

УДК 533.15

**А. С. Верещагин, В. Н. Зиновьев, А. Ю. Пак, И. В. Казанин,
А. Ф. Фомина, В. А. Лебига, В. М. Фомин**

Институт теоретической и прикладной механики
им. С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: admin@itam.nsc.ru

ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА ПРОНИЦАЕМОСТИ СТЕНОК МИКРОСФЕР

В работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование процесса поглощения гелия полыми проницаемыми твердыми частицами (микросферами). На основе предположения мгновенной диффузии и нелинейного закона фильтрации газа сквозь стенку частицы получены математические модели процесса. Проведено сравнение данных эксперимента и результатов математического моделирования, на основании которого сделаны оценки характерных времен процесса поглощения гелия микросферами.

Ключевые слова: микросфера, коэффициент проницаемости, гелий.

Введение

В настоящее время гелий производится в промышленных масштабах в основном с помощью криогенного разделения природного газа с содержанием He 0,1–2 % [1; 2]. Физической основой криогенной технологии является конденсация углеводородных фракций, являющихся основными компонентами природного газа. Выделение небольших объемов инертных составляющих требует сжижения основного объема углеводородов, что делает низкотемпературные технологии разделения компонент газовой смеси весьма капиталоемкими и энергозатратными. Поэтому актуальной является разработка новых некриогенных способов выделения гелия, которые представляются более выгодными с точки зрения снижения стоимости и повышения эффективности процесса. Во всяком случае включение этих методов даже в качестве промежуточных стадий в существующие технологические цепочки низкотемпературной переработки газа является полезным, поскольку даже небольшое повышение концентрации гелия в исходном сырье приводит к существенной экономии энергии и расходуемых материалов.

Можно выделить два основных принципа, лежащих в основе некриогенных методов разделения газовых смесей: мембранный и адсорбционный. В основе процесса адсорбционного разделения газовых сред лежит явление связывания твердым веществом, называемым адсорбентом, отдельных компонентов газовой смеси, это явление обусловлено силами взаимодействия молекул газа и адсорбента [3; 4]. Принципом работы мембранных систем является разница в скорости проникновения компонентов смеси через вещество мембраны. Движущей силой разделения газов является разница парциальных давлений на различных сторонах мембраны [5].

В промышленных масштабах могут быть использованы мембранные установки, в которых в качестве проницаемых для гелия элементов используются кварцевые или полимерные полые волокна. Наиболее подходящим материалом для извлечения гелия из природного газа может быть кварцевое стекло, которое является проницаемым для гелия и практически абсолютно непроницаемым для других компонент природного газа. Однако даже при повышенных температу-

рах (до 400) такие установки имеют малую производительность, а стеклянные волокна – хрупкий материал. Использование полимеров в качестве мембранных элементов не устраняет основной недостаток таких систем – малую производительность.

Имеется принципиальная возможность улучшить характеристики установок, если в качестве мембран использовать полые стеклянные микросферы, тем самым можно значительно увеличить площадь поверхности, через которую происходит процесс разделения компонент газовой смеси. Обычно полые стеклянные микросферы, производимые в промышленности, представляют собой сыпучий порошок белого цвета, состоящий из отдельных полых частиц сферической формы размером в пределах от 10 до 200 мкм с толщиной стенок от 1 до 30 мкм. Из свойств микросфер можно выделить низкую плотность, термостабильность, химическую инертность и высокую гидростатическую прочность.

Здесь следует особо отметить, что в качестве таких мембран могут быть использованы и ценосферы – твердые сферические частицы, получаемые из зол уноса ТЭЦ.

Общая информация о He – история открытия, свойства, способы добычи, достаточно широко представлены в [6]. Некоторые результаты исследований эффекта избирательной проницаемости ценосфер к гелию представлены в [7]. Возможные варианты работы установок с микросферами (или ценосферами) в качестве мембран и временные оценки циклов сорбции и десорбции в них рассмотрены в работах [8; 9].

В работе [10] были получены экспериментальные кривые дегазации (десорбции) для полых стеклянных микросфер, заполненных гелием, водородом и дейтерием, определены соответствующие коэффициенты проницаемости.

Целью данной работы является показать, что эффект избирательной проницаемости имеет место при работе с большими объемами микросфер, а также провести исследования законов поглощения гелия микросферами.

Теоретическое исследование процесса поглощения гелия микросферами

Математическая постановка задачи поглощения гелия микросферами сводится к решению уравнения

$$\frac{dM_2^0}{dt} = -\frac{C_m S}{d} (p_1 - p_2)^n, \quad (1)$$

здесь $M_2^0(t)$ – масса гелия внутри микросферы, как функция от времени t ; C_m – коэффициент проницаемости материала стенки микросферы; S – площадь поверхности, через которую происходит массообмен; d – толщина стенки микросферы; $p_1(t)$, $p_2(t)$ – давление гелия снаружи и внутри микросферы соответственно; n – показатель степени.

