

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»

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук

Новосибирск — 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича Сибирского отделения РАН.

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

Официальные оппоненты: **Павленко Александр Николаевич**,  
чл.-корр. РАН, д-р физ.-мат. наук, профессор,  
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе  
СО РАН,  
заведующий лабораторией

**Шайдуров Владимир Викторович**,  
чл.-корр. РАН, д-р физ.-мат. наук, профессор,  
Институт вычислительного моделирования  
СО РАН,  
директор обособленного подразделения

**Урманчиев Саид Федорович**,  
д-р физ.-мат. наук, профессор,  
Институт механики им. Р.Р. Мавлютова  
УФИЦ РАН,  
главный научный сотрудник

Ведущая организация: ФГАОУВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И. М. Губкина»

Защита состоится 02 июня 2023 г. в 9:30 часов на заседании диссертационного совета 24.1.125.01 (Д003.035.02) при Институте теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН по адресу: ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИТПМ СО РАН и на сайте <https://www.itam.nsc.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, ученому секретарю диссертационного совета 24.1.125.01 (Д003.035.02).

Автореферат разослан \_\_\_\_ \_\_\_\_\_ 2023 года.

Телефон для справок: +7 (383) 330 06 74.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
24.1.125.01 (Д003.035.02),  
д-р физ.-мат. наук



С. А. Гапонов

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы

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 немонотонное 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 являются очень крупными и относятся к богатым по гелию с точки зрения принятой классификации. 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. Основной 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 новые 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, 4 — в тезисах докладов. Зарегистрированы 2 патента и 1 программа для ЭВМ.

Диссертационная работа была выполнена при поддержке грантов:

- грант администрации Новосибирской области молодым учёным и специалистам научно-образовательного комплекса «Математическое моделирование обогащения гелия из природного газа» (2009);
- междисциплинарный интеграционный проект СО РАН № 12 «Изучение и создание избирательно проницаемых объектов по отношению к легким газам и парам воды» (2009 – 2011);
- грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных МК-4276.2010.1 «Исследование процесса обогащения природного газа гелием с помощью твёрдых полых проницаемых частиц (микросфер)» (2010 – 2011);
- грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных МК-6657.2012.1 «Исследование механизма проницаемости твёрдых полых сферических мембран (микросфер) для процессов газоразделения» (2012 – 2013);
- междисциплинарный интеграционный проект фундаментальных исследований СО РАН №91 «Исследование физико-химических механизмов управления селективными свойствами наноструктурированных композитных сорбентов» (2012 – 2014);
- программа фундаментальных исследований Президиума РАН «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации» Исследования сорбционно-мембранных механизмов микросферических мембран для процессов

газоразделения углеводородного сырья (№ госрегистрации АААА-А17-117030610133-2) (2014 – 2017);

- программа фундаментальных исследований СО РАН № П.1 «Мембранно-сорбционный метод с использованием микросфер для разделения компонентов и осушки природного газа месторождений Восточной Сибири» (2018 – 2020);
- грант РФФИ 8-41-540012 «Разработка композитного сорбента на основе микросфер для выделения гелия из природного газа и его осушки» (2018 – 2019);
- грант РФФИ 20-41-540002 p\_a\_Новосибирск «Исследование процесса разрушения газодинамической ударной волны в среде с двойной пористостью» (2021).

Работа «Исследование гелиевой проницаемости твердых полых проникаемых частиц (микросфер)» в 2012 году была удостоена премии Сибирского отделения РАН имени академика С. А. Христиановича (за работы в области механики сплошных сред).

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

## Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность проблемы выделения гелия из природного газа для России, проводится описание пионерского мембранно-сорбционного метода выделения гелия из природного газа, основанного на высокой селективной проницаемости для гелия полых стеклянных микросфер, указываются его основные преимущества по сравнению с известными способами выделения гелия из природного газа, формулируются цели исследования, ставятся задачи работы, излагается научная новизна и практическая значимость.

**Первая глава** посвящена обзору основных методов выделения гелия из природного газа (криогенного, мембранного и сорбционного), описанию основных принципов, заложенных в основу мембранно-сорбционного метода (рис. 1), а также указанию его места среди остальных (обосновываются его основные преимущества и указываются недостатки). Для его реализации необходимы высокоселективные для гелия микросферы или разработанный бифункциональный композитный сорбент на их основе, способный одновременно осушать газовую смесь и улавливать гелий. Исследуемые микросферы и ценосферы являются полыми стеклянными частицами диаметра от 30 до 250 мкм и толщиной стенки от 1 мкм. Бифункциональный композитный сорбент представляет собой цилиндрические гранулы в диаметре 3, а в длину 10 мм, который представляет собой механическую смесь активного оксида алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и микросфер. Для физико-математического описания процесса поглощения гелия микросферами

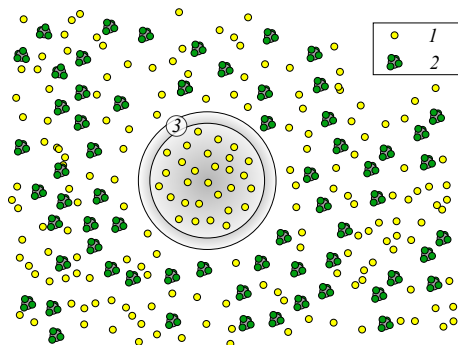


Рис. 1. Принцип выделения гелия из газовой смеси с использованием полых стеклянных микросфер:

1 – гелий; 2 – метан; 3 – микросфера

рассматривается подход механики многофазных сред, в основе которого лежит оператор осреднения по пространству. Приводится краткое описание этого и схожих подходов, используемых для описания сплошных взаимодействующих многофазных сред. В данном случае такой средой является смесь газов и покоящиеся или движущиеся твёрдые частицы (микросферы или гранулы сорбента), а взаимодействие происходит на уровне массы (поток из газовой среды в микросферы/композитный сорбент), импульса (сила взаимодействия твёрдой фазы и смеси газов) и энергии.

**Вторая глава** посвящена исследованию и обобщению математических моделей поглощения гелия микросферами и композитным сорбентом на его основе в стационарных условиях.

Избирательная проницаемость гелия через стенку микросферы происходит вследствие малости кинетического диаметра молекулы гелия и соответствует разделу газоразделения с помощью непористых мембран. Это явление можно разделить 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, растворившегося вблизи поверхности микросферы, зависит от давления в свободном объеме и определяется законом Генри.

С использованием уравнения диффузии в сферическом квазистационарном приближении, показано, что массовый поток гелия через поверхность микросферы определяется соотношением

$$q = -\frac{C_m S \gamma}{d} (p_1 - p_2), \quad \gamma = r/R, \quad d = R - r,$$

где  $q$  – величина массового потока;  $C_m$  – коэффициент проницаемости материала стенки;  $S$  – площадь поверхности микросферы;  $a$  – радиус полости;  $b$  – радиус микросферы;  $d$  – толщина стенки микросферы. Полученный массовый поток для

сферической замкнутой мембраны отличается от потока для плоской мембраны множителем  $\gamma$ , связанным с кривизной поверхности микросферы. В случае, когда стенки микросфер очень тонкие  $r \approx R$ , им можно пренебречь.

