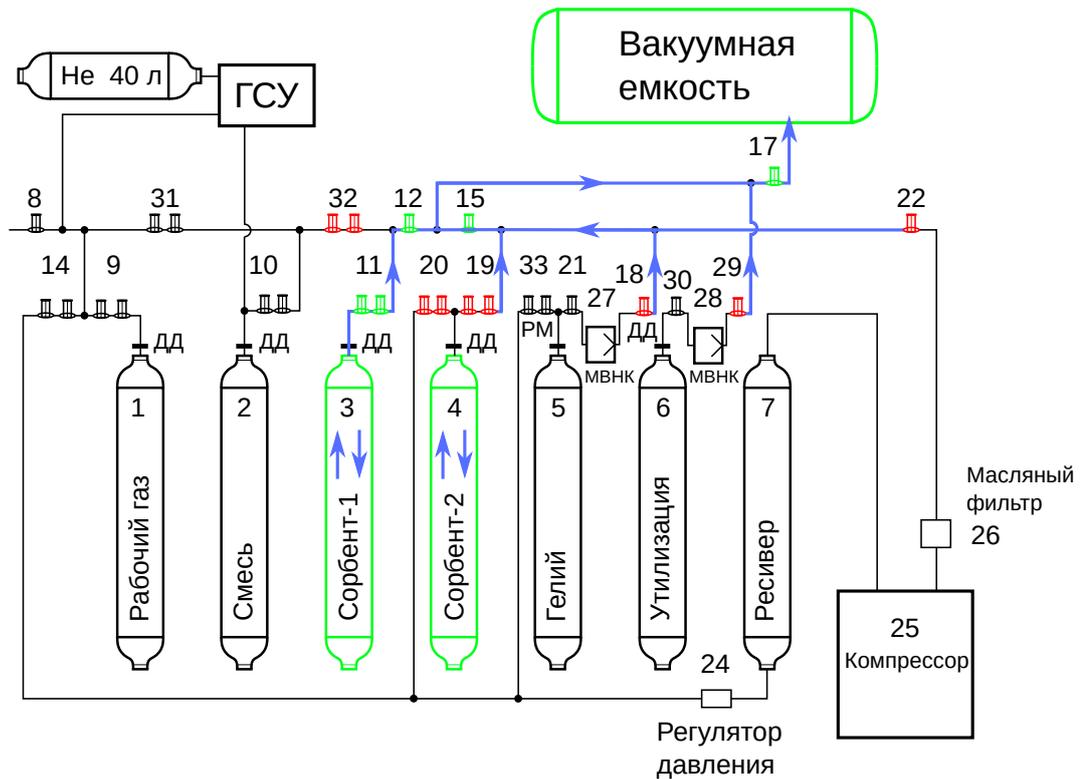


Рисунок 4.27 — Вакуумирование подводящей арматуры и адсорбера 3 (Сорбент-1)

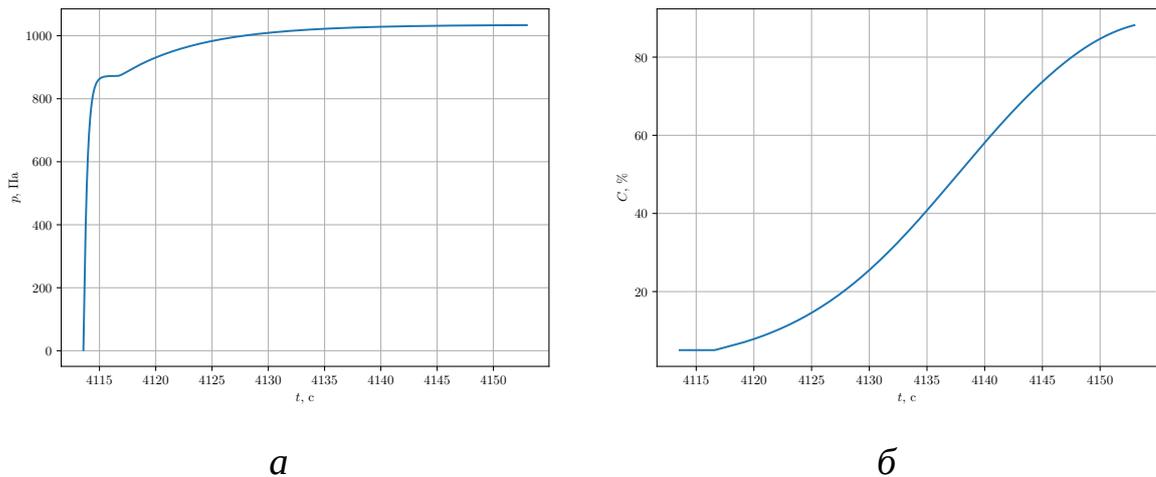


Рисунок 4.28 — Давление в вакуумной ёмкости (а) и пересчитанная (с учётом сорбционного объёма) объёмная концентрация гелия (б) в адсорбере 3 (Сорбент-1) во время вакуумирования

сорбционного объёма) объёмной концентрации гелия в адсорбере 3 (Сорбент-1) во время вакуумирования.

Для окончательного извлечения гелия необходимо перекачать обогащённую гелием смесь из адсорбера 3 (Сорбент-1) в баллон 5 (Гелий) (рис. 4.29). В этом процессе участвует мембранно-вакуумный насос/компрессор (МВНК) 27. Так адсорбер 3 (Сорбент-1) был предварительно вакуумирован, то в подводящей системе труб низкое давление, соответствующее рабочим давлениям МВНК 27. Разряжение, создаваемое МВНК, дополнительно ускоряет десорбцию гелия в ад-

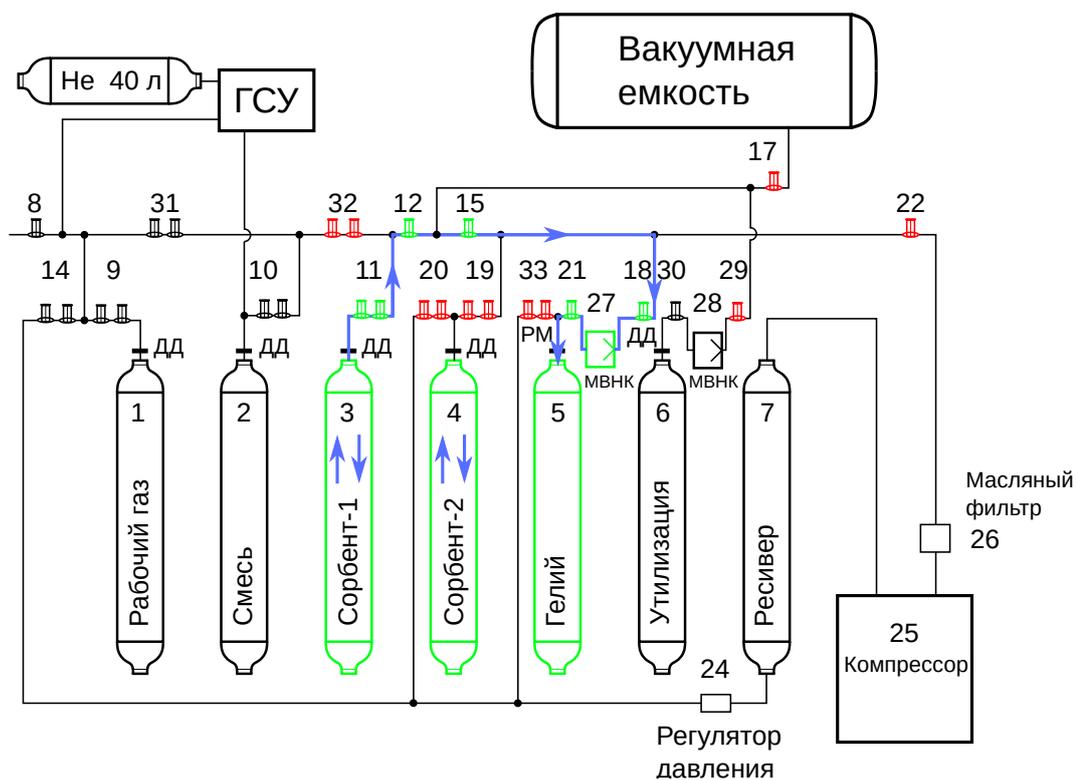


Рисунок 4.29 — Перекачивание обогащённой гелием смеси из адсорбера 3 (Сорбент-1) в баллон 5 (Гелий)

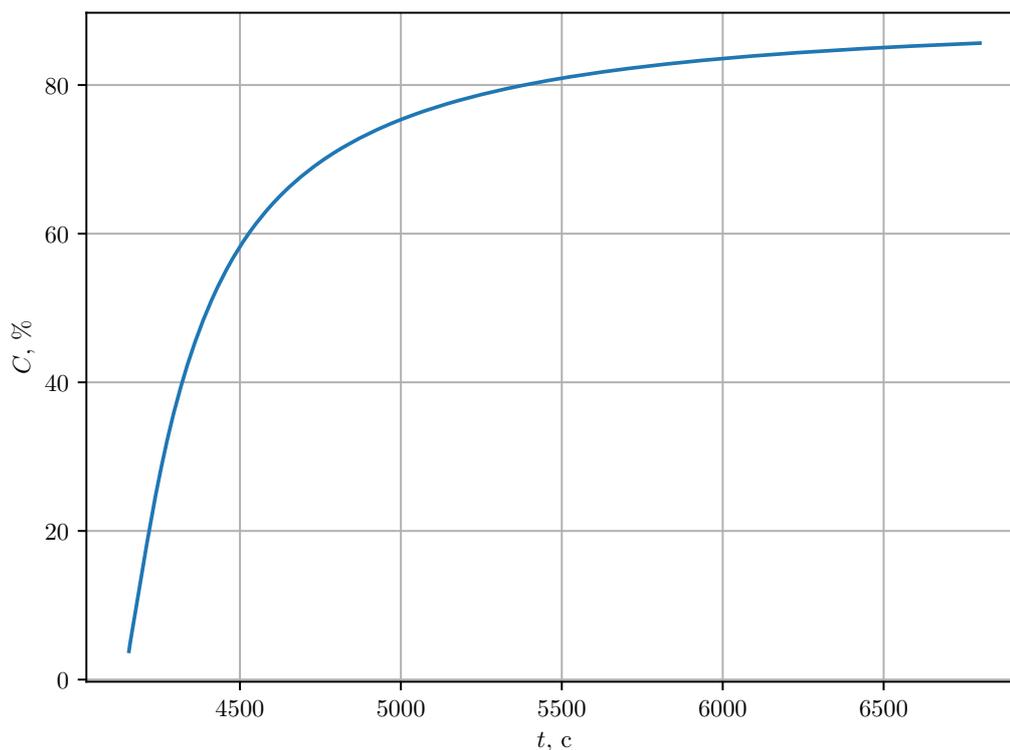


Рисунок 4.30 — Объёмная концентрация гелия в баллоне 5 (Гелий)

сорбере 3 (Сорбент-1). Процесс перекачивания длится около 3000 с и связан со скоростью десорбции гелия из микросфер. На рис. 4.30 показано, как растёт концентрация гелия в баллоне 5 (Гелий). В связи с тем, что по времени сорбция и

десорбция имеют один и тот же порядок, то за этот промежуток времени в адсорбере 4 (Сорбент-2) пройдёт весь цикл извлечения гелия из газовой смеси.

Для дальнейшего извлечения гелия необходимо повторить этапы извлечения гелия, где адсорбер 4 (Сорбент-2) используется в качестве основного.

Распределение гелия в установке в результате одного цикла работы установки изображено на рис. 4.31. За начальную величину массы гелия, относительно которой произведён расчёт, принята масса, находящаяся в адсорбере 3 (Сорбент-1) в начальный момент времени.

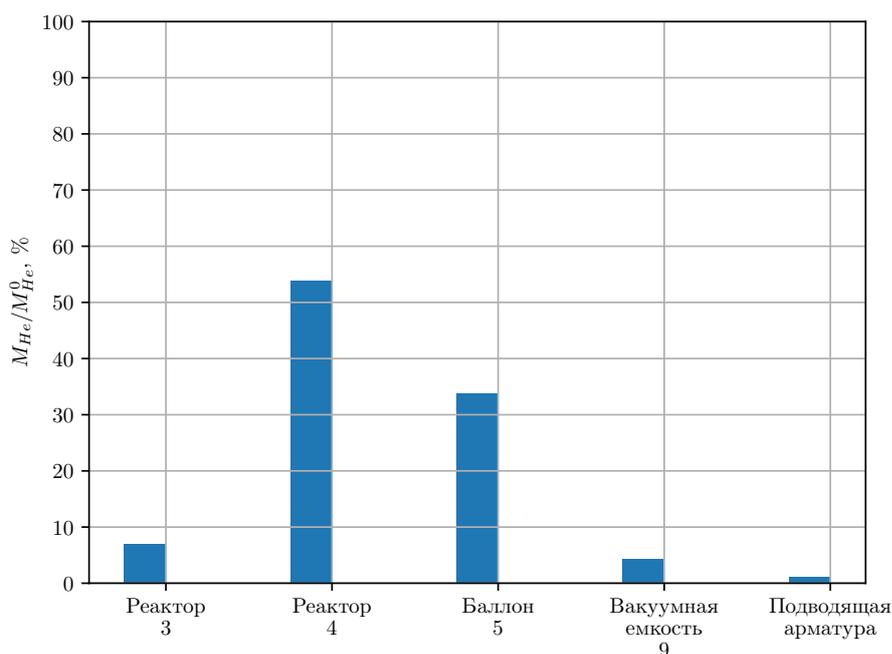


Рисунок 4.31 — Распределение гелия в установке

Из графика видно, что за один цикл было извлечено около 33 % гелия, около 55 % было направлено на дальнейшее извлечение в адсорбер 4 (Сорбент-2). Большое количество гелия в районе 4 % попало в вакуумную ёмкость, что говорит о необходимости сделать байпас для последнего этапа, на котором происходит перекачивание обогащённой гелием смеси в баллон 5 (Гелий). В этом случае не придётся вакуумировать систему труб, соединяющую адсорбер 3 (Сорбент-1) и баллон 5 (Гелий), газ и из которой, вносит основной вклад в увеличение давления в вакуумной ёмкости.

