

На правах рукописи

Казанин Иван Викторович

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ
ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛЫХ МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ
И СОРБЕНТА НА ИХ ОСНОВЕ ПО ОТНОШЕНИЮ К ГЕЛИЮ**

01.02.05 – механика жидкости, газа и плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук (Новосибирск).

Научный руководитель: **Зиновьев Виталий Николаевич**, кандидат физико-математических наук, доцент.

Официальные оппоненты:

Павленко Александр Николаевич, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, профессор, заведующий лабораторией ФГБУН Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук.

Верещагин Сергей Николаевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». Механико-математический факультет, кафедра газовой и волновой динамики.

Защита состоится « 14 » февраля 2020 г. в 9³⁰ на заседании диссертационного совета Д 003.035.02 в Институте теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 4/1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН по адресу: ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, http://www.itam.nsc.ru/website/inst/upload/infoblock/file/q11vs-Kazanin_textdiss.pdf.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенный печатью учреждения, просьба направлять на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук



С.А. Гапонов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Основным способом, применяемым в настоящее время для извлечения гелия из природного газа, является криогенный метод. Суть этого метода заключается в использовании различных температур сжижения компонентов газовой смеси для их разделения при охлаждении исходной газовой смеси. Однако в литературе указываются два основных недостатка криогенной технологии: первый – большие затраты на строительство заводов/установок (работа при криогенных условиях требует специальных материалов, сложных контрольно-измерительных приборов и т. д.), второй – значительные энергозатраты на охлаждение и сжижение компонентов природного газа.

В связи с этим часто обсуждается актуальность замены криогенного способа получения гелиевого концентрата на некриогенные, поскольку последние были бы намного более экономичными как с точки зрения их сооружения, так и с точки зрения их эксплуатации и технического обслуживания (меньше потребление энергии, быстрота запуска установок, более простая диагностика и ремонт). Существующие некриогенные методы выделения гелия из природного газа, основанные на мембранных и адсорбционных технологиях, не обеспечивают требуемых характеристик по эффективности, производительности и надежности.

Исходя из всего вышесказанного, задачи повышения эффективности технологии извлечения гелия, разработки новых некриогенных способов выделения гелия, которые представляются более выгодными с точки зрения снижения стоимости и повышения эффективности процесса являются весьма актуальными. Во всяком случае включение этих методов даже в качестве промежуточных стадий в существующие технологические процессы низкотемпературной переработки газа может принести заметное увеличение эффективности, поскольку даже небольшое повышение концентрации гелия в исходном сырье приводит в дальнейшем к существенной экономии энергии и расходуемых материалов.

Имеется возможность улучшить характеристики установок для обогащения гелиевого концентрата при его выделении из природного газа. В Институте теоретической и прикладной механики СО РАН предложен мембранно-сорбционный метод выделения гелия, объединяющий в себе мембранную технологию и короткоцикловую адсорбцию. Одной из отличительных особенностей предлагаемого метода является использование полых микросферических частиц из силикатных материалов в качестве мембранных элементов, стенка которых селективно проницаема для гелия и непроницаема для остальных компонентов природного газа.

Развитие мембранно-сорбционного метода выделения гелия из природного газа требует создания эффективных сорбентов на основе мембранных элементов с высокой проницаемостью и селективностью по отношению к гелию, высокой механической прочностью, термической стойкостью и высокими эксплуатационными характеристиками.

Целью диссертационной работы является исследование сорбционных характеристик полых микросферических мембран для выявления частиц, обладающих необходимыми свойствами: высокой проницаемостью, селективностью, высокой механической прочностью, термической стойкостью и т. д., для их обоснованного применения в мембранно-сорбционной технологии выделения гелия из природного газа в качестве наполнителя композитного сорбента.

Задачи:

- создание экспериментальной базы для исследования сорбционных характеристик полых микросферических частиц;
- исследование параметров гелиевой проницаемости исходных типов полых микросферических частиц (микросфер и ценосфер) для выбора оптимальных образцов при выделении гелия из газовых смесей;
- обоснование принципиальной возможности применения полых микросферических частиц в качестве наполнителя композитного сорбента в мембранно-сорбционной технологии выделения гелия из природного газа.

Научная новизна. На базе созданных в ИТПМ СО РАН экспериментальных стендов для проведения исследований сорбционных свойств полых микросферических частиц и гранулированных сорбентов на их основе по отношению к различным газам в рамках поиска эффективных мембранных элементов впервые исследованы параметры гелиевой проницаемости синтетических полых микросферических частиц.