Для исследования проницаемости микросфер в стационарных условиях проводится следующий эксперимент. В замкнутый, предварительно откачанный сосуд, заполненный микросферами, проводят напуск гелия. Со временем гелий диффундирует в полости микросфер, что приводит к уменьшению давления гелия в сосуде. По величине падения давления вычисляют коэффициент проницаемости стенки микросферы. Математическая модель этого процесса описывается следующими уравнениями:

$$\frac{dM_2(t)}{dt} = k \frac{C_m \gamma S}{d} (p_1(t) - p_2(t)),$$

$$M_1(t) + M_2(t) = M_0,$$

$$p_1(0) = p_1^0, \quad p_2(0) = p_2^0$$

с замыкающими соотношениями

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

где  $M_1(t)$ ,  $M_2(t)$  – масса гелия, находящаяся в свободном объеме и полостях всех микросфер, в момент времени  $t$ ;  $M_0$  – суммарная масса гелия в системе;  $k$  – количество микросфер в системе;  $R_{\text{He}}$  – универсальная газовая постоянная для гелия;  $T$  – температура газа;  $V_1$  – свободный объем адсорбера;  $V_{21}$  – объем полостей всех микросфер;  $S$  – средняя площадь поверхности микросферы;  $d$  – средняя толщина стенки микросферы;  $C_m$  – коэффициент проницаемости материала стенки микросферы;  $p_1(t)$ ,  $p_2(t)$  – давление гелия, находящегося в свободном объеме и полостях микросфер, в момент времени  $t$ ;  $p_1^0$ ,  $p_2^0$  – давление гелия, находящегося в свободном объеме и полостях микросфер, при  $t = 0$ .

Решение этой модели имеет вид

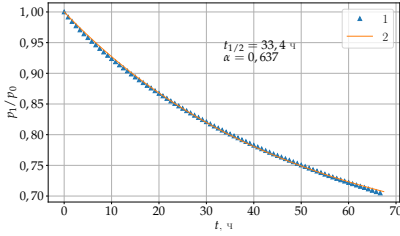
$$p_1(t) = \frac{p_1^0 + \alpha p_2^0}{1 + \alpha} - \frac{\alpha}{1 + \alpha} (p_2^0 - p_1^0) e^{-\beta(1+\alpha)t}, \quad (1)$$

$$p_2(t) = \frac{p_1^0 + \alpha p_2^0}{1 + \alpha} + \frac{1}{1 + \alpha} (p_2^0 - p_1^0) e^{-\beta(1+\alpha)t}, \quad (2)$$

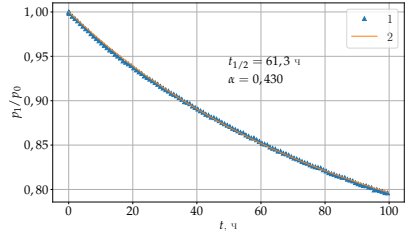
где  $\alpha = V_{21}/V_1$ ;  $\beta = \frac{3C_m}{\gamma r d} R_{\text{He}} T$ . Такое экспоненциальное поведение хорошо описывает экспериментальные данные в случае мономодального распределения микросфер по параметру  $\beta$  (см. рис. 2). Эта величина ( $\beta$ ) является интегральной проницаемостью микросферы, которая зависит как от проницаемости материала, так и от площади поверхности, толщины стенки и других параметров.

Однако не все образцы сорбента имеют ярко выраженное мономодальное распределение по параметрам, поэтому предложена следующая модель сорбции

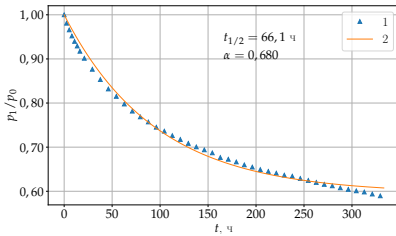
МС-В-1Л



МС-В-1Л 50-63 мкм



МС-ВП-А9



МС-ВП-А9 при 110 °С

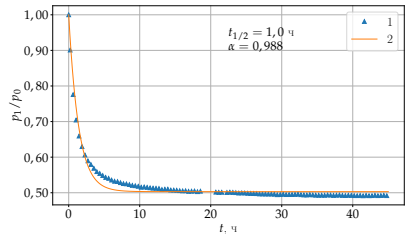


Рис. 2. Сравнение экспериментальных данных сорбции геля микросферами и полученных на основании тривиальной модели:  
1 – эксперимент; 2 – теория

геля микросферами, учитывающая дисперсионное распределение по геометрическим и физическим параметрам:

$$\frac{dM_{21}^i(t)}{dt} = \beta_i(\alpha_i M_1(t) - M_{21}^i(t)),$$

$$\alpha_i = \frac{V_{21}^i}{V_1}, \quad \beta_i = \frac{C_m^i S_i \gamma_i}{d_i V_{21}^i} R_1 T \quad (i = 1, \dots, n),$$

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

при

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

где  $M_{21}^i(t)$ ,  $M_1(t)$  – масса геля, поглощенного  $i$ -й микросферой и находящегося в свободном объеме адсорбера в момент времени  $t$ ;  $p_{21}^i(t)$ ,  $p_1(t)$  – давление геля в полости  $i$ -й микросферы и в свободном объеме адсорбера в момент времени  $t$ ;  $M_{21,0}^i$ ,  $M_{1,0}$  – начальная масса геля, поглощенного  $i$ -й микросферой, и находящегося в свободном объеме адсорбера;  $M_0$  – масса геля в адсорбере;  $C_m^i$ ,  $V_{21}^i$ ,  $S_i$ ,  $\gamma_i$ ,  $d_i$  – проницаемость материала, объем полости, площадь поверхности,



отношение радиуса полости к радиусу микросферы и толщина стенки соответственно для  $i$ -й микросферы;  $R_1$  – универсальная газовая постоянная для гелия;  $T$  – температура в системе;  $V_1$  – свободный объем адсорбера.

Фактически всевозможные распределения параметров свелись к распределению пары параметров  $\beta_i, \alpha_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ). В данном случае  $n$  – общее количество микросфер в системе. Показано, что если величины  $\beta_i$  сосредоточены в окрестности конечного количества значений, тогда микросферы разбиваются на группы по скорости сорбции и приведенные выше уравнения описывают не каждую отдельную микросферу, а выделенную группу, со своим интегральным значением удельного сорбционного объема  $\alpha_i$ .

В общем случае для этой модели получено аналитическое решение вида

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

где  $a_i$  ( $i = \overline{1, n}$ ) – амплитуда  $i$ -го слагаемого;  $\lambda_i$  – скорость убывания  $i$ -го слагаемого, обусловленная засыпкой.

Показано, что  $\lambda_i$  удовлетворяют уравнению

$$\frac{\alpha_1 \beta_1}{\beta_1 + \lambda} + \frac{\alpha_2 \beta_2}{\beta_2 + \lambda} + \dots + \frac{\alpha_n \beta_n}{\beta_n + \lambda} + 1 = 0,$$

которое имеет  $n$  отрицательных корней, удовлетворяющих неравенству

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

Таким образом, по известным параметрам адсорбента и адсорбера  $\beta_i, \alpha_i$  и  $n$  в соответствии с аналитическим решением может быть восстановлена временная зависимость сорбции гелия  $M_1(t)$ .

