

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОРБЦИИ ГЕЛИЯ И ПАРОВ ВОДЫ КОМПОЗИТНЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ МИКРОСФЕР

А.С. Верещагин, В.Н. Зиновьев, И.В. Казанин, А.Ю. Пак, В.А. Лебига, В.М. Фомин
*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,
630090, Новосибирск, Россия*

В наши дни единственным практическим источником гелия является природный газ, выделения гелия, из которого проводится преимущественно по криогенной технологии, которая является дорогой, материало- и энергоёмкой и эффективна только при переработке больших объёмов сырья. Альтернативные технологии -- мембранная и адсорбционная практически не применяются в промышленных установках, поскольку не могут обеспечить необходимую производительность.

Исключительно высокая селективность мембран из кварцевого стекла по гелию известна достаточно давно. Коэффициент проницаемости кварцевого стекла для гелия превышает таковой для метана на семь порядков. Однако, использованию кварца, или других силикатных материалов, в качестве привычных плоских, или капиллярно-трубчатых мембран проблематично из-за низкой скорости диффузии гелия, сложности в организации большой поверхности массообмена и эксплуатации мембран при большой разнице давления по разные их стороны.

Авторами статьи был предложен пионерский подход в создании материалов, селективно поглощающих гелий, который совмещает одновременно мембранную и сорбционную технологии. В качестве мембранных элементов предлагается использовать полые стеклянные микросферы. В следствии селективной проницаемости некоторых стекол гелий диффундирует в полость микросферы в следствии разности парциальных давлений гелия внутри и снаружи микросферы. Размеры частиц позволяют создать большую поверхность массообмена, а сферическая форма обеспечивает высокую гидростатическую прочность. Наличие же большого числа частиц микронного размера обеспечивает большую площадь массообмена.

Для этой цели специально совместно с Институтом проблем переработки углеводородов СО РАН (г. Омск) создаётся **композитный сорбент**. В качестве проницаемого для гелия компонента композитного сорбента используются синтетические стеклянные микросферы, а связующим материалом служит гидроксид алюминия - псевдобемит. Синтез композитных сорбентов осуществляется методом формовки гидроксида алюминия с микросферами с использованием экструдера. Формованные образцы сначала проявляются на воздухе, затем сушатся и далее прокаливаются при более высокой температуре. При такой обработке гидроксид алюминия переходит в гамма оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), иначе называемый активным оксидом алюминия, с развитой пористостью и большой удельной поверхностью, который находит широкое применение в качестве сорбента для осушки различных газовых и жидких сред [1]. Содержание микросфер в композитном сорбенте составляет 15 % по массе, так как при такой массовой доле проницаемого компонента достигается оптимальное соотношение текстурных и прочностных характеристик сорбента. Гранулирование микросфер в цилиндрические гранулы из псевдобемита позволяет решить сразу несколько задач: во-первых добиться оптимального размера гранул для засыпки в промышленный адсорбер, во-вторых, позволяет реализовать одновременно с удержанием гелия удаление паров воды из газовой смеси [2].

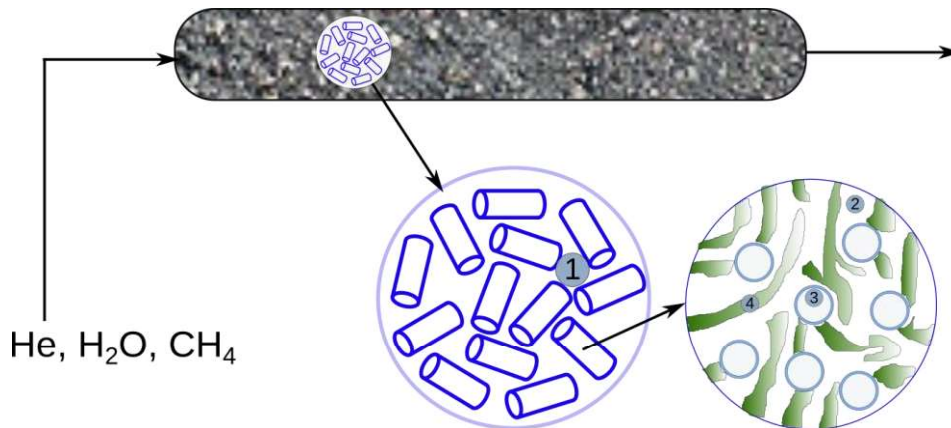


Рис. 1. Структурные уровни при описании динамики смеси газов через адсорбер с композитным сорбентом: 1 – объем адсорбера, на занятый цилиндрическими гранулами; 2 – свободное пространство внутри гранулы; 3 – внутренний объем полостей микросфер в грануле; 4 – объем, занимаемый пористой матрицей в грануле.