Определены параметры удельной гелиевой проницаемости для различных типов полых микрочастиц, включая синтетические полые микрочастицы – микросферы и ценосферы – побочный продукт при сжигании угля на ТЭС. Предложена и апробирована методика получения корректного значения коэффициента гелиевой проницаемости материала стенки синтетических микросфер.

Впервые показана возможность использования синтетических полых микросферических частиц для создания бифункционального композитного сорбента. На основе синтетических микросфер МС-В-1Л и ценосфер НМ-Р-5А-0,16 в качестве наполнителя и псевдобемита в качестве связующего материала созданы образцы композитных сорбентов для извлечения гелия из гелийсодержащих смесей (природного газа). Выполнены исследования динамики процессов сорбции и десорбции гелия композитными сорбентами.

Научная и практическая значимость работы заключается в том, что результаты исследования сорбционных свойств полых микросферических частиц и композитного сорбента на их основе могут быть использованы при практической реализации мембранно-сорбционной технологии выделения гелия из природного газа. Создание эффективного сорбента и его применение в данной технологии позволит снизить энергетические и капитальные затраты при выделении гелия из природного газа. Конкурентоспособность предлагаемой технологии может быть особенно высокой в случае доставки природного газа конечному потребителю через газотранспортные системы. Применение исходных отечественных компонентов при производстве композитного сорбента делает не-

зависимой от внешнеэкономических факторов технологию извлечения гелия из природного газа.

Личный вклад автора заключается в подготовке и создании экспериментальных стендов для проведения экспериментов, планировании и разработке методик проведения экспериментов, проведении экспериментов, обработке и представлении экспериментальных данных. На основе полученных экспериментальных данных автором определены параметры гелиевой проницаемости исследуемых образцов сорбентов и проведен анализ полученных данных.

На защиту выносятся:

- результаты экспериментального исследования гелиевой проницаемости различных типов полых микрочастиц в широком диапазоне давлений и температур;
- результаты экспериментального исследования сорбционных характеристик гранулированных композитных сорбентов на основе синтетических микросфер МС-В-1Л и ценосфер НМ-Р-5А-0,16 в качестве гелиепроницаемого компонента и псевдобемита в качестве связующего материала по отношению к гелию, метану и воздуху.

Достоверность результатов обеспечивается использованием в работе традиционных и достоверных методов измерения давления и температуры. Достоверность экспериментальных результатов подтверждается сравнением данных, полученных в результате многократных экспериментов.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в журналах «Вестник НГУ: Физика», «Прикладная механика и техническая физика», «Теплофизика и аэромеханика», «Инженерно-физический журнал». Материалы докладывались на российских и международных конференциях, в том числе: на Международной конференции по методам аэрофизических исследований ICMAR'2012 (Казань, 2012), ICMAR'2014 (Новосибирск, 2014), ICMAR'2016 (Пермь, 2016), ICMAR'2018 (Новосибирск, 2018), на 9 и 10 Российском симпозиуме «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах» (Абхазия, Новый Афон, 2011 и 2012), на Международном симпозиуме RPM'2013 (Турция, Измир, 2013), на XIV и XV Всероссийском семинаре «Динамика многофазных сред» (Новосибирск, 2015 и 2017), на XI Всероссийском съезде «Фундаментальные проблемы теоретической и прикладной механики» (Казань, 2015), на XV Минском международном форуме по тепло- и массообмену (Белоруссия, Минск, 2016), на Международном симпозиуме ISEM'2016 (Вьетнам, Хошимин, 2016), на Всероссийской конференции «Фундаментальные основы MEMS- и нанотехнологий» (Новосибирск, 2012), на IV Международном симпозиуме «Advanced Fluid/Solid Science and Technology in Experimental Mechanics» (Япония, Ниигата, 2009).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 44 печатные работы, 5 из которых в изданиях, рекомендованных ВАК. Список публикаций основных работ представлен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, приложения и списка литературы из 79 наименований. Общий объем диссертационной работы составляет 141 страницу, включая 63 иллюстрации, 13 таблиц и одно приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируется цель исследований. Показана научная новизна и практическая значимость работы, перечислены положения, выносимые на защиту, результаты, кратко описана структура диссертации.