Также предложен алгоритм решения обратной задачи, суть которой заключается в следующем. Для рассматриваемого сорбента предсказать на сколько групп  $n$  по скорости сорбции гелия его нужно разбить, и определить параметры этих групп: скорость сорбции  $\beta_i$ , удельный сорбционный объем  $\alpha_i$  ( $i = \overline{1, n}$ ), чтобы полученное решение с заданной точностью аппроксимировало экспериментально полученную зависимость  $M_1(t)$ .

Рассматривается задача о сорбции гелия в изначально пустые микросферы ( $M_1^0 = M_0, M_{21}^i = 0$ , где  $i = \overline{1, n}$ ). В этом случае из системы обыкновенных дифференциальных уравнений могут быть исключены функции  $M_{21}^i(t)$  и математическую модель можно записать в виде интегрального уравнения Фредгольма второго рода:

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

где  $G(x)$  – ядро уравнения, определяющее структуру сорбента.

На основании данного алгоритма и найденного аналитического решения получены сорбционные параметры для различных сорбентов (таблица 1, рис. 3, 4).

Таблица 1. 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					
			$\beta, \text{ч}^{-1}$	$\lambda, \text{ч}^{-1}$	$a'$	$\alpha$	$\alpha_0$	$\varepsilon, \%$
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	$20 \pm 5$	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	$20 \pm 5$	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		

Анализ гармоник позволяет оценить временной вклад выбранной группы микросфер, соответствующей указанной гармонике, и ее сорбционный объем. Относительная амплитуда соответствует вкладу гармоники в сорбционный объем исследуемого образца (в таблице ей соответствует величина  $a'$ ), а величина коэффициента затухания по модулю (в таблице 1  $\lambda$ ) соответствует скорости сорбции гелия в этот объем. Пары параметров ( $\beta, \alpha$ ) и ( $\lambda, a'$ ), описывающие выбранную гармонику, различаются тем, что первая характеризует группу микросфер без влияния других групп, а вторая – с учетом вклада других групп.

Из таблицы 1 следует, что все рассматриваемые сорбционные зависимости с большой точностью описываются предложенной моделью. Относительная погрешность  $\varepsilon$ , вычисленная по формуле

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

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

**Третья глава** посвящена моделированию нестационарных процессов, реализующихся в адсорберах и сорбционных колоннах на основе классических

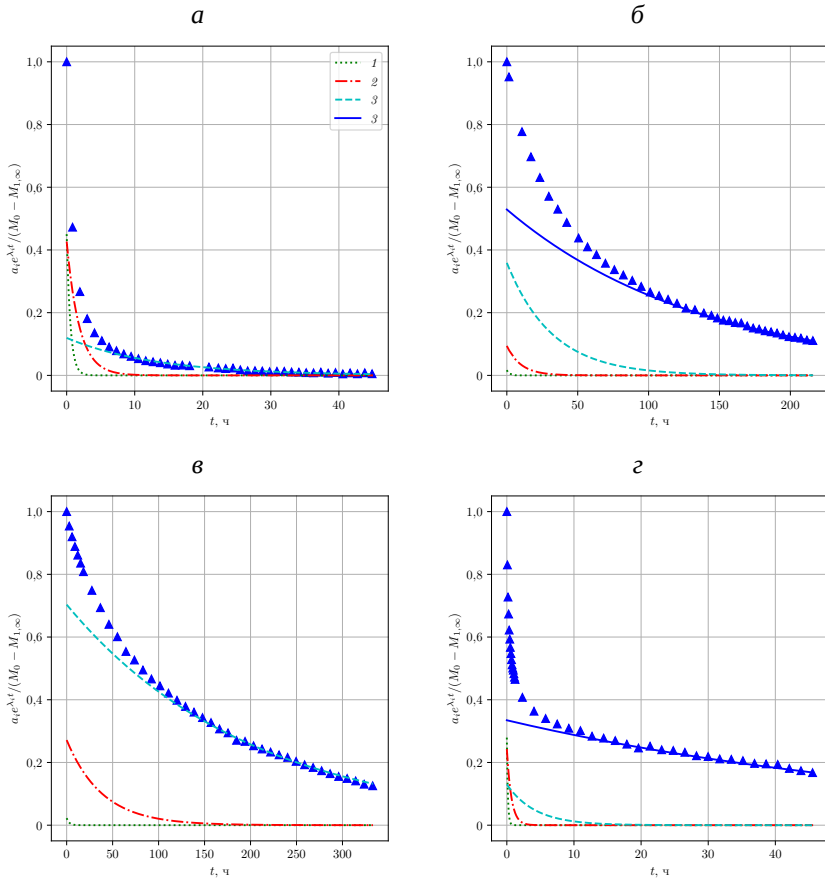


Рис. 3. Разложение временных сорбционных зависимостей на гармоники для сорбента на основе микросфер МС-ВП-А9: а – широкая фракция при температуре 110 °С, б – узкая фракция (50 ÷ 63 мкм), в – широкая фракция при температуре 27 °С, г – композитный сорбент на основе широкой фракции микросфер; номера кривых – номера гармоник в разложении; точки – экспериментальные данные

подходов механики многофазных сред. Приводится вывод двух физико-математических моделей: 1) течения микросфер и газовой смеси с учётом поглощения гелия микросферами и 2) течения парогазовой смеси через покоящийся слой из бифункционального композитного сорбента, содержащего микросферы, осушающего газовую смесь и улавливающего гелий. Обе модели исследуются на характеристики. Последняя верифицируется на ряде экспериментальных данных и используется для моделирования фазы обогащения газовой смеси гелием в методе коротко-циклового безнагревной адсорбции, где в качестве сорбента используется композитный сорбент на основе микросфер.

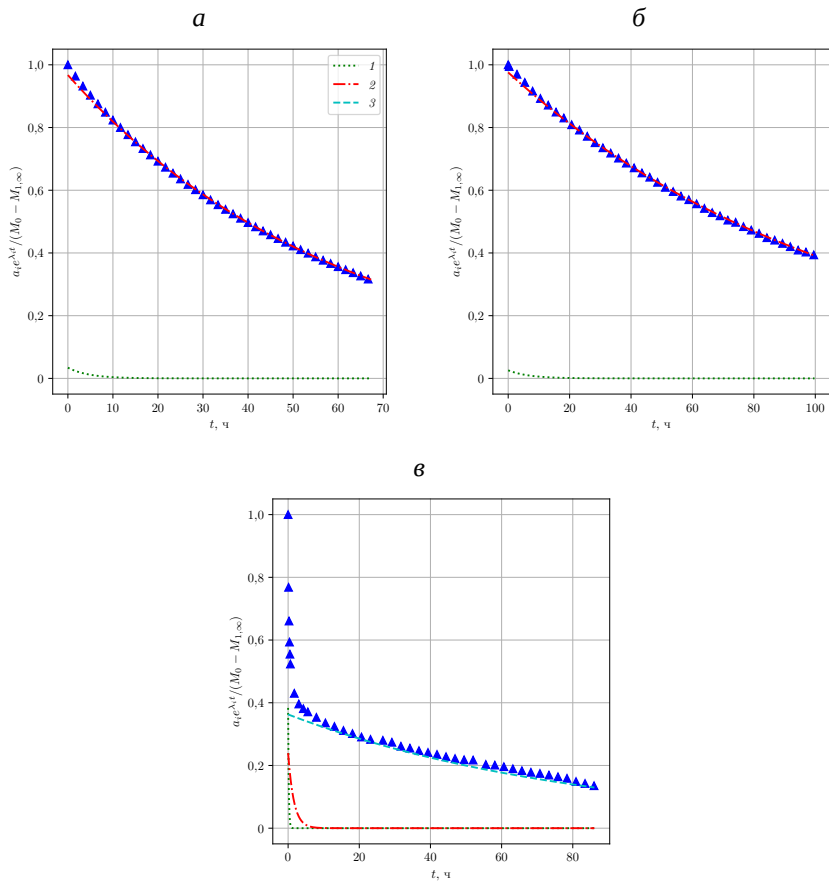


Рис. 4. Разложение временных сорбционных зависимостей на гармоники для сорбента на основе микросфер МС-В-1Л: *а* – широкая фракции, *б* – узкая фракция (50-63 мкм), *в* – композитный сорбент на основе широкой фракции микросфер; номера кривых – номера гармоник в разложении; точки – экспериментальные данные