4.6 Моделирование выделения гелия из метан-гелиевой смеси с помощью композитного сорбента

Проведём моделирование процедуры мембранно-сорбционного выделения гелия из метан-гелиевой смеси с помощью композитного сорбента на основе микросфер. Композитный сорбент представляет собой цилиндрические гранулы из оксида алюминия перемешанного с микросферами (приложение А). Его сорбционные параметры были получены в разделе 2.5 и приведены в таблице 6. В отличие от рассматриваемого варианта моделирования процесса сорбции гелия в предыдущем разделе для композитного сорбента необходимо учитывать распределение сорбционных параметров по группам.

Таблица 6 — Сорбционные параметры композитного сорбента

Сорбент	$T, ^\circ\text{C}$	i	Сорбционные параметры					
			$\beta, \text{ч}^{-1}$	$\lambda, \text{ч}^{-1}$	a'	α	α_0	$\varepsilon, \%$
Композитный сорбент на основе микросфер МС-В-1Л широкой фракции	20 ± 5	1	5,193	-5,621	0,39	0,082	0,206	0,46
		2	0,599	-0,622	0,24	0,041		
		3	0,011	-0,012	0,37	0,083		

Представленные данные по удельному сорбционному объёму (α, α_0) характеризуют конкретную засыпку сорбента в адсорбер. Так как укладку гранул в адсорбере можно производить по-разному, а также количество микросфер, содержащихся в гранулах может быть различным, то рассмотрим несколько вариантов, представленных в таблице 7.

Таблица 7 — Возможные варианты удельного сорбционного объёма композитного сорбента для гелия при засыпке в адсорбер

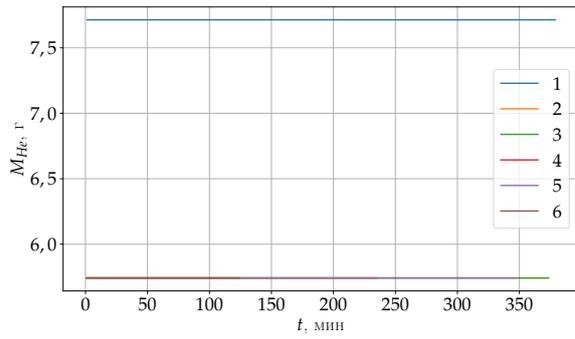
Характеристика	Значение		
Объёмная доля гранул в адсорбере	0,60	0,91	
Объёмная доля сорбционного объёма микросферы в одной грануле	0,14	0,14	0,60
α_0	0,13	0,28	1,20
$t_{1/2}$, мин	48,2	34,3	12,3

В таблице 7 в первой строке приведено значение объёмной доли гранул в адсорбере: 0,60 соответствует случайному заполнению, 0,91 будет реализовано при укладке с использованием шестиугольной упаковки цилиндрических гранул. Во второй строке таблицы представлена объёмная доля сорбционного объёма

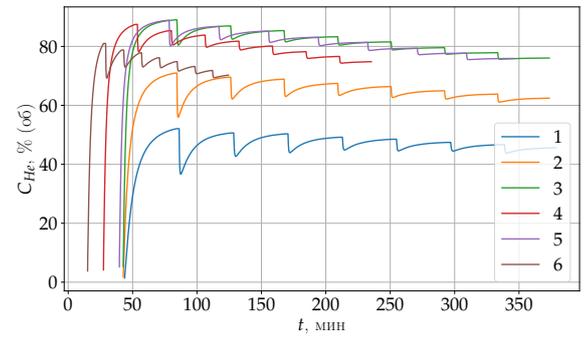
микросферы в одной грануле: 0,14 соответствует гранулам используемым в эксперименте, 0,60 соответствует варианту, как если бы микросферы были плотно упакованы в грануле. В третьей строке представлен суммарный удельный сорбционный объем для гелия соответствующий полученному по столбцу варианту укладки и упаковки. Считается, что внутри гранулы распределение удельных сорбционных объёмов по группам не меняется от варианта упаковки микросфер в грануле и укладки гранул в адсорбер. Рассчитанная величина времени достижения половины равновесного давления в каждом случае приведена в четвёртой строке.

Рассмотрим результаты моделирования нескольких циклов работы установки по выделению гелия из метан-гелиевой смеси с помощью композитного сорбента (см. рис. 4.32). Параметры установки приведены в таблице 5. Кроме того начальное давление газа в исходной смеси в баллоне 2 равно 50 атм и начальная концентрация гелия – 0,344 % (об.). Рассматриваются варианты с различным удельным сорбционным объемом для гелия и временем сорбции в единичном цикле в соответствии с таблицей 7.

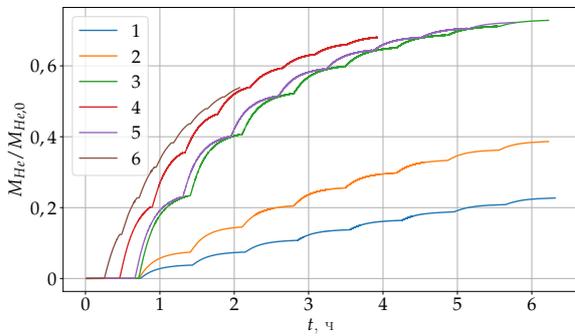
На рис. 4.32,а для верификация расчёта приведено интегральное значение массы гелия, содержащегося в виртуальной установке за исключением баллона 2 (Смесь) с исходной смесью (рис. 4.1). Видно, что оно не меняется со временем, и её величина зависит от удельного сорбционного объёма. В случае 1 при $\alpha_0 = 0,28$ гелия в адсорбер 3 (Сорбент-1) успевают зайти больше, т. к. свободный объем в этом случае больше. На рис. 4.32,б приведена зависимость концентрации гелия в баллоне 5 (Гелий) для сбора гелия от времени. Из графика видно, что максимальная концентрация достигается на первом цикле работы установки, и в дальнейшем она постепенно уменьшается, в следствие невозможности идеально вакуумировать подводящую арматуру к адсорберу. Наилучший вариант обогащения достигается в случае 3 при большом времени сорбции $t_{sorb} = 40$ мин. На рис. 4.32,в приведена зависимость доли выделенного гелия от времени. Самый большой выход в случае 3 достигает примерно 70 %. На рис. 4.32,г показана зависимость доли гелия, находящегося в баллоне с утилизацией и вакуумной ёмкости, от времени. Видно, что минимальные потери достигаются в случаях 3 и 5 в районе 20 %, а максимальные, в случаях 1 и 2 – в районе 40 %. На рис. 4.32,д и е представлены зависимости доли гелия в подводящей арматуре и адсорберах от времени. Показано, что обе эти зависимости растут, а наилучший вариант достигается для вариантов 3 и 5.



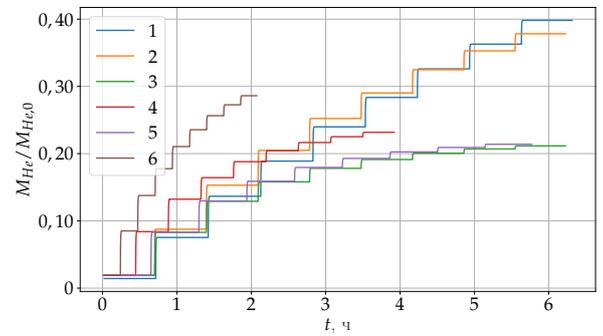
а



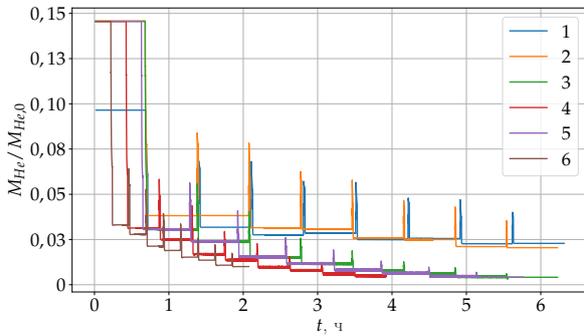
б



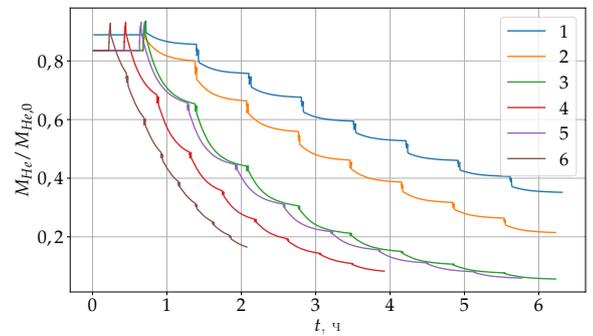
в



г

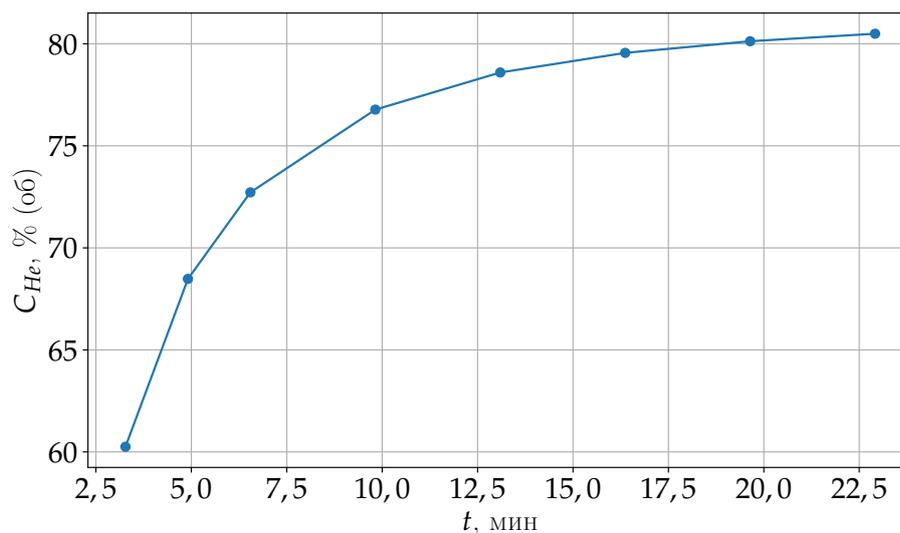


д

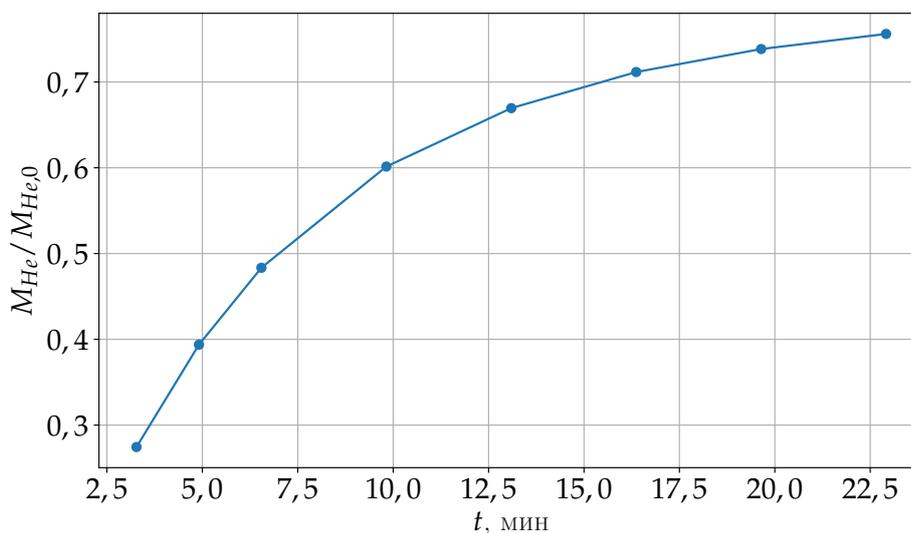


е

Рисунок 4.32 — Зависимость массы гелия в системе, за исключением баллона с исходной смесью (а), концентрации гелия в баллоне для сбора гелия (б), доли выделенного гелия в баллоне для сбора гелия (в), доли гелия в утилизации и вакуумной ёмкости (г), доли гелия в подводящей арматуре (д), доли гелия в адсорберах (е) от времени для различных значений удельного сорбционного объёма α_0 и времени единичной сорбции t_{sorb} : 1 – $\alpha_0 = 0,13$, $t_{sorb} = 40,0$ мин; 2 – $\alpha_0 = 0,28$, $t_{sorb} = 40,0$ мин; 3 – $\alpha_0 = 1,20$, $t_{sorb} = 40,0$ мин; 4 – $\alpha_0 = 1,20$, $t_{sorb} = 24,6$ мин; 5 – $\alpha_0 = 1,20$, $t_{sorb} = 37,0$ мин; 6 – $\alpha_0 = 0,20$, $t_{sorb} = 12,3$ мин.



а



б

Рисунок 4.33 — Зависимость концентрации гелия в баллоне 5 (а) и степени извлечения гелия из исходной смеси (б) после восьми циклов работы установки от времени единичной сорбции

Анализ показывает, что при данных параметрах аппаратуры и сорбционных параметрах сорбента наилучшими из рассмотренных вариантов являются варианты 3 и 5, которые обеспечивают извлечение почти 70 % гелия с его концентрацией в смеси порядка 75 % (об.). Это связано с медленным выходом гелия из микросфер и необходимостью его откачивать в течение длительного промежутка времени. В качестве альтернативного варианта можно рассмотреть вариант 4, который немного уступает по качеству извлечения, но длится в полтора раза меньше (около 4 ч).