В общем виде в уравнении (1) подразумевается степенной закон проницаемости газа сквозь стенки микросфер, который в частном случае $n = 1$, превращается в классический закон, являющийся следствием, например, таких явлений, как мгновенная диффузия или фильтрация гелия сквозь стенку частицы [11; 12].

Рассмотрим процесс проникновения гелия в частицы на примере сосуда объемом V , заполненного микросферами с одним и тем же радиусом R с внутренней полостью радиусом r . Пусть V_2 – внутренний объем полостей всех микросфер, V_1 – свободный объем, не занятый частицами, k – количество микросфер в объеме V .

Суммарный закон поглощения гелия (1) для всех частиц объема будет иметь вид

$$\frac{dM_2}{dt} = -k \frac{C_m S}{d} (p_1 - p_2)^n. \quad (2)$$

Используем уравнение состояния идеального газа для свободного и внутреннего объемов

$$p_1 = \frac{M_1 R_{\text{He}} T}{V_1}, \quad p_2 = \frac{M_2 R_{\text{He}} T}{V_2},$$

здесь R_{He} – универсальная газовая постоянная для гелия; T – температура газа; соотношения, вытекающие из геометрии

$$S = 4\pi r^2, \quad d = R - r, \quad V_2 = k \frac{4}{3} \pi r^3,$$

запишем уравнение (2) в следующем виде

$$\frac{dp_2}{dt} = -C_m \frac{3R_{\text{He}} T}{rd} (p_1 - p_2)^n.$$

В системе имеет место закон сохранения массы

$$M_1 + M_2 = M_0,$$

где M_1 – масса гелия в свободном объеме вне частиц; M_0 – общая масса гелия в системе, который в терминах давлений примет вид

$$p_1 + \alpha p_2 = p_0,$$

где $\alpha = V_2 / V_1$; p_0 – давление вне частиц в начальный момент времени.

Таким образом, получаем систему уравнений модели поглощения гелия микросферами

$$\frac{dp_2}{dt} = -C_m \frac{3R_{\text{He}}T}{rd} (p_1 - p_2)^n, \quad (3)$$

$$p_1 + \alpha p_2 = p_0, \quad (4)$$

при начальных условиях

$$p_1|_{t=0} = p_0, \quad p_2|_{t=0} = 0 \quad (5)$$

Модель поглощения гелия микросферами в безразмерных переменных. Обезразмерим систему уравнений (3)–(4) с начальными условиями (5) по следующим правилам:

$$p_1 = p_0 p'_1, \quad p_2 = p_0 p'_2, \quad t = \tau t'. \quad (6)$$

Тогда она примет следующий вид:

$$\frac{dp'_2}{dt'} = -C_m \frac{3R_{\text{He}}T}{r(R-r)} \tau p_0^{n-1} (p'_1 - p'_2)^n, \quad (7)$$

$$p'_1 + \alpha p'_2 = 1 \quad (8)$$

при начальных условиях

$$p'_1|_{t'=0} = 1, \quad p'_2|_{t'=0} = 0. \quad (9)$$

Из приведенных уравнений следует, что выбором

$$\tau = \frac{rd}{3R_{\text{He}}T p_0^{n-1} (1+\alpha) C_m} \quad (10)$$

можно свести систему, описывающую задачу поглощения гелия микросферами, к однопараметрической системе уравнений, зависящей только от α . Таким образом, все задачи с одинаковым отношением внутреннего объема микросфер к внешнему свободному объему подобны с точностью до выбора параметра, описывающего время. Далее в рассуждениях предполагается именно такое значение τ .

Точное решение системы уравнений в безразмерном виде. В случае $n = 1$ система уравнений (7)–(8) с начальными условиями (9) имеет следующее решение:

$$\begin{aligned} p'_1 &= \frac{1 + \alpha e^{-t'}}{1 + \alpha}, \\ p'_2 &= \frac{1 - e^{-t'}}{1 + \alpha}. \end{aligned} \quad (11)$$

В случае $n \neq 1$ имеет место следующее решение:

$$\begin{aligned} p'_1 &= \frac{1}{1 + \alpha} \left\{ 1 + \alpha \left[1 + (n-1)t' \right]^{-\frac{1}{n-1}} \right\}, \\ p'_2 &= \frac{1}{1 + \alpha} \left\{ 1 - \left[1 + (n-1)t' \right]^{-\frac{1}{n-1}} \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

В обоих случаях для перехода от безразмерных переменных к размерным имеют место соотношения (6) и (10).

Применим полученные формулы для описания следующего эксперимента.