Основной интерес представляет математическая модель течения трехкомпонентной парогелиевой смеси газов через адсорбер, заполненного гранулами композитного сорбента на основе микросфер. Для проведения компьютерного моделирования рассматривается упрощенный вариант модели, состоящей из конвективной и диффузионной частей, рассматривающий течение воздушно-гелиевой смеси через покоящийся слой адсорбента с учетом диффузии газов внутри цилиндрической гранулы и поглощения гелия микросферами.

Конвективная часть представляет собой классическую модель многофазной среды, описываемую уравнениями законов сохранения массы импульса и

энергии для смеси газов (воздуха и гелия) и гранулированной неподвижной среды. Вторая часть модели описывает диффузию газов в цилиндрической частице адсорбента с учетом поглощения гелия микросферами, которые в ней содержатся. Для моделирования массовых потоков гелия и воздуха между гранулами и свободным объемом адсорбента необходимо определить поток газов ( $J_{11}$ ,  $J_{13}$ ), поглощаемых (выделяемых) частицами адсорбента в окрестности каждой точки адсорбента. Вследствие этого в каждой точке адсорбента необходимо решать задачу о диффузии воздуха и гелия в некоторую «выделенную» цилиндрическую частицу сорбента. Суммарный поток рассчитывается путем умножения полученного потока для «выделенной» частицы на среднюю объемную концентрацию частиц адсорбента в окрестности рассматриваемой точки. Таким образом, моделирование необходимо проводить в двух пространствах: пространстве адсорбента и пространстве пористой частицы.

Первый блок дифференциальных уравнений описывает изменение параметров среды в адсорбере в рамках модели однопотемпературного односкоростного нетеплопроводного приближения с учетом фильтрации Форхгеймера. В консервативной форме эти уравнения записываются следующим образом:

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

$$0 \leq x \leq L, \quad t \geq 0,$$

где

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

$$\mathbf{W}(\mathbf{u}) = \begin{pmatrix} \rho_{11} v \\ \rho_{13} v \\ \rho_1 v^2 + p_1 \\ (U_1 + E_k + p_1) v \end{pmatrix}, \quad \mathbf{g}(\mathbf{u}) = \begin{pmatrix} J_{11} \\ J_{13} \\ f_1 + J_1 v \\ f_1 v \end{pmatrix},$$

$$\rho_1 = \rho_{11} + \rho_{13}, \quad p_1 = p_{11} + p_{13}, \quad J_1 = J_{11} + J_{13},$$

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

$$f_1 = -\alpha_{pr} \mu(\rho_{11}, \rho_{13}, T) m_1 v / k - \alpha_{pr}^2 \beta \rho_1 v^2 / \sqrt{k},$$

$$U_1 = (\rho_{11} C_{V1} + \rho_{13} C_{V3}) T, \quad E_k = \rho_1 v^2 / 2,$$

$$U_2 = ((\tilde{\rho}_{21} + \tilde{\rho}_{31}) C_{V1} + \tilde{\rho}_{23} C_{V3} + \rho_{30} l_{32} m_2 C_{S3} + \rho_{40} l_4 m_2 C_{S4}) T,$$

$\rho_{11}$ ,  $\rho_{13}$  – плотность гелия и воздуха в пористом пространстве адсорбента;  $v$  – скорость потока;  $f_1$  – сила сопротивления, соответствующая закону фильтрации Форхгеймера;  $U_1$ ,  $E_k$  – внутренняя и кинетическая энергия газовой смеси;  $U_2$  –

внутренняя энергия гранул с содержащимися в них газами;  $p_{11}, p_{13}$  – давление гелия и воздуха;  $T$  – температура;  $J_{11}, J_{13}$  – поток массы гелия и воздуха из гранул в свободный объем адсорбера;  $\tilde{\rho}_{21}, \tilde{\rho}_{31}$  – плотность гелия в пористом пространстве гранул и в микросферах соответственно;  $\tilde{\rho}_{23}$  – плотность воздуха в гранулах;  $k, \beta$  – коэффициенты проницаемости пористого слоя в модели Форхгеймера;  $m_1, m_2$  – пористость и объемная концентрация гранул в адсорбере;  $\mu(\rho_{11}, \rho_{13}, T)$  – вязкость смеси газов;  $\alpha_{pr}$  – величина просвета в адсорбере;  $C_{V1}, C_{V3}$  – удельные теплоемкости гелия и воздуха при постоянном объеме;  $\rho_{30}, \rho_{40}$  – плотность стекла и оксида алюминия, из которых изготовлены гранулы;  $C_{S3}, C_{S4}$  – 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 для гелия и воздуха;  $L$  – длина адсорбера. В конвективной части модели все переменные параметры являются функциями времени и координаты  $(t, \mathbf{x})$ .

Для определения членов, характеризующих перенос массы воздуха и гелия из (в) гранулы, необходимо для каждой точки пространства решить задачу о диффузионном массопереносе в «выделенной» цилиндрической частице. Таким образом, в каждый момент времени и в каждой точке пространства решается сопряженная 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

$$\frac{\partial \rho_{23}}{\partial t} = D_3(T) \Delta \rho_{23},$$

где

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

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

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

Диффузия гелия в грануле с учетом его поглощения микросферами описывается уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} &= D_1(T) \Delta \rho_{21} + \frac{3l_{31}R}{dr^2} C_m(T) \left( \frac{\rho_{31}}{l_{31}} - \frac{\rho_{21}}{l_2} \right) R_1 T, \\ \frac{\partial \rho_{31}}{\partial t} &= -\frac{3l_{31}R}{dr^2} C_m(T) \left( \frac{\rho_{31}}{l_{31}} - \frac{\rho_{21}}{l_2} \right) R_1 T, \end{aligned}$$

где

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

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

$\rho_{21}, \rho_{31}$  – плотность гелия в грануле в свободном объеме и внутри микросфер;  $D_1(T)$  – коэффициент диффузии;  $l_{31}$  – объемная концентрация внутренних полостей микросфер в грануле;  $C_m(T)$  – коэффициент проницаемости стенки микросферы;  $R$  – радиус микросферы;  $d$  – толщина стенки микросферы;  $\rho_{11}$  – плотность гелия в свободном объеме адсорбера.