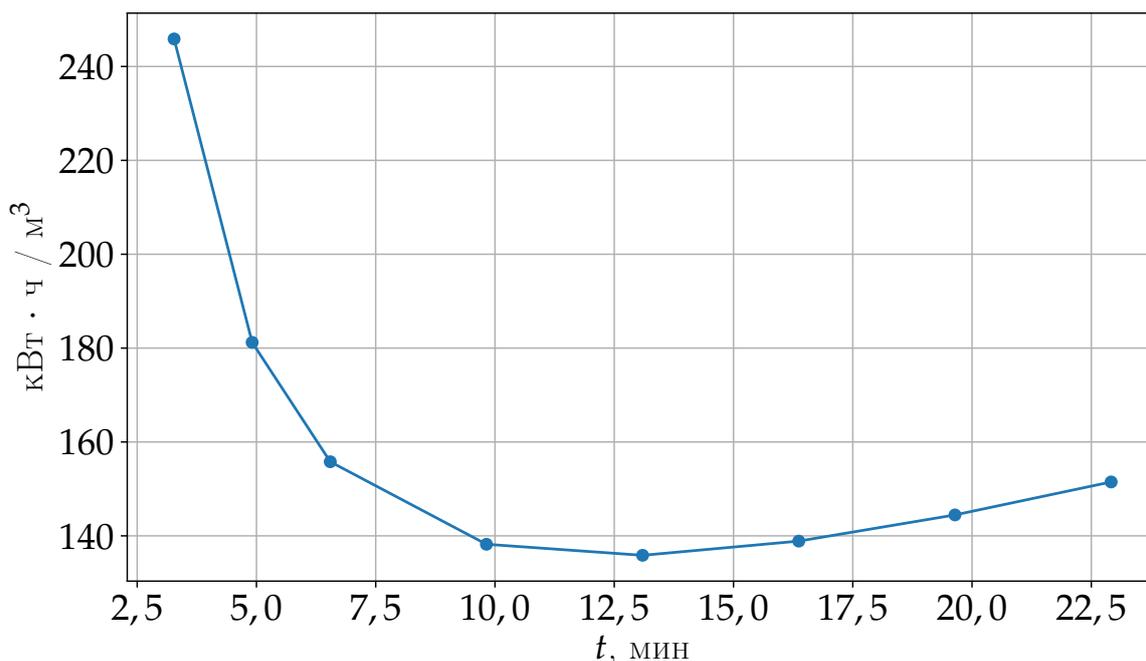


Рисунок 4.34 — Работа совершенная компрессором и мембранным вакуумными насосом-компрессором за восемь циклов работы установки в зависимости от времени единичной сорбции

На рис. 4.33 приведены зависимости концентрации гелия в баллоне 5 и степени извлечения гелия из исходной смеси после восьми циклов работы установки от времени единичной сорбции для $\alpha_0 = 1,20$. Видно, что степень извлечения и концентрация гелия в полученной смеси растут с ростом времени одного цикла. Если положить электрическую мощность компрессора равной 20 кВт, а мембранно вакуумного насоса компрессора — 370 Вт, тогда можно оценить затраты энергии на производство 1 м³ гелия (см. рис. 4.34). Из рисунка следует, что в районе значения 12,5 мин достигается минимум. Это связано, с тем, что рост потребления энергии при работе компрессора происходит пропорционально количеству циклов, а потребление энергии мембранно-вакуумным насосом компрессором пропорционально времени откачивания гелия из адсорбера, которое растёт с увеличением времени единичной сорбции. Таким образом, затраты энергии мембранно-вакуумного насоса компрессора становятся заметными, начиная с некоторого значения.

4.7 Основные выводы

По результатам главы 4 можно сделать следующие основные выводы:

1. Создан цифровой двойник опытно-промышленной установки (ОПУ), реализующей мембранно-сорбционный метод выделения гелия из природного газа, целью которого является определения массовых потоков компонент разделяемой газовой смеси, возникающих между её основным оборудованием, таким как: компрессоры, адсорберы, баллоны, клапаны, регуляторы давления и т. д.
2. Для верификации мембранно-сорбционного метода проведено подробное моделирование одного цикла выделения гелия из метан-гелиевой смеси, содержащей 0,1 % гелия по объёму. Показано, что за один цикл можно извлечь примерно 33 % гелия по массе при объёмном содержании гелия около 90 %.
3. На основании результатов моделирования предложены варианты улучшения схемы выделения гелия, которые могли бы привести к большей степени извлечения гелия и более чистому продукту.
4. Проведено моделирование нескольких циклов процесса выделения гелия из природного газа, на основании сорбента аналогичного композитному сорбенту из микросфер широкой фракции МС-В-1Л, показавшее перспективность такого подхода.
5. Показана возможность извлечения 70 % по массе гелия с концентрацией 75 % (об.) за 230 мин из смеси при давлении 50 атм с концентрацией гелия 0,344 % (об.). Такой результат достигается при укладке цилиндрических гранул в адсорбере в шестиугольную упаковку, при этом объёмная концентрация микросфер в грануле должна достигать 60 %.

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. Разработана математическая модель поглощения гелия сорбентом, состоящим из полых сферических частиц в условиях дисперсионного распределения по приведённым коэффициентам проницаемости (включающего распределение как по размерам, так и по коэффициентам проницаемости), и получено аналитическое решение задачи о сорбции гелия микросферами и сорбентом на основе микросфер в общем виде. На основании математической модели получено разложение временной сорбционной зависимости гелия в виде суммы убывающих экспонент.
2. С использованием временных сорбционных зависимостей для микросфер МС-ВП-А9, МС-В-1Л и композитного сорбента на их основе показано, что полученное решение позволяет точно (погрешность меньше 1 %) описать процесс поглощения гелия выбранными группами микросфер и выполнить их качественный и количественный анализ. Получены приведённые коэффициенты сорбции для различных групп исследуемых микросфер и сорбентов на основе микросфер.
3. В рамках механики многофазных сред разработана математическая модель течения смеси газов, включая гелий и пары воды, в слое покоящегося композитного сорбента, созданного на основе микросфер и пористой матрицы поглотителя влаги из оксида алюминия, для моделирования процесса выделения гелия из газовой смеси методом короткоциклового безнагревной адсорбции (КЦА). Конвективная часть модели представляет собой равновесное по скоростям и температуре фаз приближение с учётом фильтрации в форме Форхгеймера.
4. На основе анализа корней характеристического уравнения показана гиперболичность конвективной части модели течения гелий-воздушной смеси через слой гранулированного сорбента. В случаях, когда скорость потока отлична от нуля, показано существование четырёх вещественных различных характеристических направлений и получена их количественная оценка. В случае, когда поток останавливается, получены собственные значения и показано существование четырёх линейно независимых левых собственных векторов.

5. На основании линеаризации уравнений движения разработана численная модель одномерного течения воздушно-гелиевой смеси через адсорбер, заполненный гранулированным сорбентом с учётом диффузии воздуха и гелия внутрь цилиндрических гранул и удержания гелия микросферами. Проведена верификация численного алгоритма в задачах фильтрации газа через пористую среду и распространения волны давления, образованной пришедшей ударной волной, по газовой среде в рамках рассматриваемой модели. Получено качественное и количественное совпадение эксперимента и расчётных данных.
6. Проведено моделирование фазы обогащения в методе коротко-циклового адсорбции с использованием бифункционального сорбента на основе микросфер, которое показало возможность кратного увеличения концентрации гелия на выходе из адсорбера, при этом концентрации гелия в результирующей воздушно-гелиевой смеси увеличилась практически в два раза (с 0,7 до 1,3 % по массе) при степени извлечения гелия 90,4 %.
7. Создан цифровой двойник, регламент мембранно-сорбционного метода и проведено моделирование одного цикла выделения гелия из метан-гелиевой смеси, показавшие возможность повысить концентрацию гелия с 0,1 % до 90 % (по объёму) со степенью извлечения 30 %. Проведено моделирование выделения гелия из метан-гелиевой смеси (исходная концентрация гелия 0,344 %) помощью композитного сорбента на основе микросфер МС-В-1Л, показавшее возможность выделения концентрата с содержанием гелия до 75 % (об.) при степени извлечения приблизительно равной 75 %.

В результате проведённых исследований, можно сделать вывод, что микросферы являются перспективным материалом для использования в роли мембранных элементов для выделения гелия из газовой смеси.

В заключение автор выражает благодарность и большую признательность научному руководителю Академику РАН Фомину В. М. за поддержку, помощь, обсуждение результатов и научное руководство. Также автор благодарит соавторов Зиновьева В. Н., Казанина И. В., Пака А. Ю., Лебигу В. А., за организацию экспериментов и обсуждение результатов, красноярских и омских коллег Аншица А. Г., Фоменко Е. В., Верещагина С. Н., Булучевского Е. А. за предоставленные образцы ценосфер и композитного сорбента на основе микросфер и многолетнюю коллаборацию, Филиппова А. А. за предоставленные фотографии микросфер

и композитного сорбента и авторов шаблона *Russian-Phd-LaTeX-Dissertation-Template* за помощь в оформлении диссертации.

Список литературы

1. *Фастовский, В. Г.* Инертные газы / В. Г. Фастовский, А. Е. Ровинский, Ю. В. Петровский. — Изд. 2-е. — М. : Атомиздат, 1972. — 352 с.
2. *Якуцени, В. П.* Традиционные и перспективные области применения гелия / В. П. Якуцени // Нефтегазовая геология. Теория и практика. — 2009. — Т. 4, № 1. — С. 1—13.
3. *Якуцени, В. П.* Историко-аналитический обзор законодательного обеспечения эффективного использования и сохранения ресурсов гелия в США / В. П. Якуцени // Нефтегазовая геология. Теория и практика. — 2008. — Т. 3, № 4. — С. 1—9.
4. Комплексный реинжиниринг процессов хозяйственного освоения ресурсов гелия на Востоке России / В. А. Крюков [и др.]. — Новосибирск : ИЭОПП СО РАН, 2012. — 184 с.
5. *Долгушев, С. В.* Гелий: его значение в промышленности, современные и перспективные способы производства / С. В. Долгушев, В. М. Фомин. — Новосибирск : Препр./Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, 2003. — 23 с.
6. *Конторович, А. Э.* Состояние гелиевой промышленности России и мира и перспективы освоения месторождений гелийсодержащего природного газа Восточной Сибири и Республики Саха : тех. отч. / А. Э. Конторович ; Аналит. доклад/Сибирское отделение РАН, Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии им. академика А.А.Трофимука, Институт геологии нефти и газа. — Новосибирск, 2004. — 145 с.

7. *Симоненко, Ю. М.* Криогенные методы получения гелия из атмосферы / Ю. М. Симоненко // Холодильная техника и технология. — 2014. — Т. 50, № 2. — С. 64—70.
8. *Якуцени, В. П.* Сырьевая база гелия в мире и перспективы развития гелиевой промышленности / В. П. Якуцени // Нефтегазовая геология. Теория и практика. — 2014. — Т. 4, № 2. — С. 1—24.
9. A Review of Conventional and Emerging Process Technologies for the Recovery of Helium from Natural Gas / T. E. Rufford [et al.] // Adsorption Science & Technology. — 2014. — Vol. 32, no. 1. — P. 49—72.
10. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Noble Gases. / P. Häussinger [et al.]. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. — 54 p.
11. *Баррон, Р. Ф.* Криогенный системы: Пер. с англ. / Р. Ф. Баррон. — 2-е изд. — М. : Энергоатомиздат, 1989. — 408 с.
12. *Андреев, И. Л.* Гелиевая промышленность в России и мировой опыт создания и эксплуатации гелиевого оборудования / И. Л. Андреев // Хим. нефт. машиностр. — 1995. — Т. 2. — С. 16—22.
13. Извлечение гелия. — URL: http://www.niihim mash.ru/napravlenija_dejatelnosti/kompleksnoe_proektirovanie/izvlechenie_gelija/ (дата обр. 18.08.2017).
14. Оренбургский гелиевый завод. — URL: <https://pererabotka.gazprom.ru/orenburgskij-gelievuj-zavod/> (дата обр. 12.01.2022).
15. Амурский газоперерабатывающий завод. — URL: <https://www.gazprom.ru/projects/amur-gpp/> (дата обр. 12.01.2022).

16. *Степанов, В. В.* Оптимизационные технико-экономические исследования энерготехнологических установок производства СПГ и электроэнергии с извлечением гелия / В. В. Степанов. — Ирк., 2009. — 26 с. — URL: <http://dlib.rsl.ru/viewer/01003472846> (дата обр. 11.08.2017).
17. *Barrer, R. M.* Diffusion in and through solids / R. M. Barrer. — Cambridge ser. phys. chem., 1951.
18. A Review of Conventional and Emerging Process Technologies for the Recovery of Helium from Natural Gas / S. A. Stern [et al.] // Ind. Eng. Chem. — 1965. — Vol. 57, no. 2. — P. 49—60.
19. *Kagramanov, G.* Physical and Mechanical Properties of Hollow Fiber Membranes and Technological Parameters of the Gas Separation Process / G. Kagramanov, V. Gurkin, E. Farnosova // Membranes. — 2021. — July. — Vol. 11, no. 8. — URL: <https://europepmc.org/articles/PMC8398972>.
20. *Харитонов, А. П.* Прямое фторирование полимерных изделий – от фундаментальных исследований к практическому использованию / А. П. Харитонов // Известия академии наук. Энергетика. — 2008. — № 2. — С. 149—159.
21. *Роговенко, Е. С.* Влияние кислотного травления на проницаемость микросферических мембран на основе ценосфер в отношении гелия и неона / Е. С. Роговенко, В. В. Юмашев, Е. В. Фоменко // Журнал сибирского федерального университета. Серия: Химия. — 2015. — Т. 8, № 3. — С. 359—369.
22. Мембранные технологии извлечения гелия из природных газов, перспективы развития российской гелиевой промышленности / В. А. Голубева [и др.] // Переработка газа и газового конденсата. — 2021. — Т. 816, № 5. — С. 20—26.
23. *Милованов, С. В.* Разработка и внедрение инновационной технологии извлечения гелия из природного газа / С. В. Милованов, Н. Н. Кисленко, А. Д. Тройников // Научный журнал российского газового общества. — 2016. — № 2. — С. 10—17.

24. Акчурин, В. Р. Ковыктинское ГКМ – опытный полигон для испытания мембранных технологий извлечения гелия / В. Р. Акчурин, А. Р. Башаров, Е. В. Добрынин // Газовая промышленность. Новые технологии и оборудование. — 2019. — Т. 782, № 1. — С. 114—115.
25. Промышленная установка мембранного выделения гелия на Чаяндинском НГКМ – уникальный проект ООО «Газпром проектирование» / В. А. Вагарин [и др.] // Наука и техника в газовой промышленности. — 2020. — № 4. — С. 16—26.
26. Talu, O. Molecular Simulation of Adsorption: Gibbs Dividing Surface and Comparison with Experiment / O. Talu, A. L. Myers // AIChE Journal. — 2001. — Vol. 47, no. 5. — P. 1160—1168.
27. Gumma, S. Gibbs Dividing Surface and Helium Adsorption / S. Gumma, O. Talu // Adsorption. — 2003. — Vol. 9, no. 1. — P. 17—28.
28. Tomar, D. S. Potential parameters for helium adsorption in silicalite / D. S. Tomar, M. Singla, S. Gumma // Microporous and Mesoporous Materials. — 2011. — Vol. 142, no. 1. — P. 116—121.
29. Arami-Niya, A. Novel Adsorbents for Natural Gas Separation and Purification : PhD thesis / Arami-Niya Arash. — The University of Queensland, 2017.
30. Method And Apparatus For Fractionating Gaseous Mixtures By Adsorption : пат. США 2944627 / C. W. Skarstrom ; Esso Research, and Engineering Company. — Заявл. 12.07.1960.
31. Математическое моделирование и управление процессом короткоцикловой безнагревной адсорбции / В. Г. Матвейкин [и др.]. — М. : Издательство Машиностроение-1, 2007. — 140 с.
32. Cheng, H. C. Separation of helium-methane mixtures by pressure swing adsorption / H. C. Cheng, F. B. Hill // AIChE Journal. — 1985. — Vol. 31, no. 1. — P. 95—102.