Динамика смеси газов через такой сорбент связана с прохождением газа между гранулами, а также диффузии внутрь гранул, адсорбции паров воды на влагопоглотителе и диффузии гелия внутрь микросфер (см. рис. 1).

Такого рода течения можно описывать моделями с двойной пористостью, как например [3; 4], в которой имеется фильтрация газа сквозь гранулы в свободном объеме адсорбера 1 и свободном объеме гранулы 2 (см. рисунок). Однако пористая структура композитного сорбента состоит в основном из мезопор с характерными размерами каналов до 200 нм [2], что обуславливает использование механизма Кнудсеновской диффузии для описания течения газа внутри гранулы.

Окончательный вид математической модели. Рассматривается течение смеси гелия, метана и паров воды через пористую среду созданную композитным сорбентом в некоторой области пространства Ω (адсорбер). Математическая модель записывается с использованием осредненных переменных.

Динамика смеси газов в адсорбере Ω имеет вид

$$\frac{\partial \rho_{1i}}{\partial t} + \text{div}_x \rho_{1i} \mathbf{v}_1 = K_{1i}, \quad K_{1i} = D_i \frac{m_1 m_2}{l_2 V_p} \int_{S_g} \nabla_{\xi} \rho_{2i} ds \quad (i = 1, 2, 3).$$

В каждой точке адсорбера x из Ω решается задача динамики гелия, паров воды и метана внутри гранулы композитного сорбента в области G в границей S_g в терминах переменных ξ .

Для гелия уравнения имеют вид

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

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

Для паров воды уравнения имеют вид

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

при этом $\rho_{22}|_{Sg} = \rho_{12}l_2/m_1$.

Для метана уравнения имеют вид

$$\frac{\partial \rho_{23}}{\partial t} = D_3 \Delta_{\xi} \rho_{23},$$

при этом $\rho_{23}|_{Sg} = \rho_{13}l_2/m_1$.

Здесь ρ_{1i}, ρ_{2i} – осреднённые плотности гелия, паров воды, метана в адсорбере и цилиндрической грануле композитного сорбента ($i=1,2,3$); v_1 – скорость движения жидкости в адсорбере; ρ_{31} – осредненный по объему гранулы плотность поглощенного микросферами гелия; ρ_{42} – осредненная по поверхности гранулы плотность адсорбировавшихся паров воды; m_1 – объемная концентрация свободного объема в адсорбере; $l_2, l_3, l_{31}, l_{32}, l_4$ – объемные концентрации свободного объема, фазы микросфер, оболочек микросфер, внутреннего объема микросфер, матрицы гранулы соответственно внутри частицы сорбента соответственно; C_m, R, d, β – коэффициент проницаемости, радиус, радиус полости, структурный коэффициент микросферы; α_{24} – удельная поверхность сорбции воды; β_w – скорость сорбции паров воды; T – температура.

В рамках подхода механики многофазных сред в работе получена **математическая модель** динамики смеси газов гелия, метана и паров воды через пористую среду, состоящую из цилиндрических гранул композитного адсорбента, способного удерживать и впоследствии выделять гелий и пары воды. Рассматривается изотермическая модель, не учитывающую термические эффекты адсорбции, и влияние температуры на процесс диффузии, проницаемость микросфер и характер течения внутри адсорбера, которые можно легко добавить. Соотношения для скорости фильтрации может быть записано исходя из условий решаемой задачи. В самом простом случае при очень медленных течениях в коротких адсорберах её можно положить константой. В более сложных ситуациях можно использовать соотношения для фильтрации Дарси, Форхгеймера или их нестационарные аналоги с учётом конвективного переноса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. — М., Химия, 1984.
2. Зиновьев В.Н., Казанин И.В., Лебига В.А., Пак А.Ю., Верещагин А.С., Фомин В.М. О совместном выделении паров воды и гелия из природного газа // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23, № 5. С. 771-777.
3. Лобковский Л. И., Рамазанов М. М. К теории фильтрации в среде с двойной пористостью // Докл. АН. 2019. Т. 484, № 3. С. 348-351.
4. Баренблатт Г. И., Лобковский Л. И., Нигматуллин Р. И. Математическая модель истечения газа из газонасыщенного льда и газогидратов // Докл. АН. 2016. Т. 470, № 4. С. 458-461.