

ОЦЕНКА СКОРОСТИ ЗАПОЛНЕНИЯ КОЛОНКИ С ЦЕНОСФЕРАМИ ГЕЛИЕМ

В статье представлен метод оценивания количества газа, проникшего в частицы, на основании анализа уравнений, описывающих многофазное движение смеси газов и твердых избирательно проницаемых частиц. Приводятся примеры расчета для конкретной колонки минимального времени заполнения колонки в зависимости от коэффициента проницаемости частиц.

Ключевые слова: пористый слой, механика многофазных сред, хроматографическая колонка, природный газ, гелий, обогащение.

Введение

Гелий имеет все большее практическое значение в науке и технике. К основным областям применения гелия относятся: космическая промышленность (где используется жидкий водород), области с взрывоопасными технологическими процессами, криогенная техника, плавка, резка и сварка металлов, водолазные работы, медицина (особенно в томографии), газовая хроматография, волоконно-оптическое производство, поиск мест утечки газа, порошковая металлургия и др. Также появляются новые направления использования этого газа, которые раньше считались убыточными, связанные с летательными аппаратами – воздушными шарами и дирижаблями. Гелий впервые был обнаружен на Солнце в 1868 г. П. Жансеном, на Земле же его присутствие было доказано лишь спустя 27 лет, причем в очень маленьком количестве в воздухе.

Основным способом его добычи является сжижение природного газа, содержащего гелий; состав природного газа следующий: метан (CH_4) до 98 %, пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}), водород (H_2), сероводород (H_2S), диоксид углерода (CO_2), азот (N_2), гелий (He).

Основную часть занимает метан, далее идут более высокие углеводороды и производные метана, и небольшую часть составляют неорганические вещества, в том числе гелий. Технология сжижения природного газа, вследствие наличия небольшого количества гелия, является очень энергоемкой, что упирается в огромные капиталовложения. Чтобы производство было выгодным,

количество гелия, добытого таким способом, должно окупить затраты на его охлаждение. Так, например, в США этот благородный газ не извлекается при его содержании меньше 0,5 % по массе. В России же извлечение происходит в основном из бедных месторождений с содержанием менее 0,1 % [1].

Добыча природного газа и разделение его на компоненты является важной проблемой, которая до сих пор испытывает недостаток в продуктивных методах реализации этого процесса. С другой стороны, наличие гелия и других неорганических веществ наносит ущерб горючим свойствам природного газа, что говорит о необходимости его извлечения.

В работах [2; 3] показана возможность использования ценосфер летучих зол в качестве мембран для фильтрации гелия. В работе [4] представлена математическая модель движения ценосфер (сферических избирательно проницаемых частиц) в смеси газов метана и гелия. С помощью численного моделирования показано адекватное описание исследуемого явления. К сожалению, численные методы предлагают решение только для конкретных условий эксперимента. Для понимания явления необходимо его исследовать на большем количестве начальных данных, что требует непосредственного анализа уравнений.

Получение решения нестационарной задачи прохождения гелия через хроматографическую колонку

В [4] представлены уравнения, описывающие движение смеси газов гелия и ме-

тана по колонке, заполненной ценосферами, на отрезке $0 \leq x \leq L$:

$$\rho_{21,t} = C_m(p_{11} - p_{21})m_2, \quad (1)$$

$$\rho_{11,t} + (\rho_{11}v_1)_x = -C_m(p_{11} - p_{21})m_2, \quad (2)$$

$$\rho_{12,t} + (\rho_{12}v_1)_x = 0,$$

$$(\rho_1v_1)_t + (\rho_1v_1^2 + P)_x =$$

$$= -C_F \frac{m_2}{m_1} \frac{1}{R_+^2} (\rho_{11}v_1 + \rho_{12}v_2)v_1.$$

Здесь

$$\rho_{11} = \frac{\rho_{11}R_1T}{m_1}, \quad \rho_{21} = \frac{\rho_{21}R_1T}{\beta^3 m_2}, \quad P = \rho_{11}R_1T + \rho_{12}R_2T,$$

$$m_1 + m_2 = 1, \quad \rho_1 = \rho_{11} + \rho_{12}.$$

Здесь ρ_{21} – плотность гелия, попавшего в частицы; ρ_{11} – плотность гелия вне частиц; ρ_{12} – плотность газа вне частиц, физические параметры которого существенно отличаются от параметров гелия; v_1 – скорость движения смеси; m_2 – объемная концентрация частиц; R_1, R_2 – газовые постоянные (индекс 1 соответствует гелию, 2 – другому газу); T – температура; v_1, v_2 – вязкости газов; R_+ – внешний радиус частиц.