33. *Bird, G.* Separation of Nitrogen from Helium Using Pressure-Swing Adsorption / G. Bird, W. H. Granville // In *Advances in Cryogenic Engineering*. — 1995. — Vol. 19. — P. 463—473.
34. *Амосова, О. Л.* Мембранно-адсорбционные методы выделения водорода из многокомпонентных газовых смесей биотехнологии и нефтехимии / О. Л. Амосова, О. В. Малых, В. В. Тепляков // *Мембраны. Критические технологии*. — 2008. — Т. 38, № 2. — С. 26—39.
35. Способ разделения газовой смеси : Патент на изобретение РФ (Заявка № 2000101531/12. Приоритет от 17.01.2000.) №.2161527 / С. В. Долгушев, В. М. Фомин, В. П. Фомичев. — Заявл. 2001.
36. Система и способ разделения газовой смеси / В. М. Фомин [и др.] (Российская Федерация) ; заявитель ИТПМ СО РАН ; патент. поверенный Симонов Б. П. — № 2291740 ; заявл. 20.01.2007 ; опубл. 10.08.2006, Бюл. № 2 ; приоритет 24.02.2005, 2005105093/15 (Рос. Федерация). — 7 с. : ил. — URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_37590925_33945748.pdf.
37. Способ разделения многокомпонентной парогазовой смеси / В. М. Фомин [и др.] (Российская Федерация) ; заявитель ИТПМ СО РАН ; патент. поверенный Симонов Б. П. — № 2508156 ; заявл. 27.02.2014 ; опубл. 10.11.2013, Бюл. «Изобретения. Полезные модели», № 6 ; приоритет 03.05.2012, 2012118350 (Рос. Федерация). — 7 с. : ил. — URL: https://patents.s3.yandex.net/RU2508156C2_20140227.pdf.
38. *Верещагин, А. С.* Стекланные шарики для солнечного газа / А. С. Верещагин // *Наука из первых рук*. — 2010. — Т. 5. — С. 32—37.
39. *Нигматулин, Р. И.* Динамика многофазных сред. Часть I. / Р. И. Нигматулин. — М.: Наука. Гл. ред. физ-мат лит., 1987.
40. *Соу, С.* Гидродинамика многофазных систем / С. Соу. — М. : МИР, 1971. — 527 с.

41. *Рахматулин, Х. А.* Основы газодинамики взаимопроникающих движений сжимаемых сред / Х. А. Рахматулин // Прикладная математика и механика. — 1956. — Т. 20, № 2. — С. 184—195.
42. *Darcy, H.* Les fontaines publiques de la ville de Dijon : exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau / H. Darcy. — 1856.
43. *Forchheimer, P.* Wasserbewegung durch Boden Zeit / P. Forchheimer // Zeitz. ver. Deutsch Ing. — 1901. — Jg. 45. — S. 1782—1788.
44. *Басниев, К. С.* Нефтегазовая гидромеханика: Учебное пособие для вузов / К. С. Басниев, Н. М. Дмитриев, Г. Д. Розенберг. — М.-Ижевск : Институт компьютерных исследований, 2005. — 544 с.
45. *Нигматулин, Р. И.* Динамика многофазных сред. Часть II. / Р. И. Нигматулин. — М.: Наука. Гл. ред. физ-мат лит., 1987.
46. Сверхзвуковые двухфазные течения в условиях скоростной неравновесности частиц / Н. Н. Яненко [и др.]. — Новосибирск : «Наука», 1980.
47. Ударно-волновые процессы в двухкомпонентных и двухфазных средах / С. П. Киселев [и др.]. — Новосибирск : ВО «Наука», Сибирская издательская фирма, 1992. — 261 с.
48. *Судос, П. Т.* Осреднённые гидротермодинамические уравнения многофазных, многокомпонентных сред при наличии фазовых превращений / П. Т. Судос, М. А. Пудовкин // ВИНТИ. — 1976. — № 2656—76. — С. 1—13.
49. *Ковалев, Ю. М.* Анализ инвариантности относительно преобразования Галилея некоторых математических моделей многокомпонентных сред / Ю. М. Ковалев, В. Ф. Куропатенко // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Матем. моделирование и программирование. — 2012. — Вып. 13. — С. 69—73.

50. *Нигматулин, Р. И.* Механика сплошной среды. Кинематика. Динамика. Термодинамика. Статистическая динамика / Р. И. Нигматулин. — М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 640 с.
51. *Николаевский, В. Н.* Пространственное осреднение и теория турбулентности / В. Н. Николаевский. — М. : АН СССР, 1961. — 69 с.
52. *Николаевский, В. Н.* Собрание трудов. Геомеханика. Том 2. Земная кора. Нелинейная сейсмика. Вихри и ураганы / В. Н. Николаевский. — М.-Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Итститут компьютерных исследований, 2010. — 560 с.
53. *Whitaker, S.* The Method of Volume Averaging / S. Whitaker. — Springer Science+Business Media Dordrecht, 1999. — 220 p.
54. *Gray, W. G.* Introduction to the Thermodynamically Constrained Averaging Theory for Porous Medium Systems / W. G. Gray, C. T. Miller. — Springer, Cham, 2014. — 582 p.
55. *Хорошун, Л. П.* О математической модели неоднородного деформирования композитов / Л. П. Хорошун // Прикладная механика. — 1996. — Т. 32, № 5. — С. 22—29.
56. *Хорошун, Л. П.* Математические модели и методы механики стохастических композитных материалов / Л. П. Хорошун // Прикладная механика. — 2000. — Т. 36, № 10. — С. 30—62.
57. *Шермергор, Т. Д.* Теория упругости микронеоднородных / Т. Д. Шермергор. — М. : Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», 1977. — 400 с.
58. *Hashin, Z.* A Variational Approach to the Theory of the Elastic Behaviour of Polycrystals / Z. Hashin, S. Shtrikman // J. Mech. Phys. Solids. — 1962. — Vol. 10, issue 4. — P. 343—352.

59. *Бахвалов, Н. С.* Осреднение процессов в периодических средах. Математические задачи механики композиционных материалов / Н. С. Бахвалов, Г. П. Панасенко. — М. : Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1984. — 352 с.
60. *Хаппель, Д.* Гидродинамика при малых числах Рейнольдса / Д. Хаппель, Б. Г. — М. : Издательство «Мир», 1976. — 632 с.
61. Компоненты зол и шлаков ТЭС / Л. Я. Кизильштейн [и др.]. — М.: Энергоатомиздат, 1995.
62. Природа, химический и фазовый состав состав энергетических зол Челябинских углей / Э. В. Сокол [и др.]. — Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2001. — 103 с.
63. Состав и строение оболочки ценосфер золы-уноса от сжигания угля Кузнецкого бассейна / Е. В. Фоменко [и др.] // Химия твердого топлива. — 2014. — № 2. — С. 55—64.
64. *Верещагин, С. Н.* Содержание частиц различного размера и плотности в концентратах ценосфер летучих зол от сжигания углей Кузнецкого бассейна / С. Н. Верещагин, Л. И. Куртеева, А. Г. Аншиц // Химия в интересах устойчивого развития. — 2008. — № 16. — С. 529—536.
65. *Фоменко, Е. В.* Состав, строение и гелиевая проницаемость стеклокристаллической оболочки ценосфер / Е. В. Фоменко, Н. Н. Аншиц, А. Г. Аншиц // Физика и химия стекла. — 2019. — Т. 45, № 1. — С. 42—55.
66. Способ переработки отходов тепловых электростанций : Патент на изобретение РФ (Заявка № 5006192/33. Приоритет от 09.08.1991) №.013410 / В. М. Маркелов [и др.] ; Фонд Информационного Обеспечения Науки. — Заявл. 1994.

67. Способ получения микросфер из водной суспензии летучей золы тепловых электростанций : Патент на изобретение РФ (Заявка № 97101778/03. Приоритет от 04.02.1997) №.2129470 / А. Г. Аншиц [и др.] ; Фонд Информационного Обеспечения Науки. — Заявл. 27.04.1999.
68. *Chaves, J. F.* Recovery of cenospheres and magnetite from coal burning power plant fly ash / J. F. Chaves, D. Morales, R. Lastra // *Trans. of Iron and Steel Ins. of Japan.* — 1987. — Vol. 27, no. 7. — P. 531—538.
69. Детонационные характеристики эмульсионных ВВ с ценосферами / В. В. Сильвестров [и др.] // *Горный журнал.* — 2006. — № 5. — С. 62—64.
70. Полифункциональные микросферические материалы для долговременного захоронения жидких радиоактивных отходов / Т. А. Верещагина [и др.] // *Физика и химия стекла.* — 2008. — Т. 34, № 5. — С. 712—726.
71. *Васильева, Н. Г.* Отверждение Cs-137-содержащих радиоактивных отходов в минералоподобных матрицах на основе ценосфер для долговременного захоронения в гранитоидах / Н. Г. Васильева, Т. А. Верещагина // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: химия.* — 2015. — Т. 8, № 3. — С. 346—358.
72. Способ получения микросферического сорбента для очистки жидких отходов от радионуклидов, ионов цветных и тяжелых металлов : Патент на изобретение РФ (Заявка № 2004112726/15. Приоритет от 26.04.2004) №.2262383 / А. Г. Аншиц, Т. А. Верещагина, Е. В. Фоменко ; ИХХТ СО РАН. — Заявл. 2015.
73. Огнетушащий порошок и способ его получения : Патент на изобретение РФ (Заявка № 2011148204/05. Приоритет от 25.11.2011) №.2465938 / А. Г. Аншиц [и др.] ; ИХХТ СО РАН. — Заявл. 2012.
74. Порошковый состав редиспергируемой в воде краски с микросферами : Патент на изобретение РФ (Заявка № 2015126471/05. Приоритет от 02.07.2015) №.2602122 / С. Ю. Тузова [и др.] ; Фонд Информационного Обеспечения Науки. — Заявл. 2015.

75. *Алиясова, Э. М.* Теплоизоляционные краски с микросферами / Э. М. Алиясова // Известия Национальной академии наук Кыргызской республики. — 2018. — № 5. — С. 139—141.
76. Frangible seal coating and its method of production : пат. США 4548863 / I. A. Hicks, D. C. Ruddy ; Hicks I. A., Ruddy D. C. — Заявл. 22.10.1985.
77. Microsphere glass agglomerates and method for making them : пат. США 3458332 / H. E. Alford, F. Veatch ; Emerson & Cuming Inc. — Заявл. 29.07.1969.
78. Closed-cell ceramic foam material : пат. США 4016229 / A. G. Tobin ; Grumman Aerospace Corp. — Заявл. 05.04.1977.
79. Heat-resistant porous structural material : пат. США 4035545 / A. V. Ivanov, J. L. Krasulin, L. K. Gordienko ; Ivanov A.V, Krasulin J.L., Gordienko L.K. — Заявл. 12.07.1977.
80. High temperature structural insulating material : пат. США USH200 / Y. C. Wayne ; Department of Energy US. — Заявл. 06.01.1987.
81. Porous Ceramic : пат. США 3888691 / V. Villani, R. Topp ; Lockheed Aircraft Corporation. — Заявл. 10.06.1975.
82. Сырьевая смесь для изготовления золокерамических теплоизоляционных изделий : Патент на изобретение РФ (Заявка № 5066483/33. Приоритет от 28.08.92) No.2057742 / В. И. Шаталов [и др.] ; Сибирский науч.-исслед. ин-т энергетики. — Заявл. 10.04.1996.
83. Light weight particulate composite materials with cenospheres as reinforcements and method for making the same : пат. США 6506819 / A. Shukla, V. Parameswaran ; Rhode Island Education (US). — Заявл. 14.01.2003.
84. Underlayment material for marine surfaces : пат. Великобритании 2127008 / L. J. E. Sawyer ; Secr Defence. — Заявл. 04.04.1984.
85. Insulating material : пат. Великобритании 2041908 / Tarmac Building Products LTD. — Заявл. 17.09.1980.
86. Organic-inorganic foamed foam : пат. США 3917547 / D. H. Massey ; Phoenix Corp. — Заявл. 04.11.1975.
87. Insulation material and its preparation : пат. США 4673697 / R. F. ; Shell Int. Research. — Заявл. 16.06.1987.

88. Способ изготовления многослойной панели : Патент на изобретение РФ (Заявка № 99118859/03. Приоритет от 30.08.99) №.2173752 / Э. В. Быкова [и др.] ; Российский федеральный ядерный центр- Всероссийский науч.-исслед. ин-т экспериментальной физики. — Заявл. 01.09.2001.
89. Теплоизоляционный состав : Патент на изобретение РФ (Заявка № 94001982/03. Приоритет от 21.01.94) №.2098379 / Э. В. Быкова, Г. К. Коршунова ; Всероссийский науч.-исслед. ин-т экспериментальной физики. — Заявл. 10.12.1997.
90. *Barrer, R. M. Diffusion In and Through Solids / R. M. Barrer. — Cambridge, England : The University Press, 1941. — 490 p.*
91. *Altemose, V. O. Helium Diffusion Through Glass / V. O. Altemose // Journal of Applied Physics. — 1961. — Vol. 32, no. 7. — P. 1309—1316.*
92. *Permeation of helium and hydrogen from glass-microsphere laser targets / R. T. Tsugawa [et al.] // Journal of Applied Physics. — 1976. — Vol. 47, no. 5. — P. 1987—1993.*
93. *Medvedev, E. F. Selection of Structural Parameters in Developing Chemical Compositions for Glass Microspheres / E. F. Medvedev // Glass and Ceramics. — 2001. — Vol. 58, no. 7. — P. 235—238.*
94. *Медведев, Е. Ф. Водородная проницаемость силикатных и боросиликатных стекол. Основы феноменологии, золь-гель синтез и анализ компонентов шихт. / Е. Ф. Медведев. — Саров : Российский федеральный ядерный центр – ВНИИЭФ, 2009. — 364 с.*
95. *Медведев, Е. Ф. Водородная проницаемость силикатных стекол / Е. Ф. Медведев, Н. И. Минько // Стекло и керамика. — 2017. — № 1. — С. 7—13.*
96. Интерференционный метод контроля количества газа в мишенях для ЛТС / А. В. Веселов [и др.] // Квантовая электроника. — 1981. — Т. 8, № 5. — С. 1111—1113.