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

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

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

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

Соотношения, описывающие влияние температуры на коэффициенты, входящие в модель (коэффициенты кнудсеновской диффузии газов в сорбенте  $D_i(T)$ , коэффициент проницаемости стенок микросфер  $C_m(T)$ , коэффициент вязкости  $\mu_i(T)$ ) имеют вид

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

$$i \in \{1, 3\},$$

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

Для определения вязкости бинарной газовой смеси использовались формулы Вилке

$$\mu(\rho_{11}, \rho_{13}, T) = \sum_{i \in \{1, 3\}} \frac{n_i(\rho_{11}, \rho_{13})}{\sum_{j \in \{1, 3\}} n_j(\rho_{11}, \rho_{13}) \phi_{ij}(T)} \mu_i(T),$$

где

$$\phi_{ij}(T) = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\mu_i(T)}{\mu_j(T)} \right)^{1/2} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\frac{4}{\sqrt{2}} \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{1/2}}, \quad i, j \in \{1, 3\},$$

$$n_i(\rho_{11}, \rho_{13}) = \frac{\rho_{1i}/M_i}{\sum_{j \in \{1, 3\}} \rho_{1j}/M_j}, \quad i \in \{1, 3\},$$

$n_i(\rho_{11}, \rho_{13})$  ( $i \in \{1, 3\}$ ) – молярная концентрация компонентов смеси, гелия и воздуха;  $\phi_{ij}(T)$  ( $i, j \in \{1, 3\}$ ) – вспомогательные функции;  $M_1, M_3$  – молярные массы гелия и воздуха соответственно.

В работе показано, что конвективная часть модели при  $v \neq 0$  всегда имеет четыре различных вещественных характеристических направления. А в случае  $v = 0$  и  $\rho_1 \neq 0$  – четыре вещественных характеристических направления, среди которых два нулевых, одно положительное и одно отрицательное направление. При этом матрица собственных векторов является неособенной. Таким образом, показано, что конвективная часть модели является системой квазилинейных уравнений гиперболического типа. На основании изменения направления одной из характеристик получено выражение для скорости звука:

$$c = \sqrt{\gamma_{mix} \frac{R_g}{M_{mix}} T},$$

( $\gamma_{mix}, M_{mix}$  – показатель адиабаты и молярная масса воздушно-гелиевой газовой смеси;  $R_g$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура), совпадающее с выражением для скорости звука газовой смеси, состоящей из двух идеальных газов.

Для численного интегрирования конвективной и диффузионной части модели строятся неявные разностные схемы второго порядка аппроксимации по времени и пространству. Для численного расчета массовых потоков и интегральных характеристик гранул используются формулы второго порядка по пространству.

Для верификации численного алгоритма решались две задачи: о стационарном течении смеси через гранулированный слой сорбента и о взаимодействии УВ с гранулированным слоем. В обоих случаях численно интегрировалась полная система уравнений, без дополнительных условий. В первой задаче обнаружено, что фильтрация воздуха в слое цилиндрических гранул достаточно точно описывается законом Форхгеймера, а нестационарные численные решения исследуемой модели сходятся к полученному в рамках упрощения модели аналитическому решению (изотермическому случаю). Во второй задаче требовалось верифицировать возможность описания процесса распространения волны давления по пористому гранулированному слою (фактически обладающему двойной пористостью). Для полной математической постановки задачи, рассматриваемой в эксперименте, необходимо решить следующие задачи: о формировании УВ; взаимодействии УВ с областью резкого расширения канала; о распространении УВ по части адсорбера, не заполненной сорбентом; о взаимодействии УВ с границей пористого слоя; о распространении УВ по пористому слою. Верификация проводилась в рамках численного интегрирования последней задачи при допущениях отсутствия деформации гранулированного слоя и постоянства температуры на входе в слой. Результаты решения задачи о распространении волны давления показали, что первый пик, как и характер увеличения давления,



регистрируемого датчиками, расположенными вниз по потоку, адекватно описываются моделью, зависящей от двух констант фильтрации. Таким образом, показано, что численная модель может быть использована для расчета стационарных и нестационарных течений.

Один из возможных вариантов обогащения смеси основан на использовании микросфер или сорбента на их основе в методе короткоциклового безнагревной адсорбции. На практике он состоит из двух основных циклов – цикла отбора целевого газа и регенерации. Для моделирования цикла регенерации рассматривается задача об откатке адсорбера, заполненного воздушно-гелиевой смесью при давлении 319,4 кПа с объемной долей гелия 5 % (массовая доля приблизительно равна 0,7 %). Полагается, что вследствие подготовки смеси в адсорбере соотношение воздуха и гелия такое же, как в пористом скелете гранулированного сорбента, а микросферы заполнились гелием до предельного равновесного значения (в рассматриваемых условиях). Предельное равновесное давление гелия в микросферах равно парциальному давлению гелия, находящегося в пористом скелете гранулированного сорбента. Равновесная масса гелия в микросферах определяется равновесным давлением, объемом внутренних полостей микросфер и температурой.

Проницаемость материала стенки микросфер для гелия регулируется начальной температурой адсорбера в соответствии с законом Аррениуса:

$$C_m = A_q e^{-\frac{E_a}{R_g T}},$$

где  $C_m$  – проницаемость материала, микросферы;  $A_q$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  – энергия активации;  $R_g$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура. В данном эксперименте рассматриваются микросферы, по характеристикам близкие к кремнеземным: радиуса  $R = 26$  мкм, толщиной стенки  $d = 1$  мкм, и энергией активации  $E_a = 44$  кДж/моль,  $A_q = 1,8892 \cdot 10^{-11}$  кг/(Па·с·м<sup>2</sup>). Длина адсорбера равна  $L = 1,08$  м.

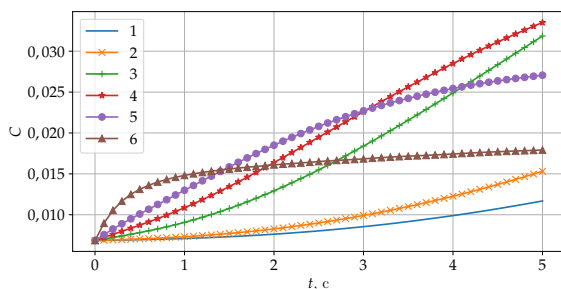


Рис. 5. Зависимость массовой концентрации гелия на выходе из адсорбера от времени при различных значениях начальной температуры:  $T_0 = 20$  (1), 30 (2), 60 (3), 75 (4), 90 (5), 120 (6) °C

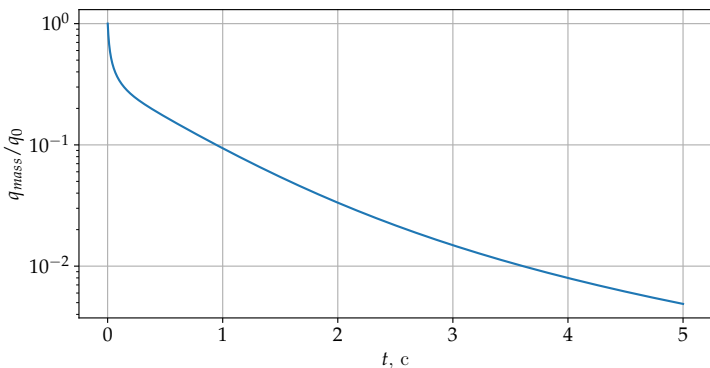


Рис. 6. Зависимость массового расхода смеси на выходе из адсорбера от времени

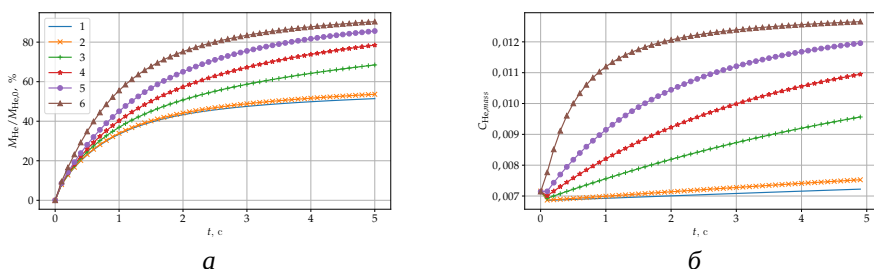


Рис. 7. Зависимость степени извлечения (а) и массовой концентрации гелия в отобранной из адсорбера смеси (б) от времени при различных значениях начальной температуры:  $T_0 = 20$  (1), 30 (2), 60 (3), 75 (4), 90 (5), 120 (6) °C