Экспериментальное оборудование и результаты

Экспериментальный стенд и методика измерения. Для проведения экспериментов по исследованию динамики процессов сорбции и десорбции гелия микросферами использовался экспериментальный стенд, схема которого представлена на рис. 1. Конструкция стенда представляет собой емкость (1) из нержавеющей стали объемом 0,045 м³, высота емкости составляет 0,6 м, диаметр 0,31 м. В емкость через трассы 2, 3 и вентили В1 и В2 осуществляется напуск воздуха и гелия. Для сброса давления предусмотрена выпускная система, состоящая из трассы 4 и вентиля В3. Измерение давления в емкости производилось с помощью датчика давления ИКД-5000 с точностью ± 30 Па, присоединяемого к штуцеру в нижней части емкости. Вакуумный насос соединяется с емкостью через вентиль В4.

В данной работе использовались полые стеклянные микросферы типа МСВ-1Л, имеющие состав: SiO₂ – 76–78 %, Na₂O – 11–13 %, CaO – 4–5 %, В₂O₃ – 4–5 %, ZnO₂ – 1–2 %, прочие – 0,5–1 %; насыпную плотность 0,18–0,22 г/см³; средний диаметр (оценен с помощью микроскопа) 10–90 мкм; среднюю толщину стенок 1 мкм. Минимальная прочность разрушения этих частиц 4,5 МПа, и максимальная температура применения 650 °С.

Соотношение свободного объема и объема, заполненного микросферами, составляло 1 : 2.

Проверка герметичности стенда в отсутствие в емкости микросфер, проведенная в рабочем диапазоне давлений от 1 кПа до 0,5 МПа, показала, что скорость изменения давления не превышает 50 Па/ч. Таким образом, имеющуюся негерметичность емкости можно считать несущественной по сравнению с изменением давления в емкости, которое имеет место при сорбции и десорбции.

Во избежание попадания микросфер в подводящие трассы, вентили и измери-

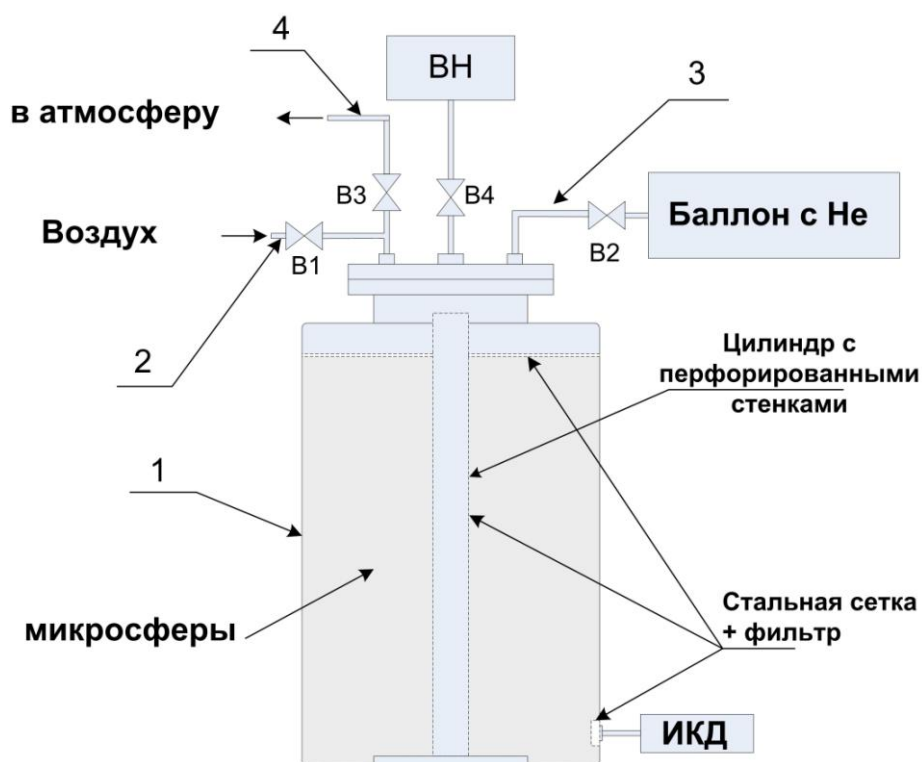


Рис. 1. Схема экспериментального стенда

тельные приборы, на все входные и выходные отверстия емкости были установлены металлические сетки и специальные тканевые фильтры. Для ускорения процесса выравнивания давления по всему объему в центре емкости был установлен полый цилиндр с перфорированными стенками, что обеспечивало установление давления в емкости, при наличии микросфер, в течение 2–3 с.