97. Исследование проницаемости стекла полых микросфер для изотопов водорода / А. В. Веселов [и др.] // *Материаловедение*. — 2006. — № 4. — С. 362—369.
98. Влияние состава и структуры стеклокристаллической оболочки ценосфер на диффузионную проницаемость гелия / Е. В. Фоменко [и др.] // *Физика и химия стекла*. — 2012. — Т. 38, № 2. — С. 247—258.
99. Гелиевая проницаемость микросферических мембран на основе муллитизированных ценосфер / Е. В. Фоменко [и др.] // *Доклады Академии наук*. — 2010. — Т. 435, № 5. — С. 640—642.
100. *Черных, Я. Ю.* Исследование гелиевой проницаемости узкой фракции ценосфер энергетических зол / Я. Ю. Черных, С. Н. Верещагин // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия*. — 2011. — Т. 4, № 2. — С. 135—147.
101. *Жабин, Е. В.* Получение микросферических мембран для селективного выделения гелия на основе узкой фракции ценосфер / Е. В. Жабин, Е. В. Фоменко. — Сборник научных статей 1 Всероссийской молодежной научно-технической конференции нефте-газовой отрасли. Май 17–19, 2014. Красноярск, Россия, 2014.
102. Микросферическая газопроницаемая мембрана и способ ее получения : Патент на изобретение РФ (Заявка № 2010153627/05. Приоритет от 27.12.2010) №.2443463 / Е. В. Фоменко [и др.] ; ИХХТ СО РАН. — Заявл. 27.02.2012.
103. *Кельцев, Н. В.* Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. — М., Химия, 1984.
104. *Мулдер, М.* Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. / М. Мулдер, К. Каммермейер. — М. : Мир, 1999. — 513 с.

105. *Хванг, С.-Т.* Мембранные процессы разделения: Пер. с англ. / С.-Т. Хванг, К. Каммермейер. — Под ред. проф. Дытнерского Ю. И. — М. : Химия, 1981. — 464 с.
106. *Дытнерский, Ю. И.* Мембранное разделение газов / Ю. И. Дытнерский, В. П. Брыков, Г. Г. Каграманов. — М., Химия, 1991.
107. Влияние дефектов кристаллической структуры на диффузию гелия в кварце / Т. С. Аргунова [и др.] // Физика твердого тела. — 2003. — Т. 45, № 10. — С. 1818—1824.
108. Оценка коэффициента проницаемости стенок микросфер / А. С. Верещагин [и др.] // Вестник НГУ. Серия: Физика. — 2010. — Т. 5, № 2. — С. 8—16.
109. Проницаемость полых микросферических мембран по отношению к гелию / В. Н. Зиновьев [и др.] // Инженерно-физический журнал. — 2016. — Т. 89, № 1. — С. 24—36.
110. *Фоменко, Е. В.* Гелиевая проницаемость микросферических мембран на основе муллитизированных ценосфер / Е. В. Фоменко, Н. Н. Аншиц, М. В. Панкова // Докл. АН. — 2010. — Т. 435, № 5. — С. 640—642.
111. О совместном выделении паров воды и гелия из природного газа / В. Н. Зиновьев [и др.] // Теплофизика и аэромеханика. — 2016. — Т. 23, № 5. — С. 771—777.
112. *Верещагин, А. С.* Оценка влияния дисперсии нормального распределения радиуса полости на моделирование процесса поглощения гелия микросферами / А. С. Верещагин // Вестн. НГУ. Сер. Физика. — 2011. — Т. 6, № 2. — С. 24—27.

113. *Верещагин, С. Н.* Содержание частиц различного размера и плотности в концентратах ценосфер летучих зол от сжигания углей Кузнецкого бассейна / С. Н. Верещагин, Л. И. Куртеева, А. Г. Аншиц // *Химия в интересах устойчивого развития*. — 2008. — Т. 16. — С. 529—536.
114. *Васильева, А. Б.* Интегральные уравнения: Учебник / А. Б. Васильева, Н. А. Тихонов. — СПб. : Лань, 2009. — 160 с.
115. *Марпл-мл, С. Л.* Цифровой спектральный анализ и его приложения: Пер. с англ. / С. Л. Марпл-мл. — М. : Мир, 1990. — 584 с.
116. A density-based algorithm for discovering clusters in large spatial databases with noise / M. Ester [et al.] // — AAAI Press, 1996. — P. 226—231.
117. Математическая модель проницаемости микросфер с учетом их дисперсионного распределения / А. С. Верещагин [и др.] // *Прикладная механика и техническая физика*. — 2013. — Т. 54, № 2. — С. 88—96.
118. *Годунов, С. К.* Обыкновенные дифференциальные уравнения с постоянными коэффициентами / С. К. Годунов. — Новосибирск : Изд. Новосиб. гос. ун-та, 1994.
119. *Волков, К. Н.* Течение газа с частицами / К. Н. Волков, Н. В. Емельянов. — М.: Физматлит, 2008. — 600 с.
120. *Лобковский, Л. И.* К теории фильтрации в среде с двойной пористостью / Л. И. Лобковский, М. М. Рамазанов // *Докл. АН*. — 2019. — Т. 484, № 3. — С. 348—351.
121. *Баренблатт, Г. И.* Математическая модель истечения газа из газонасыщенного льда и газогидратов / Г. И. Баренблатт, Л. И. Лобковский, Р. И. Нигматулин // *Докл. АН*. — 2016. — Т. 470, № 4. — С. 458—461.

122. *Верещагин, А. С.* Математическая модель движения смеси газов и полых избирательно проницаемых микросфер / А. С. Верещагин, В. М. Фомин // Прикладная механика и техническая физика. — 2015. — Т. 56, № 5. — С. 5—17.
123. Experimental determination of the coefficient of gas permeability of a porous binder of composite sorbent / N. Tsibulsky [et al.] // AIP Conference Proceedings. — 2018. — Vol. 2027, no. 040073. — URL: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5065347>.
124. *Hendriksen, B. A.* Heats of Adsorption of Water on α - and γ -Alumina / B. A. Hendriksen, D. Pearce, R. Rudham // Journal Of Catalysis. — 1972. — Vol. 24, issue 1. — P. 82—87.
125. *Desai, R.* Adsorption of water vapour on activated alumina. I — equilibrium behaviour / R. Desai, M. Hussain, D. Ruthven // The Canadian Journal of Chemical Engineering. — 1992. — Vol. 70, no. 4. — P. 699—706.
126. *Serbezov, A.* Adsorption Equilibrium of Water Vapor on F-200 Activated Alumina / A. Serbezov // Journal of Chemical & Engineering Data. — 2003. — Vol. 48, no. 2. — P. 421—425.
127. The Water Adsorption Isotherm Models on Activated Alumina / Y. F. Shi [et al.] // Mechanical and Electrical Technology IV. Vol. 229. — Trans Tech Publications Ltd, 11/2012. — P. 100—104. — (Applied Mechanics and Materials).
128. *Castro, R. H. R.* Analysis of Anhydrous and Hydrated Surface Energies of gamma- Al_2O_3 by Water Adsorption Microcalorimetry / R. H. R. Castro, D. V. Quach // The Journal of Physical Chemistry C. — 2012. — Vol. 116, no. 46. — P. 24726—24733.
129. *Никифоров, И. А.* Моделирование осушки природного газа при давлениях 20-25 МПа алюмогелем и цеолитом NaA 4A / И. А. Никифоров, А. А. Кривоносов // Известия Саратовского университета. Серия Химия. Биология. Экология. — 2017. — Т. 17, № 2. — С. 166—169.

130. Модель адсорбции гелия и паров воды пористым композитным сорбентом на основе микросфер / А. С. Верещагин [и др.] // Доклады Российской Академии наук. Физика. Технические науки. — 2020. — Т. 490, № 1. — С. 18—23.
131. *Верещагин, А. С.* Учет сопротивления и температуры при течении парогелиевой смеси через слой пористого композитного сорбента, созданного на основе микросфер / А. С. Верещагин // Прикладная механика и техническая физика. — 2021. — Т. 62, № 2. — С. 77—87.
132. Экспериментальное определение коэффициента гелиевой проницаемости на примере полых микросферических мембран / В. Н. Зиновьев [и др.] // Теплофизика и аэромеханика. — 2018. — Т. 25, № 6. — С. 855—865.
133. *Голубев, И. Ф.* Вязкость газов и газовых смесей / И. Ф. Голубев. — Гос. изд. физ.-мат. лит. : Москва, 1959. — 375 с.
134. *Wilke, C. R.* A Viscosity Equation for Gas Mixtures / C. R. Wilke // J. Chem. Phys. — 1950. — Vol. 18, issue 4. — P. 517—519.
135. *Ковеня, В. М.* Разностные методы решения многомерных задач: Курс лекций / В. М. Ковеня. — Новосиб. гос. ун-т : Новосибирск, 2004. — 146 с.
136. Determination of transport characteristics of granulated sorbents in adsorber / I. V. Kazanin [et al.] // AIP Conference Proceedings. — 2018. — Vol. 1939, no. 020029. — URL: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5027341>.
137. Interaction of a shock wave with selectively sorbing granulated media / I. V. Kazanin [et al.] // AIP Conference Proceedings. — 2021. — Vol. 2351, no. 040014. — URL: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/5.0051995>.
138. *Лойцянский, Л. Г.* Механика жидкости и газа / Л. Г. Лойцянский. — 7-е изд., испр. — М.: Дрофа, 2003.
139. Насосы и компрессоры / С. А. Абдурашитов [и др.]. — М., "Недра", 1974.

Приложение А

Описание микросфер и сорбента на его основе, участвующих в эксперименте

А.1 Микросферы МС-В-1Л

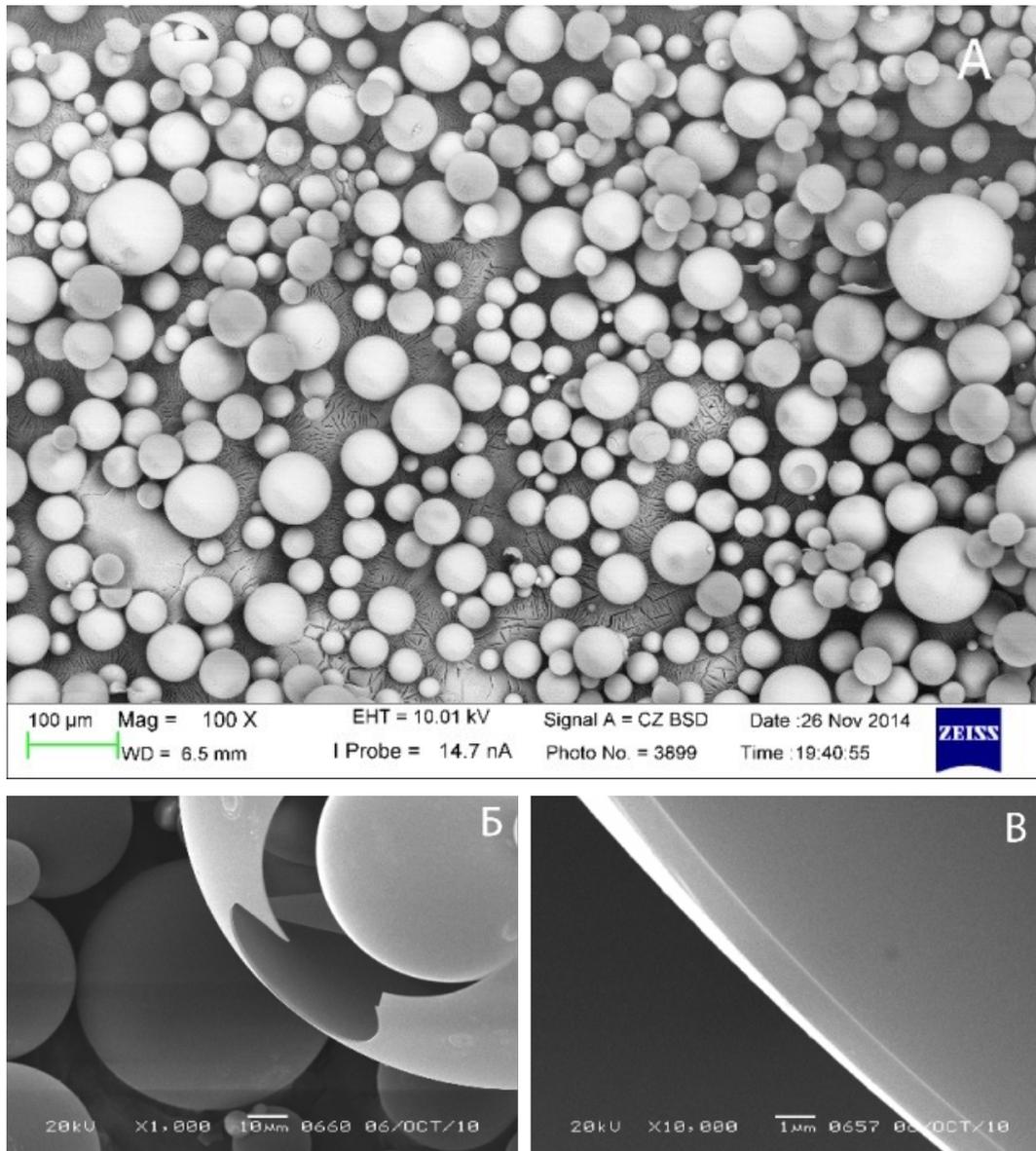


Рисунок А.1 — Фотографии микросфер МС-В-1Л, сделанные с помощью электронного микроскопа