В первой главе представлен литературный обзор способов выделения гелия из природного газа. В обзоре рассмотрены как современные, получившие широкое распространение методы, так и возможные перспективные способы выделения гелия из природного газа. Описана криогенная технология выделения гелия из природного газа, которая получила наибольшее распространение в настоящий момент, её основные достоинства и недостатки. В качестве альтернативных технологий выделения гелия рассмотрены мембранная и адсорбционная технологии разделения газовых смесей. Приведен анализ современного опыта применения мембранных технологий в нефтегазовой отрасли для подготовки природного газа, очистке его от углекислого газа (CO_2) и водорода (H_2). Рассмотрены известные подходящие материалы для мембран при извлечении гелия из природного газа и их особенности, возможные конструкции мембранных блоков, приведены данные из доступных открытых источников информации по результатам испытаний опытно-промышленных мембранных установок по выделению гелия из природного газа.

На основании анализа литературных данных сделаны выводы и определены основные направления необходимых исследований.

Во второй главе приводится описание экспериментального оборудования, стендов, созданных в соответствии с возникающими задачами исследований, методики проведения экспериментов. Предложен метод представления и нормировки экспериментальных данных, позволяющий проводить корректное сравнение данных из различных экспериментов, метод расчета параметров гелиевой проницаемости исследуемых сорбентов, коэффициентов гелиевой проницаемости материала стенок микрочастиц и энергии активации исследуемых процессов для гелия.

В п. 2.1 приводится описание экспериментальных стендов для проведения исследований сорбционно-десорбционной способности различных типов полых микросферических частиц (сорбентов) и гранулированных сорбентов на их основе по отношению к гелию и другим газам. **В п. 2.1.1** приводится описание

экспериментального стенда № 1 для исследования процессов сорбции и десорбции гелия полыми микрочастицами. Объем адсорбера данного стенда составлял 0,045 м³, диапазон рабочих давлений до 0,7 МПа. На основании опыта эксплуатации и проведения экспериментов на экспериментальном стенде № 1, а также с развитием исследовательской программы, которая включала проведение экспериментов с различными образцами полых микросферических частиц, были выявлены недостатки стенда №1. В результате был изготовлен экспериментальный стенд № 2 (п. 2.1.2) с адсорбером меньшего объема 0,55·10⁻³ м³ и формой, обеспечивающей легкое извлечение и засыпку исследуемого материала, что позволило оперативно и без лишних трудозатрат производить замену сорбента. Кроме того, несколько расширился диапазон рабочих давлений – до 1 МПа. Следующий шаг в изменении экспериментального оборудования связан с появлением сорбентов, обладающих высокой гелиевой проницаемостью, и развитием методик по определению коэффициентов газовой проницаемости сорбентов. Экспериментальный стенд № 2б (п. 2.1.3) был дополнительно оснащен ресивером, что позволило оптимизировать процедуру подготовку рабочего газа, время напуска газа и точно определять количество газа, напускаемого в адсорбер. Проведение экспериментов по исследованию гелиевой проницаемости различных типов сорбентов на основе полых микрочастиц по отношению к гелию при различных температурах потребовали соответствующих изменений. В п. 2.1.4 приводится описание стенда № 2в с системой нагрева, терморегулирования и дополнительной теплоизоляции адсорбера (рис. 1). Рабочий температурный диапазон стенда № 2в лежал в пределах от комнатной температуры около 20 °С до 150 °С, что определялось температурой разрушения материала установленных фильтров.

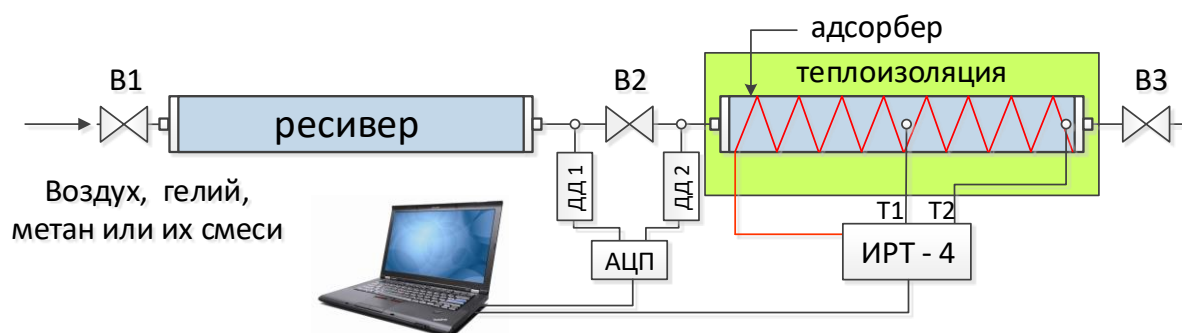


Рис. 1. Схема экспериментального стенда № 2в с системой нагрева адсорбера

В п. 2.1.5 приводится описание экспериментального стенда № 3, созданного для проведения экспериментов по совместной осушке газовой смеси и выделения из неё целевого компонента в расширенном диапазоне давлений (до 2,5 МПа) и температур (до 400 °С).