Проинтегрируем уравнения (1) и (2) от 0 до L , умножив их предварительно на S – площадь сечения колонки, тогда получим следующие очевидные соотношения:

$$M_{21,t} = m_2 C_m R_1 T \left(\frac{M_{11}}{m_1} - \frac{M_{21}}{\beta^3 m_2} \right), \quad (3)$$

$$M_{11,t} + \rho_{11}v_1 S \Big|_0^L = -C_m m_2 R_1 T \left(\frac{M_{11}}{m_1} - \frac{M_{21}}{\beta^3 m_2} \right). \quad (4)$$

Здесь

$$M_{11}(t) = \int_0^L \rho_{11}(t, x) S dx, \quad M_{21}(t) = \int_0^L \rho_{21}(t, x) S dx -$$

массы гелия в колонке вне частиц и внутри частиц в момент времени t .

Уравнения (3) и (4) описывают исходное явление в терминах массы гелия, попавшего в колонку и находящегося вне и в частицах. В уравнении (4) выражение $\rho_{11}v_1 S \Big|_0^L$ представляет разность массы гелия, вышедшей из колонки, и массы, вошедшей в нее, за единицу времени. Если обозначить всю массу гелия в колонке через

$$M(t) = M_{11}(t) + M_{21}(t), \quad (5)$$

тогда можно записать следующее соотношение:

$$\rho_{11}v_1 S \Big|_0^L = -\frac{dM(t)}{dt}. \quad (6)$$

С помощью подстановки (5) и (6) в систему (3)–(4) переходим к следующей системе уравнений:

$$\frac{dM_{21}}{dt} + \alpha_1 \alpha_2 M_{21} = \alpha_1 M, \quad (7)$$

$$M_{11}(t) = M(t) - M_{21}(t). \quad (8)$$

Здесь $\alpha_1 = C_m m_2 R_1 T / m_1$, $\alpha_2 = 1 + m_1 / (\beta^3 m_2)$.

Систему уравнений (7)–(8) относительно неизвестных функций $M_{11}(t)$ и $M_{21}(t)$ будем решать в предположении

$$M_{21}(0) = M_{21}^0$$

и заданной функции $M(t)$.

Решением этой системы уравнений будут следующие зависимости:

$$M_{21}(t) = \alpha_1 \int_0^t M(\tau) e^{\alpha_1 \alpha_2 (\tau-t)} d\tau + M_{21}^0 e^{-\alpha_1 \alpha_2 t}, \quad (9)$$

$$M_{11}(t) = M(t) - \alpha_1 \int_0^t M(\tau) e^{\alpha_1 \alpha_2 (\tau-t)} d\tau - M_{21}^0 e^{-\alpha_1 \alpha_2 t}.$$

Исследование процесса заполнения колонки с закрытым выходным концом

Пусть в некоторый момент времени в колонку, заполненную ценосферами, начали подавать смесь метана и гелия, причем массовый расход гелия на входе в колонку сохраняется до некоторого времени t_0 . После этого входной конец закрывают и в колонке остается M_0 гелия. Исследуем задачу поглощения гелия по такой схеме.

Масса гелия в колонке будет задаваться следующим соотношением:

$$M(t) = \begin{cases} t M_0, & t < t_0, \\ M_0, & t \geq t_0. \end{cases} \quad (10)$$

Здесь t_0 – момент времени, когда прекратили подачу смеси на вход в колонку; M_0 – масса гелия, попавшая в колонку за все время эксперимента.

Подставляя (10) в формулу (9), получим следующие выражения:

$$M_{21}(t) = \begin{cases} \frac{M_0}{\alpha_2} \left(\frac{t}{t_0} - \frac{1 - e^{-\alpha_1 \alpha_2 t}}{\alpha_1 \alpha_2 t_0} \right), & t < t_0, \\ \frac{M_0}{\alpha_2} \left(1 - \frac{e^{-\alpha_1 \alpha_2 t_0} - 1}{\alpha_1 \alpha_2 t_0} e^{-\alpha_1 \alpha_2 t} \right), & t \geq t_0. \end{cases} \quad (11)$$

Здесь $\alpha_1 = C_m m_2 R_1 T / m_1$, $\alpha_2 = 1 + m_1 / (\beta^3 m_2)$; t_0 – момент времени, когда прекратили подачу смеси на вход в колонку; M_0 – масса гелия, попавшая в колонку за все время эксперимента.

Для приложений интересен ответ на вопрос, когда будет наилучшее заполнение колонки. Из формулы (11) видно, что при $t \rightarrow \infty$ $M_{21}(t) \rightarrow M_0 / \alpha_2$.