Результаты численного моделирования представлены на рис. 5-7. Для различных начальных температур адсорбера ( $T_0 = 20, 30, 60, 75, 90, 120$  °C) получены мгновенная концентрация гелия в выходном сечении (см. рис. 5) и мгновенный массовый расход, нормированный на его начальное значение (рис. 6). Каждому значению начальной температуры  $T_0$  соответствует значение коэффициента нормировки массового расхода ( $q_0 = 7,71; 7,56; 7,14; 6,96; 6,78; 6,46$  кг/(с · м<sup>2</sup>)).

На рис. 6 видно, что массовый расход газа в течение 5 с уменьшается на два порядка. За это время 95 % массы смеси выходит из адсорбера, причем 50 % массы смеси – в течение первых 0,5 с. Если не учитывать первоначальное незначительное увеличение концентрации гелия в течение первых тысячных долей секунды (на рис. 5 не показано), то видно, что концентрация гелия (см. рис. 5) всегда растет начиная со значения, которое реализуется в адсорбере в

начальный момент времени. При малых значениях коэффициента проницаемости (соответствующих  $T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) график является вогнутым, при больших (соответствующих  $T_0 = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) – выпуклым. Практически линейный рост концентрации наблюдается при средних значениях коэффициента проницаемости ( $T_0 = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

На рис. 7,а представлена зависимость степени извлечения гелия от времени для различных значений температуры, которая рассчитывалась по формуле

$$\alpha_{out} = M_{\text{He}}/M_{\text{He},0},$$

где  $M_{\text{He}}$  – масса гелия, вытекающая из адсорбера;  $M_{\text{He},0}$  – масса гелия в адсорбере в начальный момент времени. Видно, что степень извлечения растет с увеличением коэффициента проницаемости микросфер. Максимальное значение степени извлечения, достигнутое в течение 5 с, равно 90,4 %.

На рис. 7,б приведена зависимость массовой концентрации гелия в отобранной из адсорбера смеси от времени, рассчитываемая по формуле

$$C_{\text{He},mass} = M_{\text{He}}/M_{mix},$$

где  $M_{mix}$  – масса воздушно-гелиевой смеси, извлеченная из адсорбера. Наблюдается рост концентрации гелия в выделенной смеси с увеличением коэффициента проницаемости микросфер. При наибольшем значении коэффициента проницаемости, соответствующем  $T_0 = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ , концентрация гелия в смеси увеличивается почти в два раза (1,3 %).

**В четвертой главе** приведено описание цифрового двойника установки по выделению гелия из природного газа и результатов моделирования, проведённых по регламенту мембранно-сорбционного метода.

Для реализации мембранно-сорбционного метода выделения гелия из природного газа в ИТПМ СО РАН была построена опытная установка, принципиальная схема которой приведена на рис. 8.

Опытно-промышленная установка (ОПУ) (см. рис. 8) 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. Основные параметры установки: объем адсорберов и баллонов  $0,4 \text{ м}^3$ , рабочее давление 10 МПа, производительность компрессора  $5 \text{ м}^3/\text{мин}$ .

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. Обеднённая гелием смесь перекачивается, сначала естественным образом, потом компрессором 25, в адсорбер 4 (Сорбент-2). После адсорбер 3 (Сорбент-1) и подходящий к нему трубопровод вакуумируется с помощью вакуумной ёмкости, а обогащённая гелиевая смесь перекачивается из баллона 3 в баллон 5

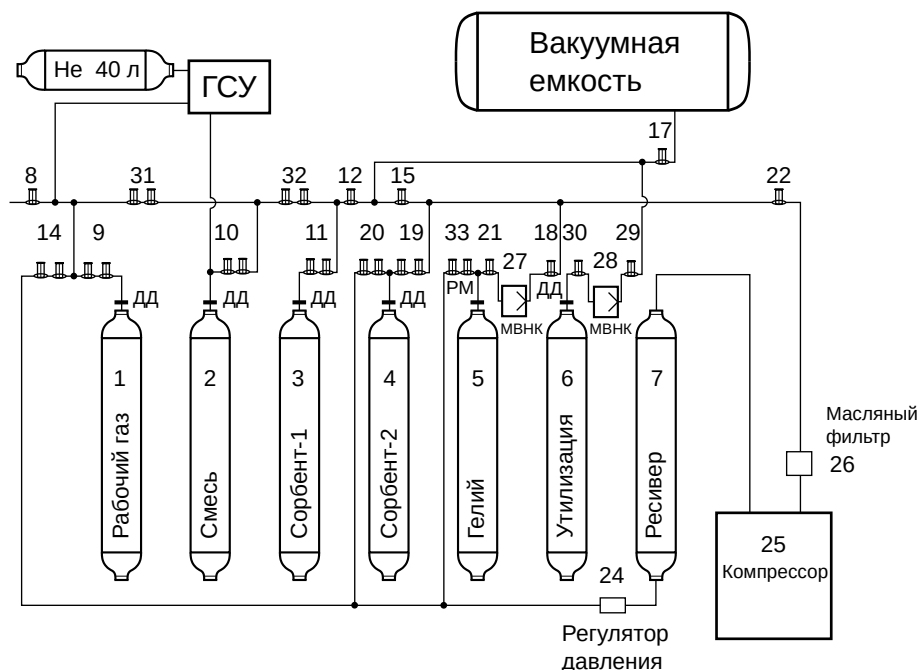


Рис. 8. Принципиальная схема опытно-промышленной установки (ОПУ), реализующей мембранно-сорбционный метод извлечения гелия.

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, 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.

(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 гелиевый концентрат накапливается в баллоне 5 (Гелий).

Для моделирования этого процесса был создан цифровой двойник ОПУ, удовлетворяющий следующим требованиям: являться модульным и расширяемым, т.е. состоит из базовых элементов, которые могут быть удалены или добавлены, без необходимости переделки всей модели; рассчитывать массовые потоки, возникающие в установке в результате указанного состояния любого её элемента (клапана, компрессора, регулятора давления, процесса сорбции/десорбции); уметь выявлять критические ситуации, возникающие при нештатном использовании оборудования (превышение давления, неправильное использование однонаправленных клапанов и др.). Разработанный цифровой двойник позволяет проводить параметрические исследования работы широкого

класса виртуальных установок, реализующих мембранно-сорбционный метод выделения гелия из природного газа.