Дополнительное оборудование, применяемое при проведении исследований, приводится в п. 2.2. Для определения структуры и строения микросферических объектов в работе использовался сканирующий (растровый) электрон-

ный микроскоп Zeiss EVO MA 15. Кроме того, полученные изображения микрочастиц использовались для получения информации о гранулометрическом составе. Анализ состава газовых проб, получаемых в ходе исследования, проводился на хроматографе Кристалл – 4000. Для выделения узких фракций исследуемых полых микрочастиц использовался ситовый анализатор А30 производства ООО «Вибротехник».

В п. 2.3 изложена основная методика проведения экспериментов по определению газовой проницаемости различных типов сорбентов по отношению к гелию, суть которой показана на схематической диаграмме (рис. 2).

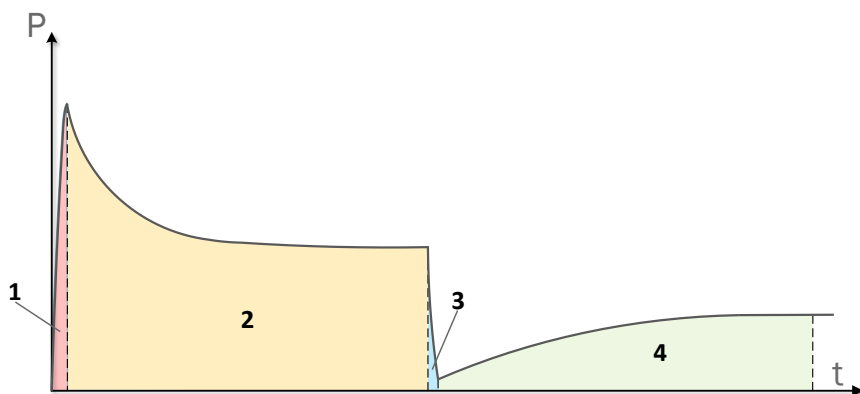


Рис. 2. Схематическая диаграмма эксперимента:
1 – напуск рабочего газа в емкость с сорбентом; 2 – процесс сорбции газа сорбентом; 3 – сброс давления/вакуумирование; 4 – процесс десорбции

В п. 2.4 изложена методика нормировки и представления экспериментальных данных. Процедура нормировки экспериментальных данных проводится согласно следующему выражению:

$$P_{\text{norm}} = \frac{P_{\text{curr}} - P_{\text{equal}}}{P_{\text{init}} - P_{\text{equal}}}, \quad (1)$$

где использованы следующие обозначения для давления в свободном объеме адсорбера: P_{norm} – нормированное; P_{curr} – текущее; P_{init} – начальное; P_{equal} – равновесное давление гелий-несущей смеси, имеющее место при равенстве парциальных давлений гелия во внешнем объеме адсорбера и внутреннем объеме микросферических объектов. С помощью данного представления был продемонстрирован универсальный характер изменения нормированного давления вне зависимости от начального рабочего давления в эксперименте и от того, какой процесс рассматривается – сорбция или десорбция для исследуемых сорбентов.

Методика определение гелиевой проницаемости и коэффициента гелиевой проницаемости полых микросферических частиц описана в п. 2.5. Для количественного описания процесса проникновения газа внутрь полых микросферических частиц использовалось базовое уравнение диффузии газов сквозь мембрану:

$$J = \frac{dn}{dt} = \frac{KS}{d}(P_{\text{out}} - P_{\text{in}}) = Q_{\text{sp}}m(P_{\text{out}} - P_{\text{in}}), \quad (2)$$

где: J – диффузионный поток, моль/с; n – количество вещества, моль; t – время, с; K – коэффициент гелиевой проницаемости материала стенки, моль/(м·с·Па); S – поверхность диффузии, м²/г; d – толщина мембраны (стенки микросферы), м; P_{out} – давление газа с наружной стороны микросфер, Па; P_{in} – давление газа с внутренней стороны микросфер, Па; m – масса микросфер, г; Q_{sp} – удельная гелиевая проницаемость, моль/(с·г·Па); Выражение (2) имеет аналитическое решение для начальных условий $t = 0$, $P_{\text{out}} = P_0$, $P_{\text{in}} = 0$, в которое входят параметры, связанные с удельной гелиевой проницаемостью и внутренним объемом микросфер. Аппроксимируя экспериментальные данные по сорбции/десорбции гелия сорбентом с помощью теоретической зависимости, можно определить необходимые параметры для последующего вычисления величины удельной проницаемости сорбента.