Процедура проведения экспериментов при исследовании процессов сорбции и десорбции гелия микросферами заключалась в следующем. В первом случае емкость сначала вакуумировалась, а затем в нее напускался газ (гелий, воздух или их смесь) до некоторого рабочего давления. Время напуска газа, обычно несколько секунд, незначительно менялось в зависимости от величины начального рабочего давления. После напуска газа вся запорная арматура перекрывалась и далее в течение некоторого промежутка времени в емкости измерялось давление.

Во втором случае из емкости, непосредственно после прекращения процесса сорб-

ции, удалялся весь остаточный газ путем сброса давления до атмосферного, далее ее вакуумировали с помощью вакуумного насоса в течение 15 мин, после чего перекрывалась запорная арматура и регистрировалось давление внутри емкости.

Показания датчика давления записывались на жесткий диск компьютера с интервалом один отсчет в минуту. Все проведенные эксперименты выполнялись при температуре среды в емкости 20 ± 3 °С.

Исследование динамики процессов сорбции и десорбции гелия полыми стеклянными микросферами проводилось в экспериментальном стенде по методике, описанной выше.

Первоначально в экспериментальном стенде с микросферами (см. рис. 1) были проведены эксперименты с воздухом в качестве рабочей среды при начальном давлении в системе 0,5 МПа. Выполненные эксперименты показали, что изменение давления, наблюдаемое в течение длительного промежутка времени, сопоставимо с изменением давления при испытании на герметичность емкости без микросфер. Это

обстоятельство свидетельствует о том, что используемые микросферы являются практически не проницаемыми для воздуха.

На этапе исследования процесса сорбции микросферами была проведена серия экспериментов при различных начальных рабочих давлениях гелия в емкости: 0,67; 0,3 и 0,05 МПа. Типичный пример изменения давления гелия в емкости с микросферами при процессе сорбции, для начального давления 0,67 МПа, приведен на рис. 2.

Из графика видно, что давление в емкости значительно меняется со временем. Так как емкость практически герметична, то наблюдаемое падение давления можно объяснить тем, что в емкости протекает процесс сорбции гелия микросферами. При этом наблюдается существенное уменьшение скорости изменения давления в свободном объеме емкости с течением времени. Это происходит за счет того, что по мере протекания процесса сорбции разность давлений в емкости и внутри микросфер уменьшается, что в результате и приводит к снижению скорости сорбции гелия. Из этого следует, что процесс сорбции является длительным и теоретически должен продолжаться до полного выравнивания давлений в емкости и внутри микросфер.

На следующем этапе были проведены эксперименты по десорбции гелия из микросфер для различных начальных рабочих

давлений. На рис. 3 приведена зависимость изменения давления в емкости при десорбции гелия из микросфер, соответствующей процессу сорбции при начальном давлении 0,67 МПа.

Давление в емкости увеличивалось с течением времени, что свидетельствует о процессе десорбции гелия из микросфер. При этом нужно отметить, что абсолютные темпы процесса десорбции гелия микросферами существенно ниже в сравнении с темпами процесса сорбции. По всей видимости, это объясняется различными перепадами давления в емкости и внутри микросфер в том и другом случаях. Таким образом, полное извлечение гелия из микросфер может быть достигнуто в результате многократного последовательного повторения описанной выше процедуры десорбции с обязательным обеспечением достаточного перепада давления, необходимого для протекания процесса.

Для изучения влияния наличия сопутствующего газа в емкости на процесс десорбции были проведены дополнительные эксперименты. В емкость с микросферами, содержащими гелий, поглощенный в процессе сорбции, производился напуск воздуха до давления, несколько превышающего атмосферное. Далее, как и в предыдущих случаях, в емкости регистрировалось изменение давления с течением времени. Экс-