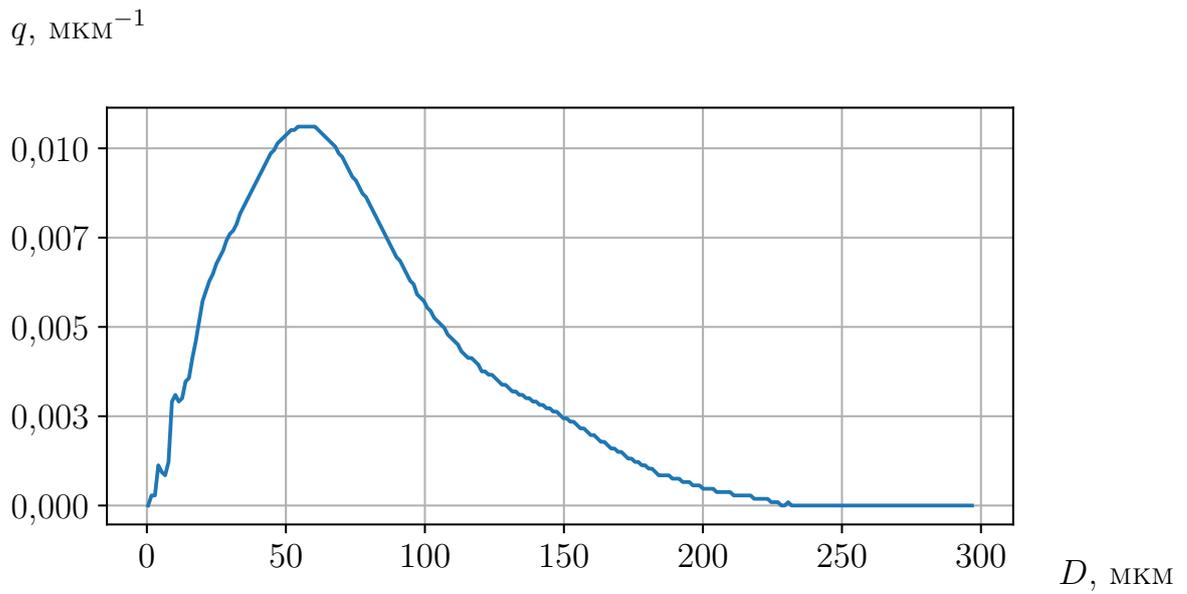


Рисунок А.2 — Распределение микросфер MS-B-1Л по размерам, полученное методом лазерной дифракции

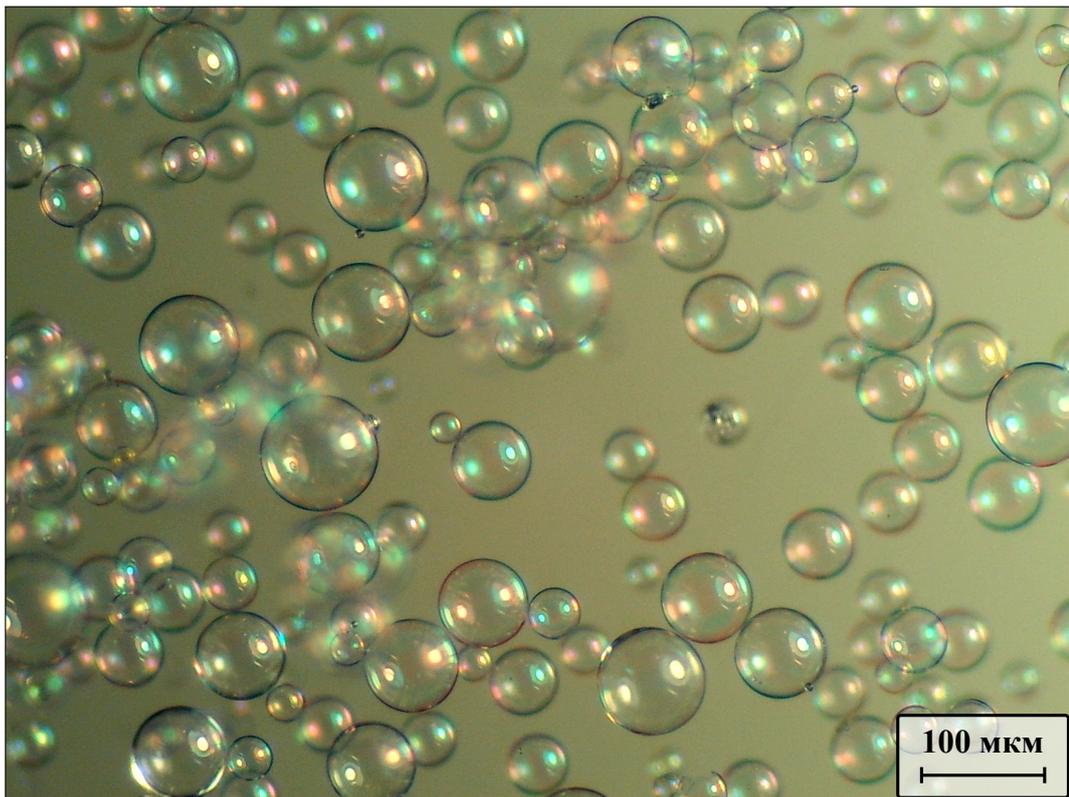


Рисунок А.3 — Фотографии микросфер MS-B-1Л, сделанные с помощью оптического микроскопа

Таблица 8 — Состав микросфер МС-В-1Л по данным производителя

Состав	
SiO ₂	76-78 %
Na ₂ O	11-13 %
CaO	4-5 %
B ₂ O ₃	4-5 %
ZnO ₂	1-2 %
насыпная плотность	0,18-0,22 г/см ³
диаметр микросфер	10-90 мкм
толщина стенок	≈1 мкм

А.2 Микросферы МС-ВП-А9

Синтетические микросферы МС-ВП-А9 пятой группы, аппретированные γ -минопропил-триэтоксиланом. Микросферы МС-ВП-А9, обладают наивысшей гидростатической прочностью, значение давления, при котором происходит разрушение 10 % частиц, для исследуемого образца составляет 177 кгс/см^2 (10 % уровень разрушения частиц в воде, методика НПК «Терм» ТУ 6-48-91-92), насыпная плотность $0,383 \text{ г/см}^3$. Микросферы имеют сферическую форму и однородную-гладкую поверхность и внешне схожи с микросферами МС-В-1Л.

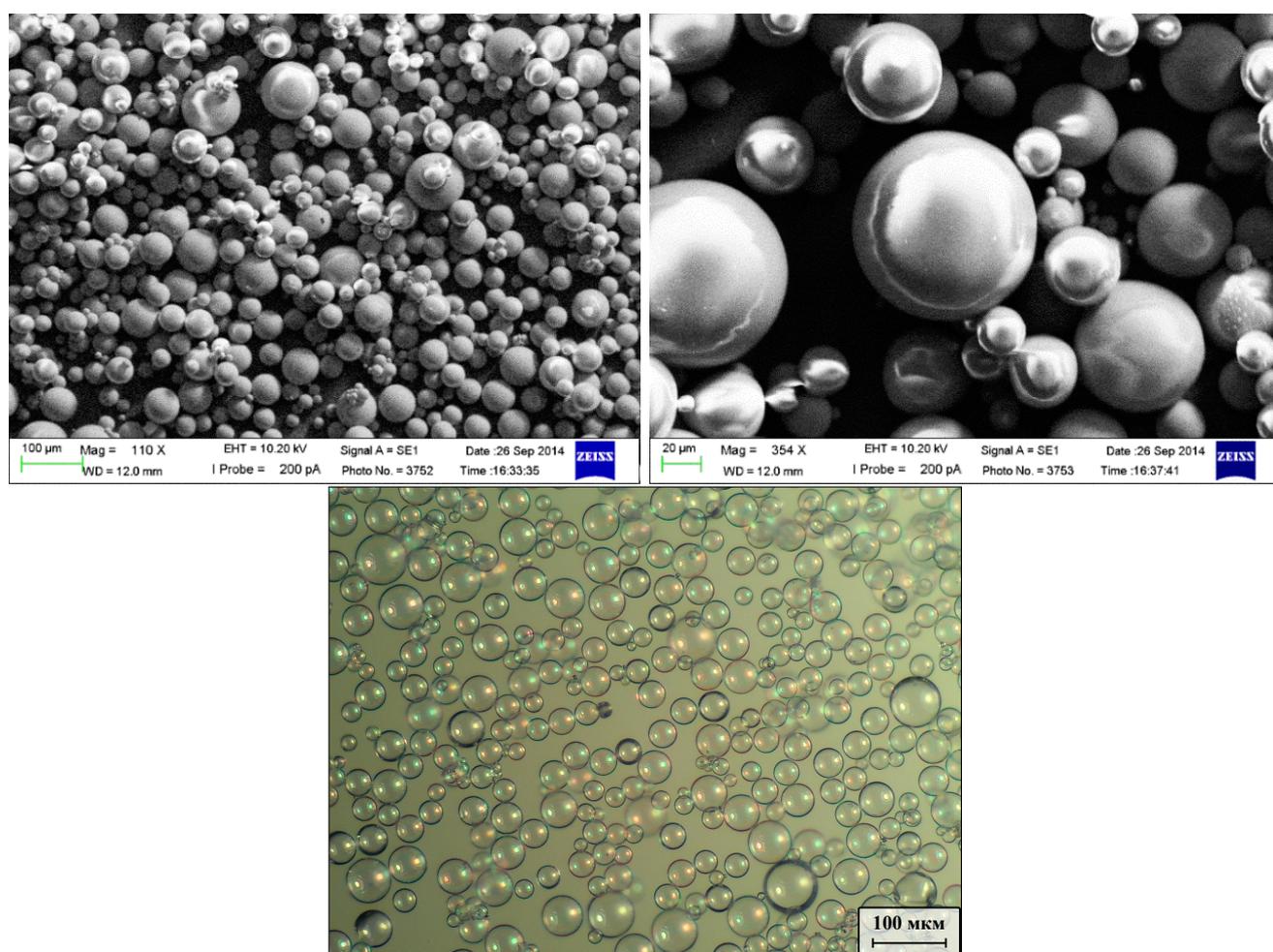


Рисунок А.4 — Фотографии микросфер МС-ВП-А9, сделанные с помощью электронного и оптического микроскопа

А.3 Кремнеземные микросферы

Отличительной особенностью данного типа микросфер является их химический состав, содержание SiO_2 больше 80 % и малое количество примесей. Насыпная плотность образца $0,2 \text{ г/м}^3$, размер частиц варьируется в диапазоне от 12 до 240 мкм, средний диаметр равен 52 мкм. Частицы так же имеют гладкую однородную поверхность.

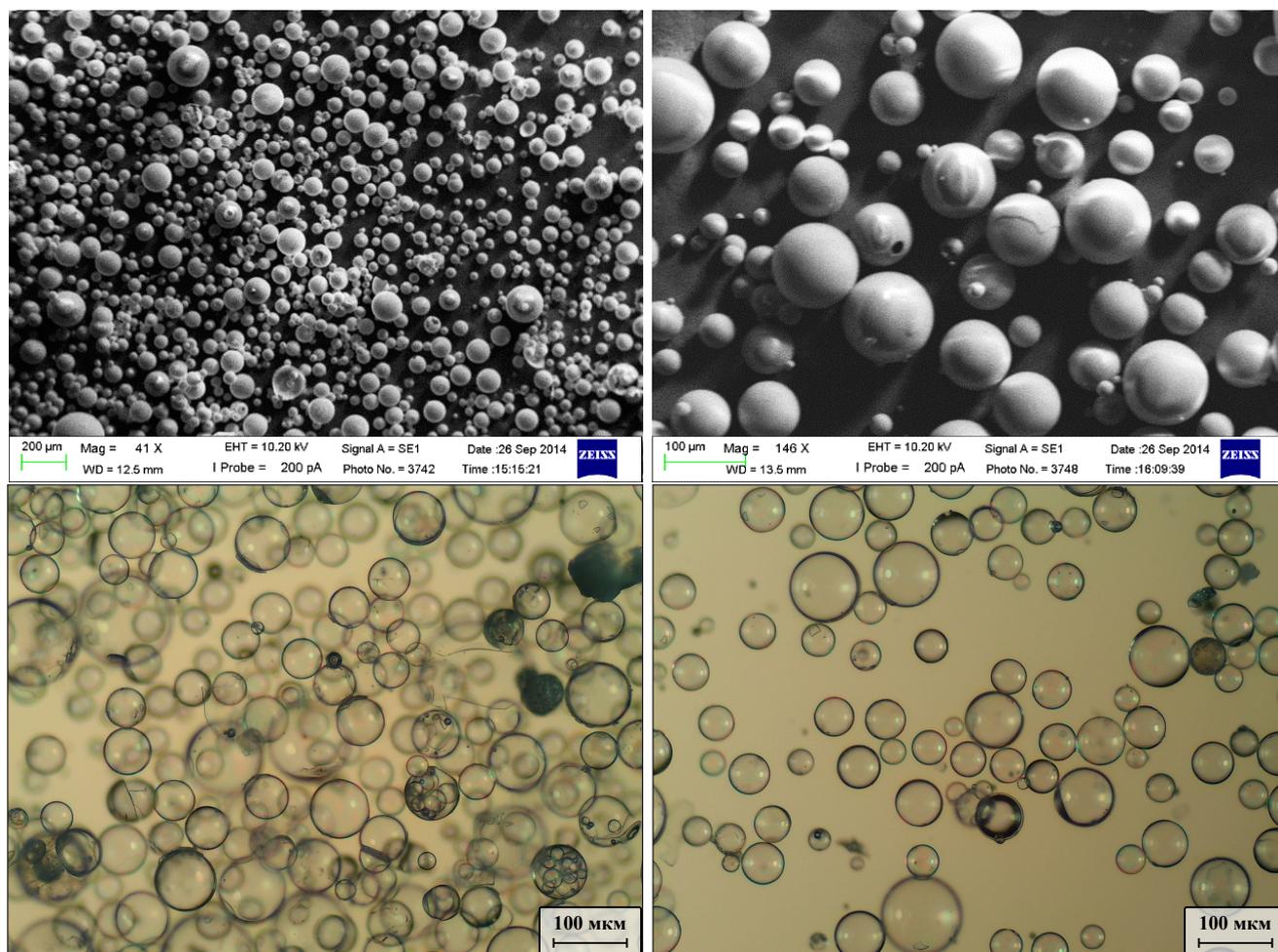


Рисунок А.5 — Фотографии кремнеземных микросфер, сделанные с помощью электронного и оптического микроскопа

А.4 Ценосферы НМ-R-5А -0,16 мм (vv vac)

Образцы исходных ценосфер НМ-R-5А -0,16 мм (vv vac), характеризующиеся ограничением по диаметру сверху (до 160 мкм) и средней толщиной стенки 8 мкм, насыпная плотность образца 0,43 г/м³. Размер частиц варьируется в пределах от 35 до 155 мкм, со средним значением в районе 70 мкм. По химическому составу выделенные ценосферы представляют собой многокомпонентные системы SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-CaO-MgO-Na₂O-K₂O-P₂O₅-MnO с содержанием стеклофазы и фазы муллита в районе 62,8 и 35,5 мас. % соответственно и Al₂O₃ 39 мас. %. По данным электронной микроскопии образец ценосфер содержит как гладкие сферические частицы, так и большое количество частиц с пористой оболочкой неправильной формы. Ценосферы предоставлены ИХХТ СО РАН, г. Красноярск.