В п. 2.6 изложена методика определения энергии активации E_a для процесса сорбции гелия полыми микрочастицами. Энергия активации экспериментально определялась из температурной зависимости коэффициента удельной гелиевой проницаемости, подчиняющейся соотношению Аррениуса:

$$Q_{\text{sp}} = A_q e^{-E_a/(RT)}, \quad (3)$$

где T – абсолютная температура, К; A_q – предэкспоненциальный множитель, R – универсальная газовая постоянная. Таким образом, имея ряд сорбционных кривых, полученных при различной температуре T и построив зависимость изменения величины $\ln Q_{\text{sp}}$ от обратной температуры $1/T$, можно определить значение энергии активации E_a процесса сорбции гелия для исследуемого сорбента.

Третья глава посвящена описанию различных типов полых микросферических частиц и экспериментальному исследованию их сорбционных характеристик. Представлены результаты экспериментов для различных начальных давлений рабочего газа в адсорбере с сорбентом, получены кинетические кривые сорбции/десорбции гелия. Проведены эксперименты по исследованию влияния температуры на гелиевую проницаемость исследуемых сорбентов. Рассчитаны значения энергии активации для процесса сорбции гелия. Поставлены эксперименты по моделированию процесса обогащения гелийсодержащей смеси газов с помощью полых микросферических частиц.

В п. 3.1 приводится общее описание синтетических микросфер, способ производства и основные физико-химические параметры. В работе исследуются синтетические микросферы различных типов производства "НПО Стеклопластик": микросферы марки МС-В-1Л, МС-В-2Л, МС-ВП 5 гр. и МС-ВП-А9 5 гр. и кремнеземные микросферы (микро. SiO₂). Основные параметры микросфер представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные параметры исследуемых микросфер

| Марка | Группа | Насыпная плотность, г/см ³ | Мин. прочность, МПа | Толщина стенки, мкм | Средний диаметр, мкм |
|------------------------|--------|---------------------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| МС-В | 1Л | 0,18-0,22 | 1,5 | 1 | 60 |
| | 2Л | 0,23-0,27 | 2,0 | | 36 |
| МС-ВП | 5 | 0,37-0,42 | 15,0 | | 21 |
| МС-ВП-А9 | | | | | 20 |
| микр. SiO ₂ | – | 0,2 | – | | 52 |

Микросферы марки МС-ВП 5 гр. и МС-ВП-А9 5 гр. обладают высокой гидростатической прочностью, что является несомненным преимуществом при использовании таких частиц в мембранно-сорбционных технологиях, так как возможность работы при высоких значениях давления повышает эффективность и производительность. Одной из отличительных особенностей данных микросфер является постоянная толщина стенки микрочастиц, которая составляет около 1 мкм, что обусловлено технологией изготовления микрочастиц. Данное обстоятельство делает микросферы уникальным объектом исследования, позволяющим проводить модельные эксперименты для построения и верификации математических моделей процессов диффузии гелия. Кроме того, при известном гранулометрическом составе, становится возможным корректное определение коэффициента газовой проницаемости материала стенки микросфер. С этой целью для микросфер МС-В-1Л и МС-ВП-А9 5 гр. были дополнительно выделены узкие фракции частиц путем просеивания исходного материала на ситовом анализаторе А30.

С использованием электронного сканирующего микроскопа для определения структуры и строения микросферических объектов были получены изображения (рис. 3) исследуемых объектов. Показано, что все исследуемые синтетические микросферы обладают практически идеальной сферической формой частиц, имеют гладкую, однородную поверхность. На отдельных изображениях присутствуют частицы с поврежденной оболочкой, что позволяет видеть скол стенок и провести измерение толщины стенки. Результаты измерений толщины стенок для различных микросфер составляют величину около 1 мкм, что соответствует значению, заявленному производителем.