Рассматривается пример процесса расчёта выделения гелия из природного газа из смеси метана и гелия, закачанной в баллон 2 (Смесь) под давлением 50 атм с концентрацией гелия 0,344 % (об). В качестве сорбента используется композитный сорбент на основе микросфер МС-В-1Л широкой фракции. Параметры сорбента приведены в таблице 2. В математической модели сорбент рассматривается как совокупность трех видов микросфер, обладающих скоростью сорбции гелия, указанной в столбце с параметром  $\beta$  и соответствующим удельным сорбционным объемом  $\alpha$ . В столбце  $\alpha_0$  указан суммарный удельный сорбционный объем. При моделировании работы установки удельный внутренний объем сорбента необходимо пересчитывать в соответствии с геометрической укладкой гранул в адсорбере.

Таблица 2. Сорбционные параметра композитного сорбента

Сорбент	$T, ^\circ\text{C}$	$i$	Сорбционные параметры					
			$\beta, \text{ч}^{-1}$	$\lambda, \text{ч}^{-1}$	$a'$	$\alpha$	$\alpha_0$	$\varepsilon, \%$
Композитный сорбент на основе микросфер МС-В-1Л широкой фракции	$20 \pm 5$	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 ( $\alpha$ ,  $\alpha_0$ ) 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 рассматривается несколько вариантов, представленных в таблице 3.

Таблица 3. Возможные характеристики адсорбционных параметров композитного сорбента для гелия при засыпке в адсорбер

Характеристика	Значение		
Объемная доля гранул в адсорбере	0,60	0,91	
Объемная доля сорбционного объёма микросферы в одной грануле	0,14	0,14	0,60
$\alpha_0$	0,13	0,28	1,20
$t_{1/2}$ , мин	48,2	34,3	12,3

В таблице 3 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.

Результаты моделирования нескольких циклов работы установки по выделению гелия из метан-гелиевой смеси с помощью композитного сорбента показаны на рис. 9. Рассматриваются варианты с различным удельным сорбционным объемом для гелия и временем сорбции в единичном цикле в соответствии с таблицей 3.

На рис. 9,а для верификация расчёта приведено интегральное значение массы гелия, содержащегося в виртуальной установке за исключением баллона 2 (Смесь) с исходной смесью (см. рис. 8). Видно, что оно не меняется со временем, и зависит от удельного сорбционного объёма. В случае 1 при  $\alpha_0 = 0,28$  гелия в адсорбер 3 (Сорбент-1) успевает зайти больше, т. к. свободный объем в этом случае больше. На рис. 9,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, вследствие невозможности идеально вакуумировать подводящую арматуру к адсорберу. Наилучший вариант обогащения достигается в случае 3 при большом времени сорбции  $t_{sorb} = 40$  мин. На рис. 9,в приведена зависимость доли выделенного гелия от времени. Самый большой выход в случае 3 достигает примерно 70 %. На рис. 9,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. 9,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.

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).

На рис. 10 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 м<sup>3</sup> гелия (рис. 11). Из рисунка следует, что в районе значения 12,5 мин достигается минимум. Это связано с тем, что

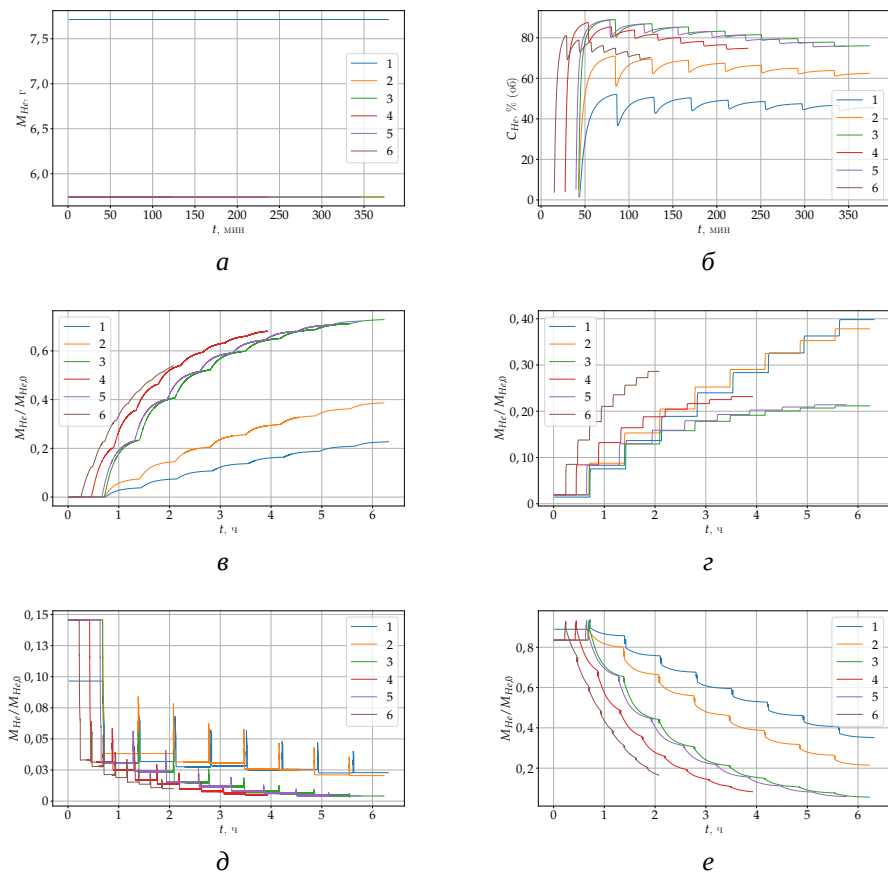
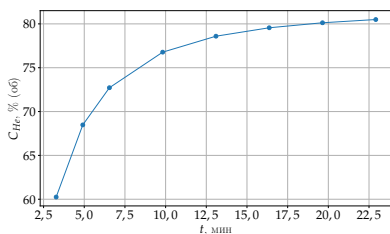
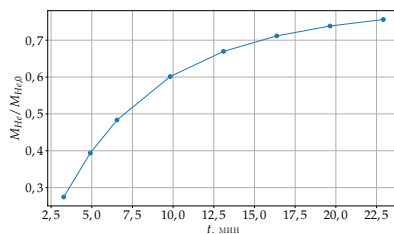


Рис. 9. Зависимость массы гелия в системе, за исключением баллона с исходной смесью (а), концентрации гелия в баллоне для сбора гелия (б), доля выделенного гелия в баллоне для сбора гелия (в), доля гелия в утилизации и вакуумной ёмкости (г), доля гелия в подводящей арматуре (д), доля гелия в адсорберах (е) от времени для различных значений удельного сорбционного объёма  $\alpha_0$  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

Рис. 10. Зависимость концентрации гелия в баллоне 5 (а) и степени извлечения гелия из исходной смеси (б) после восьми циклов работы установки от времени единичной сорбции

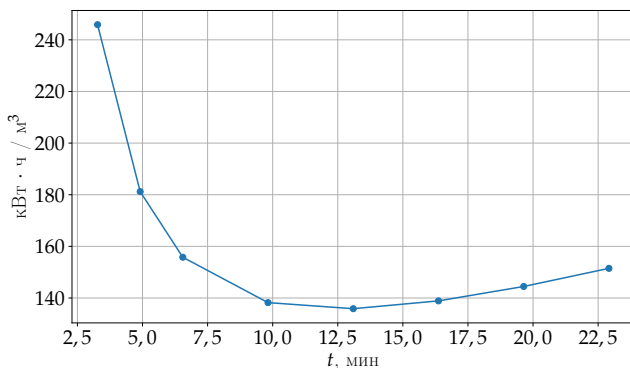


Рис. 11. Работа, совершенная компрессором и мембранным вакуумными насосом-компрессором за восемь циклов работы установки, в зависимости от времени единичной сорбции

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.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые 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 короткоциклового 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 объему) 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 %.