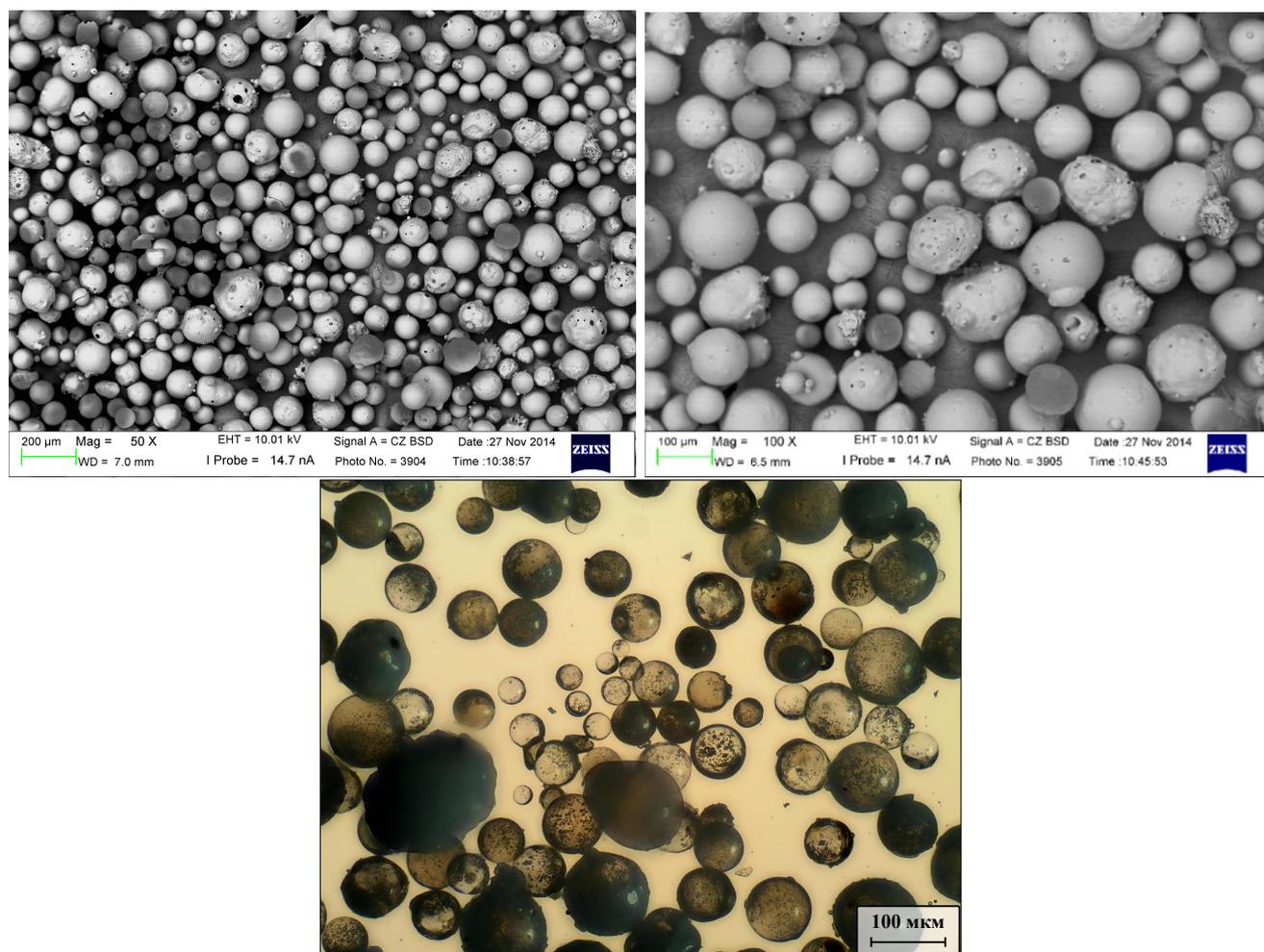


Рисунок А.6 — Фотографии ценосфер НМ-R-5А -0,16 мм (vv vac), сделанные с помощью электронного и оптического микроскопа

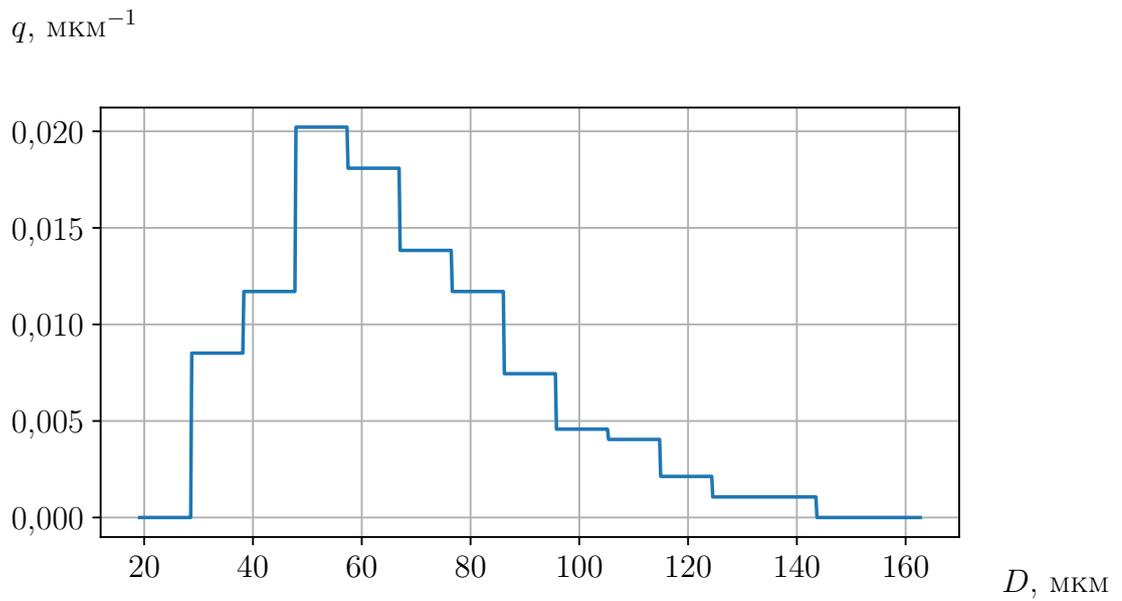


Рисунок А.7 — Распределение ценосфер НМ-R-5А -0,16 мм (vv vac) по размерам, полученное на основе анализа фотографий образцов

А.5 Ценосферы НМ-R-5А 0.063+0.05 мм 1000

С целью получения сорбента с увеличенной гелиевой проницаемостью, исходные ценосферы НМ-R-5А проходили дополнительную сортировку и обработку, включающую раскристаллизацию оболочки частиц. Фракция неперфорированных ценосфер меньшего размера НМ-R-5А 0,063+0,05 мм (частицы просеивались через систему сит с размером ячейки 63 и 50 мкм, средний диаметр частиц 57 мкм, толщина оболочки 3 мкм), насыпная плотность образца 0,41 г/м³ подвергалась дополнительной термообработке при 1000 °С. При этом в оболочке частиц образуется дополнительная фаза муллита, отличающаяся от исходной меньшим размером кристаллов, что может приводить к увеличению гелиевой проницаемости стеклокристаллической оболочки по границам раздела фаз «муллит – стекло». Ценосферы предоставлены ИХХТ СО РАН, г. Красноярск.

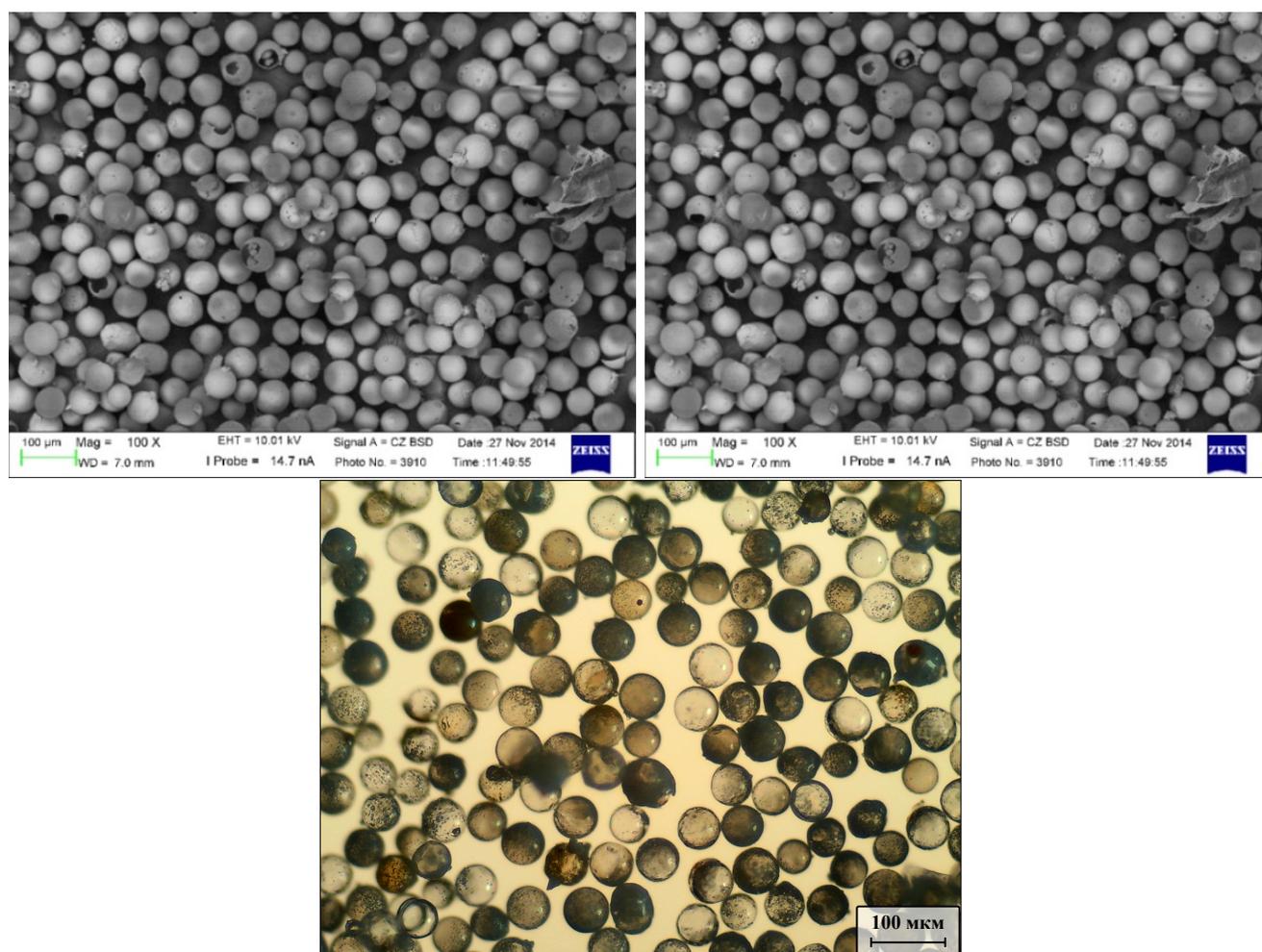


Рисунок А.8 — Фотографии ценосфер НМ-R-5А 0,063+0,05 мм 1000 °С, сделанные с помощью электронного и оптического микроскопа

А.6 Композитный сорбент на основе микросфер МС-В-1Л

В качестве гелий проницаемого компонента композитного сорбента для процесса выделения гелия, использовались синтетические стеклянные микросферы МС-В-1Л, связующим материалом служил – гидроксид алюминия (псевдобемит). Сорбент изготовлен в Центре новых химических технологий ИК СО РАН, г. Омск.



Рисунок А.9 — Фотография композитного сорбента ПБ-15 %МС на основе микросфер МС-В-1Л

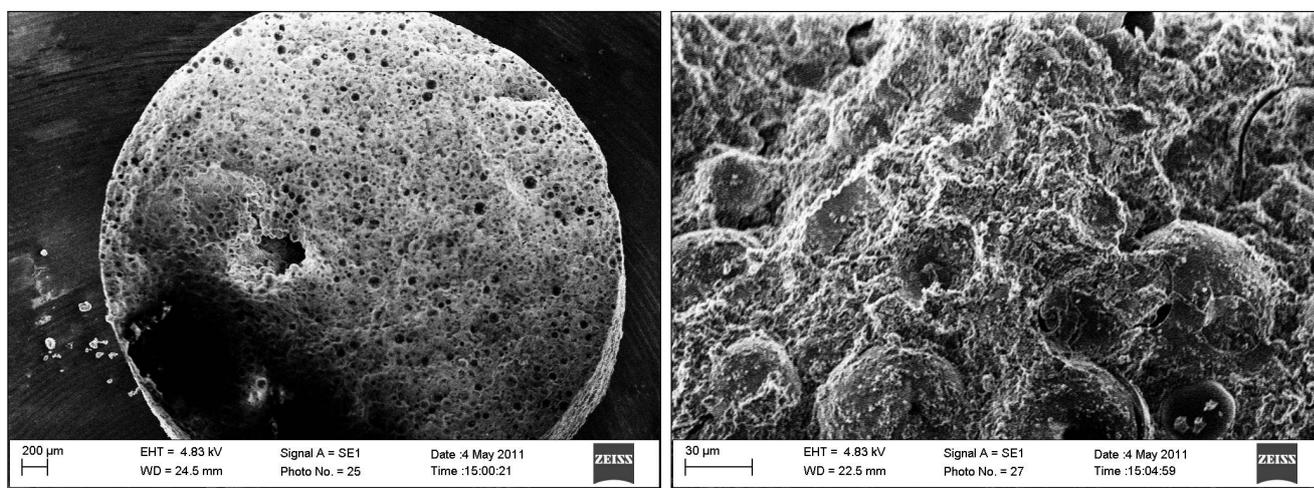


Рисунок А.10 — Разрез гранулы композитного сорбента на основе микросфер МС-В-1Л в поперечном направлении при различной степени увеличения

Таблица 9 — Основные характеристики композитного сорбента на основе микросфер МС-В-1Л

	$S_{уд}, м^2/г$	$V_{пор}, см^3/г$	Прочность, кг/см ²	Насыпная плотность, г/см ³	Объем сорб. пр-ства, см ³ /г
ПБ-15 %МС	160	0,46	33,2	0,41	не менее 0,4

Приложение Б

Осреднение и правила дифференцирования

При рассмотрении многофазных сред используют методику пространственного осреднения, сутью которой является установление связей между средними, а не истинными, значениями параметров среды в каждой точке пространства.