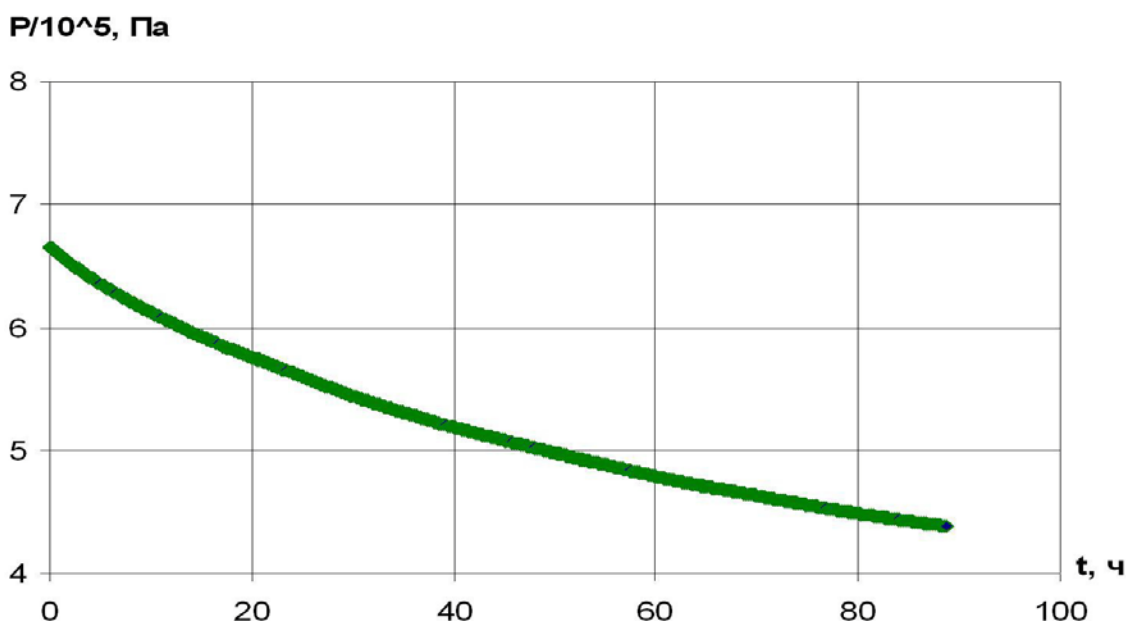


Рис. 2. Изменение давления гелия в емкости с микросферами при процессе сорбции

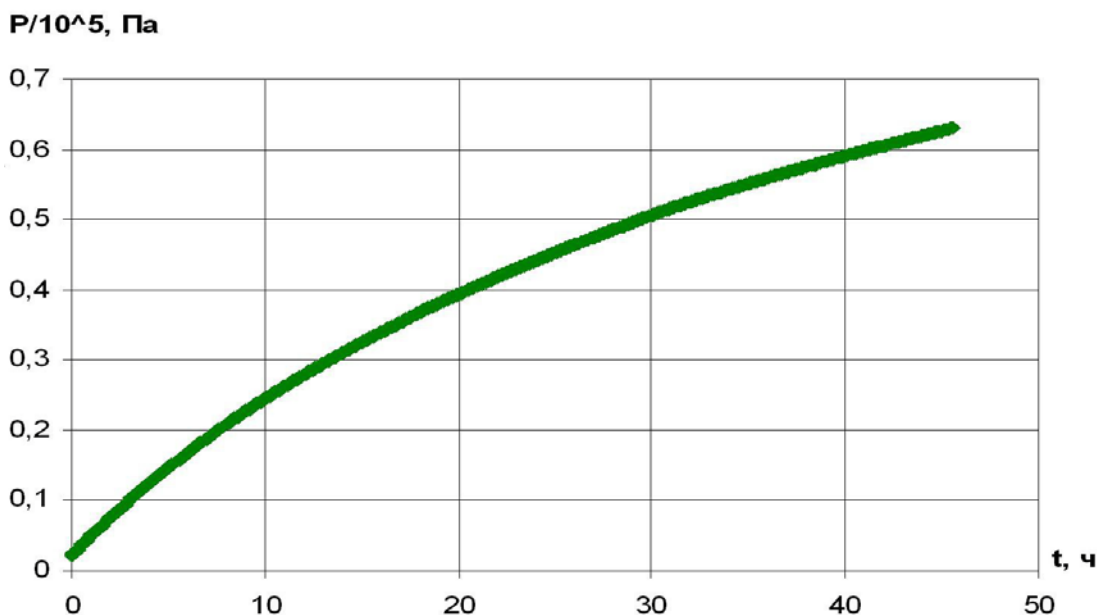


Рис. 3. Изменение давления гелия в емкости с микросферами при десорбции

перименты показали, что в этом случае десорбционные зависимости имеют характерный вид, подобный получаемым ранее. На основе этого можно сделать вывод о том, что скорость процесса десорбции зависит от парциального давления гелия в смеси и не зависит от давления сопутствующего газа. Наблюдаемые эффекты, по всей видимости, будут справедливы и для процесса сорбции.

Сравнение результатов эксперимента и аналитических решений

Подобие в эксперименте. Падение давления в безразмерных переменных для трех экспериментов, отличающихся начальным давлением гелия, изображено на рис. 4. Из рисунка видно, что подбор характерных параметров выявляет подобие всех трех экспериментов. Этот факт согласуется с выводом, сделанным при выводе модели в безразмерных переменных. Из рисунка также видно, что падение давления происходит по закону, отличному от экспоненциального, что согласуется с [10].

Сравнение эксперимента и модели для случая $n = 1$. Сравнение падения давления, наблюдаемого в эксперименте, и аналитического решения происходило подбором

характерного времени процесса τ методом наименьших квадратов.