## Публикации автора по теме диссертации

### В изданиях из списка ВАК РФ

1. *Верещагин, А. С.* Математическое моделирование движения импульса концентрации гелия по колонке, заполненной цеолитами / А. С. Верещагин, С. Н. Верещагин, В. М. Фомин // Прикладная механика и техническая физика. — 2007. — Т. 48, № 3. — С. 92—102.
2. Оценка коэффициента проницаемости стенок микросфер / А. С. Верещагин [и др.] // Вестник НГУ. Серия: Физика. — 2010. — Т. 5, № 2. — С. 8—16.
3. 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.
4. *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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. *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.

9. *Верещагин, А. С.* Исследование процесса поглощения гелия микросферами и композитным сорбентом на их основе / А. С. Верещагин // Прикладная механика и техническая физика. — 2021. — Т. 62, № 3. — С. 60—70.
10. Численное моделирование обогащения воздушно-гелиевой смеси бифункциональным сорбентом на основе стеклянных микросфер / А. С. Верещагин [и др.] // Прикладная механика и техническая физика. — 2022. — Т. 63, № 5. — С. 3—19.

#### **В изданиях, входящих в международную базу цитирования Web of Science**

11. *Vereshchagin, A. S.* Mathematical modeling of the motion of a portion of helium under pulsed injection over a fixed bed of cenospheres / A. S. Vereshchagin, S. N. Vereshchagin, V. M. Fomin // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. — 2007. — Vol. 48, no. 3. — P. 375—384.
12. Mathematical model of permeability of microspheres with allowance for their size distribution / A. S. Vereshchagin [et al.] // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. — 2013. — Vol. 54, no. 2. — P. 243—250.
13. *Vereshchagin, A. S.* Mathematical model of motion of a mixture of gases and hollow microspheres with selective permeability / A. S. Vereshchagin, V. M. Fomin // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. — 2015. — Vol. 56, no. 5. — P. 739—749.
14. Permeability of hollow microspherical membranes to helium / V. N. Zinoviev [et al.] // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. — 2016. — Vol. 89, no. 1. — P. 25—37.
15. Co-extraction of water vapor and helium from natural gas / V. N. Zinovyev [et al.] // Thermophysics and Aeromechanics. — 2016. — Vol. 23, no. 5. — P. 741—746.
16. Experimental determination of the helium permeability coefficient of hollow microspherical membranes / V. N. Zinovyev [et al.] // Thermophysics and Aeromechanics. — 2018. — Vol. 25, no. 6. — P. 823—831.
17. Model of helium and water vapor adsorption by a microsphere-based porous composite sorbent / A. S. Vereshchagin [и др.] // Doklady Physics. — 2020. — Т. 65, № 2. — С. 46—50.
18. *Vereshchagin, A. S.* Accounting for resistance and temperature in a flow of a vapor-helium mixture through a layer of a porous composite sorbent based on microspheres / A. S. Vereshchagin // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. — 2021. — Vol. 62, no. 2. — P. 245—254.
19. *Vereshchagin, A. S.* Investigation of helium absorption by microspheres and composite sorbent on their basis / A. S. Vereshchagin // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. — 2021. — Vol. 62, no. 3. — P. 401—410.

20. 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>.
21. 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>.
22. Determination of helium permeability of sorbents based on hollow microspherical particles / I. Kazanin [et al.] // AIP Conference Proceedings. — 2019. — Vol. 2125, no. 030007. — URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10891-019-02016-3>.
23. 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>.

### **В изданиях, входящих в международную базу цитирования Scopus**

12. Mathematical model of permeability of microspheres with allowance for their size distribution / A. S. Vereshchagin [et al.] // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. — 2013. — Vol. 54, no. 2. — P. 243—250.
13. *Vereshchagin, A. S.* Mathematical model of motion of a mixture of gases and hollow microspheres with selective permeability / A. S. Vereshchagin, V. M. Fomin // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. — 2015. — Vol. 56, no. 5. — P. 739—749.
14. Permeability of hollow microspherical membranes to helium / V. N. Zinoviev [et al.] // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. — 2016. — Vol. 89, no. 1. — P. 25—37.
15. Co-extraction of water vapor and helium from natural gas / V. N. Zinovyev [et al.] // Thermophysics and Aeromechanics. — 2016. — Vol. 23, no. 5. — P. 741—746.
16. Experimental determination of the helium permeability coefficient of hollow microspherical membranes / V. N. Zinovyev [et al.] // Thermophysics and Aeromechanics. — 2018. — Vol. 25, no. 6. — P. 823—831.
17. Model of helium and water vapor adsorption by a microsphere-based porous composite sorbent / A. S. Vereshchagin [и др.] // Doklady Physics. — 2020. — Т. 65, № 2. — С. 46—50.
18. *Vereshchagin, A. S.* Accounting for resistance and temperature in a flow of a vapor-helium mixture through a layer of a porous composite sorbent based on microspheres / A. S. Vereshchagin // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. — 2021. — Vol. 62, no. 2. — P. 245—254.

19. *Vereshchagin, A. S. Investigation of helium absorption by microspheres and composite sorbent on their basis / A. S. Vereshchagin // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. — 2021. — Vol. 62, no. 3. — P. 401—410.*
20. *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>.*
21. *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>.*
22. *Determination of helium permeability of sorbents based on hollow microspheric particles / I. Kazanin [et al.] // AIP Conference Proceedings. — 2019. — Vol. 2125, no. 030007. — URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10891-019-02016-3>.*
23. *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>.*

### **Зарегистрированные патенты**

24. *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](https://www.elibrary.ru/download/elibrary_37590925_33945748.pdf).*
25. *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](https://patents.s3.yandex.net/RU2508156C2_20140227.pdf).*

### **Зарегистрированные программы для ЭВМ**

26. *Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ. Цифровая модель мембранно-сорбционной установки для извлечения гелия из природного газа / А. С. Верещагин. — № 2021660123 ; заявл. 15.06.2021 ; опубл. 22.06.2021, приоритет 15.06.2021, 2021619245 (Рос. Федерация). — URL: [https://www.elibrary.ru/download/elibrary\\_46480798\\_70337960.PDF](https://www.elibrary.ru/download/elibrary_46480798_70337960.PDF).*

### **В сборниках трудов конференций**

20. 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>.
21. 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>.
22. Determination of helium permeability of sorbents based on hollow microspheric particles / I. Kazanin [et al.] // AIP Conference Proceedings. — 2019. — Vol. 2125, no. 030007. — URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10891-019-02016-3>.
23. 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>.

*Верещагин Антон Сергеевич*

Физико-математическое обоснование мембранно-сорбционного метода выделения гелия из гелий-содержащих смесей: автореф. дис. на соискание ученой степени д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск, 2023

Ответственный за выпуск А. С. Верещагин

Подписано в печать 10.02.2023

Формат бумаги 60×84/16, Усл. печ. л. 2.1

Уч.-изд. л. 1.5, Тираж 150 экз., Заказ № 9

Отпечатано в типографии ООО «Параллель»  
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 4/1