Пусть ξ – точка пространства, а $\omega(\xi)$ – её окрестность. Объем многофазной среды $\omega(\xi)$ распадается на непересекающиеся, изменяющиеся во времени объемы $\omega_i(t, \xi)$, связанные с различными фазами и разделенные межфазными границами s_{ij} (i, j – номер фазы).

Как и в работе [39], для оператора осреднения по пространству вводятся обозначения с использованием угловых скобок

$$\begin{aligned}\langle \varphi(t, \mathbf{x}) \rangle_i(t, \xi) &= \frac{1}{\omega_i(t, \xi)} \int_{\omega_i(t, \xi)} \varphi(t, \mathbf{x}) d\mathbf{x}, \\ \langle \varphi(t, \mathbf{x}) \rangle^i(t, \xi) &= \frac{1}{\omega} \int_{\omega_i(t, \xi)} \varphi(t, \mathbf{x}) d\mathbf{x}, \\ \langle \varphi(t, \mathbf{x}) \rangle_{s_i}(t, \xi) &= \frac{1}{s_i(t, \xi)} \int_{s_i(t, \xi)} \varphi(t, \mathbf{x}) ds, \end{aligned} \quad (\text{Б.1})$$

где φ – скалярная, векторная или тензорная величина, определенная в исследуемой области ω_i . Верхний индекс у оператора обозначает осреднение по всей окрестности точки ξ (в данном случае по объему ω), а нижний только по той части объема, которую занимает рассматриваемая фаза (в данном случае по объему ω_i). Эти два интеграла можно сравнить с насыпной и истинной плотностью сыпучей среды. Порядок индекса (верхнего и нижнего) обозначает номер фазы. В случае когда в качестве нижнего индекса используется обозначение поверхности (например, s_{12}), имеется в виду осреднение по указанной поверхности.

Основные правила, для преобразования дифференцирования и осреднений следующие.

Для производной по времени имеем

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega_i(t, \xi)} \varphi(t, \mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int_{\omega_i(t, \xi)} \frac{\partial \varphi(t, \mathbf{x})}{\partial t} + \int_{s_i(t, \xi)} \varphi(t, \mathbf{x}) (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dS, \quad (\text{Б.2})$$

где \mathbf{v} – скорость перемещения межфазной границы $s_i(t, \boldsymbol{\xi})$; \mathbf{n} – внешняя единичная нормаль к поверхности $s_i(t, \boldsymbol{\xi})$.

Для производных по пространству имеем

$$\int_{\omega_i(t, \boldsymbol{\xi})} \text{grad}_{\mathbf{x}} \psi(t, \mathbf{x}) d\mathbf{x} = \text{grad}_{\boldsymbol{\xi}} \left(\int_{\omega_i(t, \boldsymbol{\xi})} \psi(t, \mathbf{x}) d\mathbf{x} \right) + \int_{s_i(t, \boldsymbol{\xi})} \psi(t, \mathbf{x}) \mathbf{n} dS, \quad (\text{Б.3})$$

$$\int_{\omega_i(t, \boldsymbol{\xi})} \text{div}_{\mathbf{x}} \mathbf{a}(t, \mathbf{x}) d\mathbf{x} = \text{div}_{\boldsymbol{\xi}} \left(\int_{\omega_i(t, \boldsymbol{\xi})} \mathbf{a}(t, \mathbf{x}) d\mathbf{x} \right) + \int_{s_i(t, \boldsymbol{\xi})} \mathbf{a}(t, \mathbf{x}) \cdot \mathbf{n} dS, \quad (\text{Б.4})$$

$$\int_{\omega_i(t, \boldsymbol{\xi})} \text{div}_{\mathbf{x}} \Pi(t, \mathbf{x}) d\mathbf{x} = \text{div}_{\boldsymbol{\xi}} \left(\int_{\omega_i(t, \boldsymbol{\xi})} \Pi(t, \mathbf{x}) d\mathbf{x} \right) + \int_{s_i(t, \boldsymbol{\xi})} \mathbf{n} \cdot \Pi(t, \mathbf{x}) dS, \quad (\text{Б.5})$$

где i – номер фазы; ψ , \mathbf{a} , Π – скалярное, векторное, тензорное поля, определенные в $\omega_i(t, \boldsymbol{\xi})$.

Рассмотрим величины $\varphi(\mathbf{x})$, $\psi(\mathbf{x})$, определенные в $\omega_i(\boldsymbol{\xi}_0)$ – окрестности точки $\boldsymbol{\xi}_0$, связанной с i -й фазой, тогда

$$\varphi(\mathbf{x}) = \langle \varphi \rangle_i(\boldsymbol{\xi}_0) + \varphi'(\mathbf{x}) \quad (\text{Б.6})$$

$$\psi(\mathbf{x}) = \langle \psi \rangle_i(\boldsymbol{\xi}_0) + \psi'(\mathbf{x}) \quad (\text{Б.7})$$

В результате осреднения (Б.6) и (Б.7) в точке $\boldsymbol{\xi}_0$, получаем

$$\langle \varphi' \rangle_i(\boldsymbol{\xi}_0) = 0, \quad \langle \psi' \rangle_i(\boldsymbol{\xi}_0) = 0. \quad (\text{Б.8})$$

Используя выражения (Б.6)-(Б.8) для произведения $\varphi\psi$ в точке $\boldsymbol{\xi}_0$, получаем осреднение

$$\langle \varphi\psi \rangle_i = \langle \varphi \rangle_i \langle \psi \rangle_i + \langle \varphi'\psi' \rangle_i. \quad (\text{Б.9})$$

Согласно [39] последнее слагаемое в формуле (Б.9) равно нулю, в следствие справедливости гипотезы эргодичности. В дальнейшем в случае если величины φ , ψ , например пульсации скорости $\varphi = \psi = \mathbf{v}_1$, являются зависимыми, $\langle \varphi'\psi' \rangle_i$ пренебрегаем как малой величиной. Поэтому будем полагать, что с большой точностью выполняется условие

$$\langle \varphi\psi \rangle_i = \langle \varphi \rangle_i \langle \psi \rangle_i.$$

Приложение В

Мембранно-сорбционная технология извлечения гелия из газовой смеси в опытно-промышленной установке

Нумерация элементов установки происходит в соответствии изначальной принципиальной схемой опытно-промышленной установки (ОПУ), представленной на рис. 4.1.

Список процедур одного цикла выделения гелия:

1. Наполнение рабочим газом баллона 1

Баллон 1 заполняется рабочим газом из внешнего источника до давления 250 атм через открытый э/м клапан 8 и спаренные э/м клапаны 9. Все э/м клапаны закрываются.

2. Подготовка гелий-несущей смеси с заданной концентрацией гелия

Подготовка гелий-несущей смеси с заданной концентрацией гелия может осуществляться двумя способами: а) через открытые спаренные э/м клапаны 9 рабочий газ и гелий подаются в газосмесительную установку для подготовки смеси требуемой концентрации и последующего наполнения этой смесью баллона 2 до требуемого давления; б) сначала в баллон 2 через открытые э/м клапан 8 и спаренные э/м клапаны 9 напускается гелий до некоторого давления. Все э/м клапаны закрываются. Затем из баллона 1 через открытые спаренные э/м клапаны 9, 31 и 10 в баллон 2 напускается рабочий газ для получения смеси требуемой концентрации при требуемом давлении. Все э/м клапаны закрываются.

3. Наполнение баллона 3 (Сорбент-1) гелий-несущей смесью

Для этого через открытые спаренные э/м клапаны 10, 32 и 11 смесь перепускается из баллона 2 в 3 до выравнивания в них давления. Все э/м клапаны закрываются. Затем, оставшаяся в баллоне 2 смесь через открытые спаренные э/м клапаны 10, 31, 14, регулятор давления, ресивер 7, компрессор, масляный фильтр, э/м клапаны 22, 15, 12 и спаренные э/м клапаны 11 перекачивается в баллон 3. Все э/м клапаны закрываются. За компрессором 25 установлен масляный фильтр 26 для очистки смеси от паров масла после компрессора. В баллоне 2 остается смесь при давлении

нии 1,5 атм, так как это минимальный перепад давления необходимый для работы регулятора давления.

4. Первый этап извлечения (сорбция) гелия из смеси

В ходе наполнения баллона 3, и в течение некоторого заданного промежутка времени t_1 после окончания наполнения, в последнем проходит 1-й этап сорбции гелия сорбентом. По истечении времени t_1 обеднённая гелий-несущая смесь перепускается из баллона 3 в 4 (см. операцию 5).

5. Наполнение баллона 4 (Сорбент-2) гелий-несущей смесью

Для перепуска обеднённой гелий-несущей смеси из баллона 3 в 4 спаренные э/м клапаны 11 и 19, э/м клапаны 12 и 15 находятся в открытом состоянии до выравнивания давления в баллонах 3 в 4. После этого все э/м клапаны закрываются. Далее через открытые спаренные э/м клапаны 11, 32, 31, 14, регулятор давления, ресивер 7, компрессор, масляный фильтр, э/м клапан 22 и спаренный э/м клапан 19 оставшаяся обеднённая смесь перекачивается из баллона 3 в баллон 4. Все э/м клапаны закрываются. В баллоне 3 остаётся обеднённая гелий-несущая смесь при давлении 1,5 атм.

6. Второй этап извлечения (сорбция) гелия из смеси

В ходе и после окончания перекачивания обеднённой смеси из баллона 3 в баллон 4 в последнем идет 2-й этап процесса сорбции гелия сорбентом в течение некоторого заданного промежутка времени t_2 .

7. Вакуумирование баллона 3 (Сорбент-1)

После окончания процесса 5 открываются спаренные э/м клапаны 11, э/м клапаны 12 и 17 и остатки смеси из баллона 3 сбрасываются в вакуумную емкость. Все э/м клапаны закрываются.

8. Первый этап извлечения (десорбция) гелия из сорбента

После окончания операции 7, гелий, выделяющийся в баллоне 3 из сорбента в процессе десорбции, перекачивается в баллон 5 (Гелий). Для этого открываются спаренные э/м клапаны 11 и э/м клапаны 12, 15, 18, 21 и с помощью мембранного вакуумного насоса-компрессора МВНК (поз.27) полученный гелий перекачивается из баллона 3 в баллон 5.

9. Перекачка гелий-несущей смеси из баллона 4 в баллон 2 (3)

По истечении времени t_2 , но не ранее окончания операции 7, сорбция в баллоне 4 прекращается. Все э/м клапаны закрываются. В баллоне 3 при этом продолжается процесс десорбции гелия, который накапливает-

ся в свободном объеме баллона 3. Для перепуска вторично обедненной гелий-несущей смеси из баллона 4 в 2 спаренные э/м клапаны 10 и 19, э/м клапаны 12, 15 и 32 находятся в открытом состоянии до выравнивания давления в баллонах 2 и 4. Все э/м клапаны закрываются. Далее через открытые спаренные э/м клапан 20, регулятор давления, ресивер 7, компрессор, масляный фильтр, э/м клапаны 22, 15, 12 и спаренные э/м клапаны 32, 10 оставшаяся обедненная смесь перекачивается из баллона 4 в баллон 2. Все э/м клапаны закрываются. В баллоне 4 остается обедненная гелий-несущая смесь при давлении 1,5 атм.

10. Вакуумирование баллона 4 (Сорбент-2)

После окончания операции 9 открываются спаренные э/м клапаны 19, э/м клапаны 15 и 17 и остатки смеси из баллона 4 сбрасываются в вакуумную емкость. Все э/м клапаны закрываются.

11. Второй этап извлечения (десорбции) гелия из сорбента

После окончания процесса 10 в баллоне 4 начинается, а в баллоне 3 продолжается, процесс десорбции гелия из сорбента. Выделяемый из баллонов 3 и 4 гелий в течение некоторого времени t_3 , необходимого для извлечения заданного количества гелия из сорбента, перекачивается в баллон 5 (Гелий) с помощью мембранного вакуумного насоса-компрессора МВНК (поз.27) через открытые спаренные э/м клапаны 11, 19 и э/м клапаны 12, 15, 18, 21 соответственно. По истечении времени t_3 все э/м клапаны закрываются.

12. Последующие этапы извлечения гелия из гелий-несущих смесей

По истечении времени t_3 , вторично обеднённая гелий-несущая смесь, все еще содержащая некоторое количество гелия, может быть перекачена из баллона 2 в баллон 3 с целью повторения операций по дальнейшему извлечению гелия из смеси.

13. Утилизация рабочего газа из вакуумной ёмкости

По мере проведения операций вакуумирования в вакуумной ёмкости накапливается рабочий газ, что со временем может привести к недостаточной степени вакуумирования баллонов 3 и 4. рабочий газ из вакуумной ёмкости может быть перекачан в баллон 6 (Утилизация) с помощью МВНК (поз. 28) через открытые э/м клапаны 17, 29 и 30 соответственно. Все э/м клапаны закрываются.

14. Разгрузка трубопроводов и баллонов (по необходимости)

По окончании работ, или некоторой операции, необходимо сбросить давление из трубопроводов и баллонов через э/м клапан 8, вакуумную емкость или ГСУ посредством открытия требуемых э/м клапанов.