В случае $n = 1$, с учетом (11), аналитическое решение рассматривалось в виде

$$p_1(t) = p_0 \frac{1 + \alpha e^{-t/\tau}}{1 + \alpha}.$$

Формула (15) не зависит от p_0 , поэтому коэффициент проницаемости C_m определяется только характерным временем процесса τ . В качестве p_0 при сравнении бралось начальное значение давления в эксперименте.

На рис. 5, 6 представлены сравнения модели при $n = 1$ и результатов экспериментов для различных значений начального давления p_0 . Приведем результаты сравнения (каждому значению p_0 представлено соответствующее ему характерное время τ):

p_0 , МПа	0,05	0,67
τ , ч	73,5	105,7

В идеальном случае характерные времена τ не должны отличаться, однако в данном случае максимальное полученное примерно в 1,44 раза больше минимального. Из этого следует, что данная модель лишь качественно верно описывает исследуемое явление.

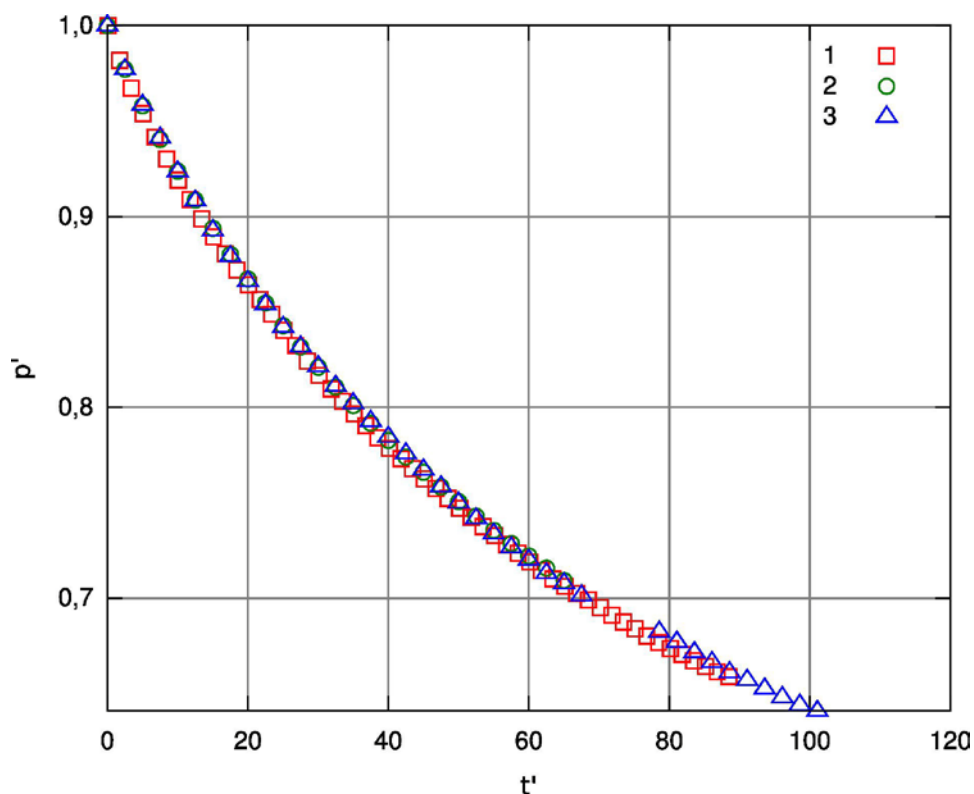


Рис. 4. Зависимость падения давления гелия в колонке от времени эксперимента для трех первоначальных давлений в безразмерных переменных:

1 – 0,67 МПа; 2 – 0,33 МПа; 3 – 0,05 МПа

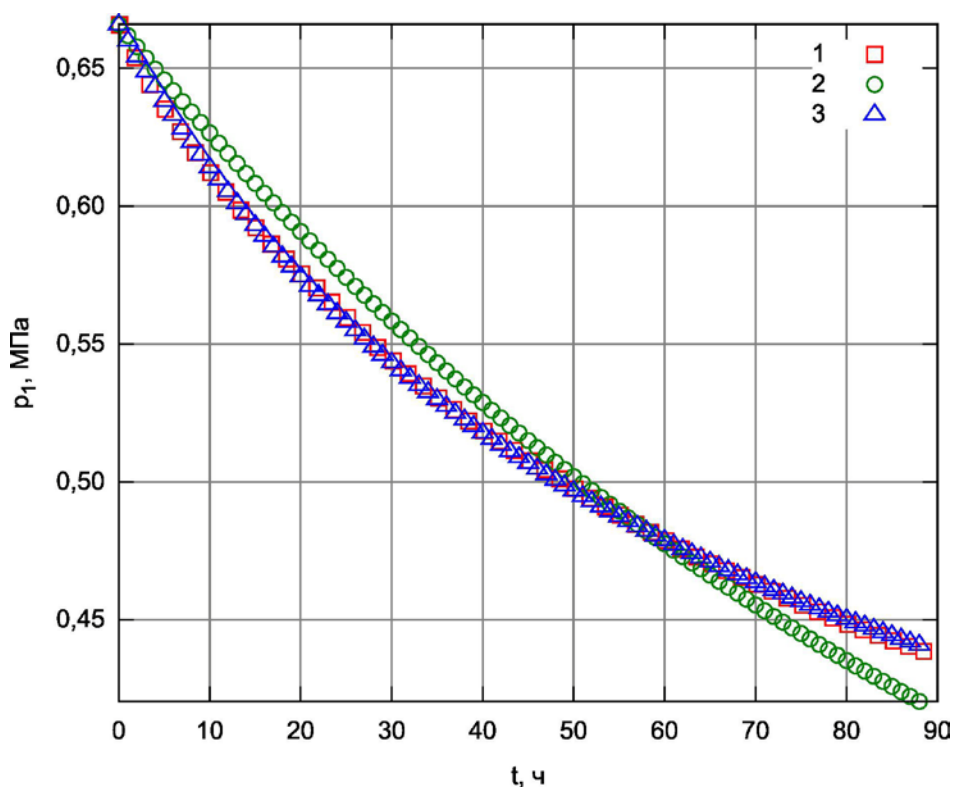


Рис. 5. Сравнение падения давления гелия в колонке от времени эксперимента для начального давления $p_0 = 0,67$ МПа и аналитического решения для различных показателей степени n : 1 – экспериментальные данные; 2 – $n = 1$; 3 – $n = 2, 3$

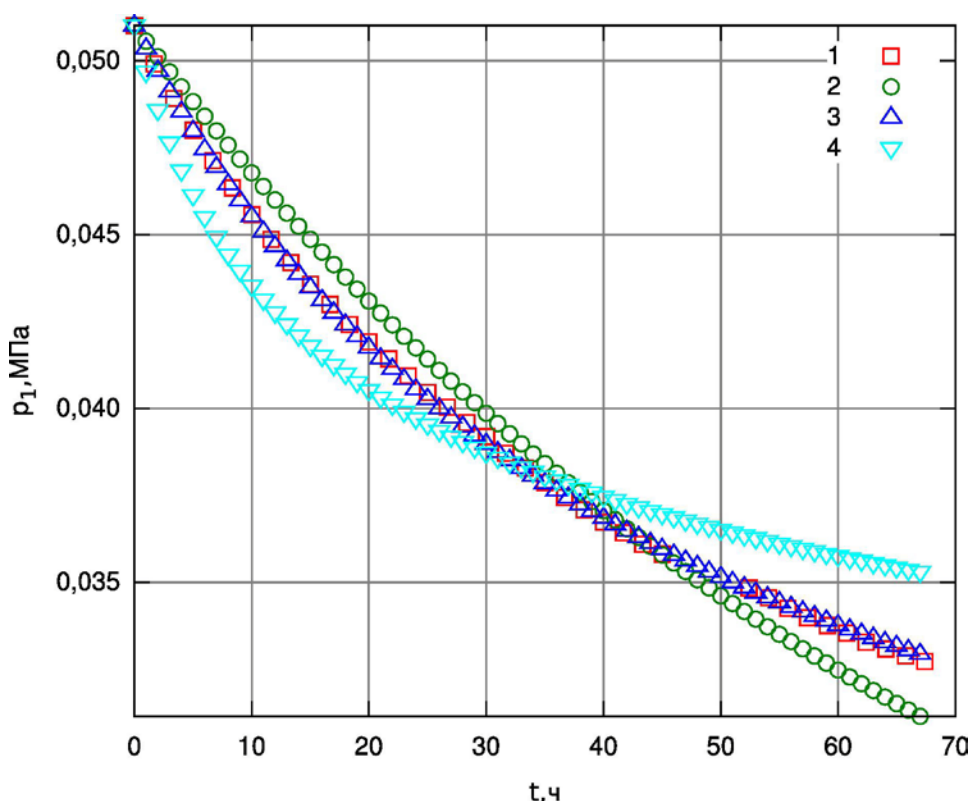


Рис. 6. Сравнение падения давления гелия в колонке от времени эксперимента для начального давления $p_0 = 0,05$ МПа и аналитического решения для различных показателей степени n : 1 – экспериментальные данные; 2 – $n = 1$; 3 – $n = 2, 3$; 4 – $n = 5$

Подбор показателя степени n , наиболее соответствующего падению давления в эксперименте. В данном случае рассматривался эксперимент с начальным давлением $p_0 = 0,05$ МПа. Сравнение с теорией происходило следующим образом. В формуле, которая следует из (12)

$$p_1 = \frac{p_0}{1 + \alpha} \left\{ 1 + \alpha \left[1 + (n - 1)t / \tau \right]^{\frac{1}{n-1}} \right\},$$

фиксировался показатель степени n , и после этого методом наименьших квадратов подбирались характерное время τ .