Исходя из того, что функция, задаваемая соотношением (11), монотонно возрастает, найдем значения t , при которых

$$|M_{21}(t) - M_0 / \alpha_2| < \varepsilon M_0 / \alpha_2. \quad (12)$$

Данная ситуация может возникнуть в двух случаях: при $t < t_0$ или $t \geq t_0$. Первый вариант является оптимальным, потому что ценосферы насыщаются до нужного значения еще до перекрытия подачи смеси. Второй случай представляет интерес исследования. Предположим, что именно он имеет место, тогда путем подстановки (11) в (12) легко понять, что это все t , для которых выполнено следующее условие:

$$t > \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2} \ln \left(\frac{e^{\alpha_1 \alpha_2 t_0} - 1}{\alpha_1 \alpha_2 t_0} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \right) \geq t_0. \quad (13)$$

Интересным является соотношение между параметрами колонки и газов, при которых колонка заполняется до нужного уровня в момент $t < t_0$ до перекрытия подачи гелия. Если условие (12) выполнено для некоторого $t < t_0$, то вследствие монотонного убывания функции $M_0 / \alpha_2 - M_{21}(t)$ оно выполнено и для $t = t_0$. Подставляем (11) в (12) при $t = t_0$ и получаем

$$\frac{1 - e^{-\alpha_1 \alpha_2 t_0}}{\alpha_1 \alpha_2 t_0} < \varepsilon.$$

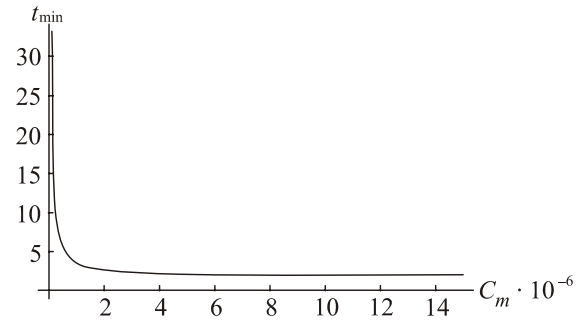
Рассмотрим колонку со следующими параметрами: $m_2 = 0,6$; $m_1 = 0,4$; $T = 300$ К; $R_1 = 8,31/0,004$ м²/К; $\beta^3 = 0,7$. Возьмем, например, $\varepsilon = 0,02$, $t_0 = 2$ с.

Будем считать, что насыщение колонки наступает в момент времени $t > t_0$, тогда, обозначив через $f(C_m)$ правую часть неравенства (13), получим зависимость минимального заполнения колонки t_{\min} от коэф-

фициента проницаемости C_m для данных параметров колонки:

$$t > t_{\min} = f(C_m) = \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2} \ln \left(\frac{e^{\alpha_1 \alpha_2 t_0} - 1}{\alpha_1 \alpha_2 t_0} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \right) \geq t_0,$$

изображенную ниже.



Из графика видно, что удовлетворительные результаты получаются при коэффициенте проницаемости C_m примерно начиная от 10^{-7} с/м².

Выводы

На основании анализа уравнений многофазного движения смеси газов через неподвижный слой ценосфер получены точные зависимости массы гелия, попавшего в частицы, от времени эксперимента и общей массы гелия, находящегося в колонке.

В случае заполнения колонки с ценосферами гелием при постоянной подаче гелия на вход и закрытом выходном конце колонки получены зависимости массы гелия, попавшего в частицы, от времени эксперимента. Получена оценка времени работы колонки для достижения требуемого заполнения.

Показана возможность применения этой формулы на практике для проектирования установок по обогащению природного газа гелием, например подбор ценосфер с определенным коэффициентом проницаемости и толщиной стенок, а также определение оптимальных параметров колонки.

Список литературы

1. Долгушев С. В., Фомин В. М. Гелий: его значение в промышленности, современные и перспективные способы производства: Препр. / Институт теоретической и при-

кладной механики СО РАН; № 5 – 2003. Новосибирск, 2003. 23 с.

2. *Верещагин С. Н., Куртеева Л. И., Рабчевская А. А. и др.* Использование ценосфер летучих зол от сжигания каменных углей для процессов диффузионного разделения газов // Тр. Всерос. конф. «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов». Москва, 24–27 июня 2002 г. М.: ИСМАН, 2002. С. 70–74.

3. *Кизильштейн Л. Я., Дубов И. В., Шницглуз А. Л., Парада С. Г.* Компоненты зол и шлаков. М.: Энергоатомиздат, 1995.

4. *Верещагин А. С., Верещагин С. Н., Фомин В. М.* Математическое моделирование движения импульса концентрации гелия по колонке, заполненной ценосферами // ПМТФ. 2006.

Материал поступил в редколлегию 14.10.2007