На рис. 6 изображены результаты эксперимента и наиболее близкие зависимости для различных показателей степени n при начальном давлении $p_0 = 0,05$ МПа. Подбором было установлено, что $n = 2, 3$ наиболее точно соответствует данным эксперимента. Для остальных значений начального давления p_0 также были проведены сравнения (см. рис. 5), которые дали хорошее совпадение при показателе степени $n = 2, 3$.

Однако из формулы (10) видно, что коэффициент проницаемости обратно пропорционален величине τp_0^{n-1} . Приведем соот-

ветствующие значения этого выражения для различных p_0 :

p_0 , МПа	0,05	0,67
τp_0^{n-1} , ч Па ^{$n-1$}	$3,2 \cdot 10^6$	$1,35 \cdot 10^8$

Таким образом, видно сильное расхождение в значениях. Это говорит о том, что данная модель хоть и идеально повторяет эксперимент, однако не способна предсказать характер поведения для заранее установленного p_0 .

Заключение

Проведенные исследования динамики процессов сорбции и десорбции гелия полыми стеклянными микросферами продемонстрировали, что микросферы являются проницаемыми для гелия и не проницаемыми для воздуха.

Показано, что скорость протекания процесса сорбции гелия в основном определяется величиной перепада парциальных давлений гелия внутри и вне микросфер при

постоянстве других параметров (температура, размер микросфер и т. д.).

Показана автоподобность экспериментальных кривых сорбции. Рассмотрен степенной закон – закон фильтрации гелия сквозь стенки микросфер, который показал наилучшее совпадение с результатом эксперимента в случае показателя степени больше 1 и качественное совпадение при показателе степени равном 1.

Анализ процесса десорбции гелия из микросфер не позволил установить математические законы, описывающие это явление. Требуется дальнейшее исследование процесса.

Список литературы

1. *Андреев И. Л.* Гелиевая промышленность в России и мировой опыт создания и эксплуатации гелиевого оборудования // Хим. нефт. машиностр. 1995. № 2. С. 16–22.
2. *Андреев И. Л.* Установки для получения гелия из бедного сырья // Вестн. АН СССР. 1980. № 9. С. 27–31.
3. *Кельцев Н. В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984.
4. *Шумяцкий Ю. И., Кандыбин А. И.* Процессы очистки и разделения газов по методу короткоциклового безнагревной адсорбции (российский опыт) // Росс. хим. журн. 1995. Т. 39, № 6. С. 148–153.
5. *Дытнерский Ю. И., Брыков В. П., Каграманов Г. Г.* Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991.

6. *Долгушев С. В., Фомин В. М.* Гелий: его значение в промышленности, современные и перспективные способы производства. Новосибирск, 2003. 23 с.

7. *Верещагин А. С., Верещагин С. Н., Фомин В. М.* Математическое моделирование движения импульса концентрации гелия по колонке, заполненной микросферами // ПИТФ. 2007. Т. 48, № 3. С. 92–102.

8. *Верещагин А. С., Фомин В. М.* Оценка скорости заполнения колонки с микросферами гелием // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2007. Т. 2, вып. 4. С. 45–48.

9. *Долгушев С. В., Фомин В. М.* Циклическое обогащение гелием природного газа в колонке со стеклянными микросферами // Вычислительная механика сплошных сред – Computational Continuum Mechanics. 2008. № 4.

10. *Tsugawa R. T., Moen I., Roberts P. E., Souers P. C.* Permeation of Helium and Hydrogen from Glass-Microsphere Laser Targets // Journal of Applied Physics. 1976. Vol. 47. No. 5.

11. *Barrer R. M.* Diffusion in and through Solids. Cambridge University Press, 1951.

12. *Сулейманов Б. А.* Особенности фильтрации гетерогенных систем. М.; Ижевск, 2006. 356 с.

Материал поступил в редколлегию 31.03.2010

**A. S. Vereschagin, V. N. Zinovyev, A. Yu. Pak,
I. V. Kazanin, A. F. Fomina, V. A. Lebiga, V. M. Fomin**

ESTIMATION OF MICROSPHERE SHELL PERMEABILITY COEFFICIENT

The experimental and theoretical investigation of the process of helium permeation by hollow permeable solid particles (microspheres) was done. Mathematical model of this process was derived using the assumption of instant diffusion and nonlinear filtration law of gas through a particle shell. The comparison of experimental data and simulation of the process was made, the characteristic times of the process of helium permeation by microspheres were obtained.

Keywords: microsphere, permeability coefficient, helium.