Другим типом полых микрочастиц, используемых в качестве мембранных элементов, могут служить ценосферы – полые микрочастицы, образующиеся в процессе сжигания углей на теплоэлектростанциях (ТЭС) и входящие в состав зол уноса (п. 3.2). По своим свойствам ценосферы, извлекаемые из энергетических

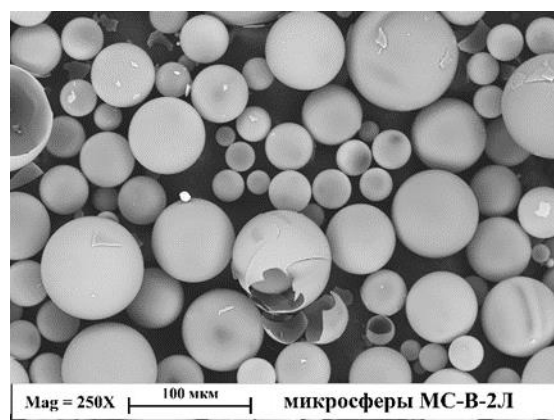


Рис. 3. Фотография микросфер МС-В-2Л полученная с помощью электронного микроскопа

зол, близки к полым микросферам, которые получают из расплавов промышленными методами.

В Институте химии и химических технологий Сибирского отделения РАН, Красноярск, были подготовлены два образца ценосфер НМ-R-5А-0,16 HF и НМ-R-5А-0,063+0,05 (1000 °С), которые исследовались в данной работе. С целью увеличения гелиевой проницаемости образцы прошли дополнительную процедуру модификации. Ценосферы НМ-R-5А-0,16 HF, характеризующиеся ограничением по диаметру частиц сверху (до 160 мкм) и средней толщиной стенки 5 – 8 мкм, насыпная плотность образца 0,43 г/см³, подвергались химической модификации путем травления частиц в слабом растворе плавиковой кислоты. Другой образец ценосфер НМ-R-5А-0,063+0,05 (1000 °С) прошел дополнительную сортировку и термическую обработку при $T = 1000$ °С, в ходе которой происходит раскристаллизация оболочки частиц, средний диаметр частиц составил 57 мкм, средняя толщина оболочки 3 мкм.

По данным электронной микроскопии образцы исследуемых ценосфер содержат как сферические частицы, так и большое количество частиц с оболочкой неправильной формы (рис. 4), при этом поверхность частиц может быть гладкой или пористой.

П. 3.3 посвящен проведению экспериментов по определению проницаемости исследуемых типов микросферических частиц по отношению к воздуху и метану. Для всех типов микросфер и ценосфер давление в свободном объеме адсорбера, заполненном этими газами, остается практически неизменным на протяжении длительного времени, что свидетельствует о непроницаемости исследуемых сорбентов по отношению к воздуху и метану.

В **п. 3.4** описываются непосредственно экспериментальные результаты для процессов сорбции и десорбции гелия различными полыми микросферическими частицами. Эксперименты проводились для различных начальных давлений рабочего газа в адсорбере, в качестве рабочего газа, в основном, используется чистый гелий марки «А», а также воздушно-гелиевые или метан-гелиевые смеси. Эксперименты проводились при комнатной температуре среды в адсорбере 20 ± 2 °С. Для всех исследуемых сорбентов при напуске гелия в адсорбер, наблюдается монотонное падение давления в свободном объеме адсорбера, что свидетельствует о процессе проникновения гелия во внутренний объем микрочастиц – процессе сорбции. После процесса сорбции, который теоретически должен продолжаться до полного выравнивания парциальных давлений гелия вне и внутри частиц, и удаления оставшегося в адсорбере газа возникает обратный перепад давления гелия вне и внутри частиц, обеспечивающий

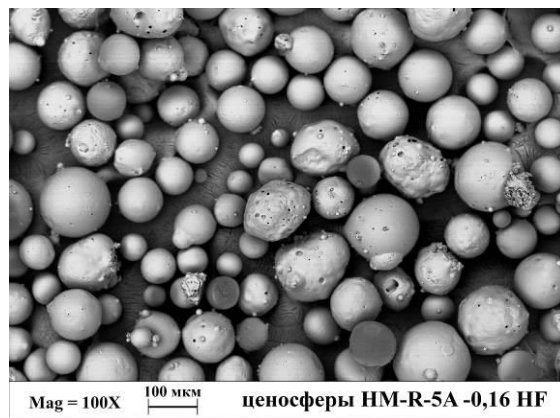


Рис. 4. Фотография ценосфер НМ-R-5А-0,16 полученная с помощью электронного микроскопа

условия для протекания процесса десорбции. Последующее увеличение давления в адсорбере, полученное в эксперименте, является следствием процесса десорбции гелия из микрочастиц. На рис. 5 представлены графики изменения текущего давления гелия P_{curr} в адсорбере: падение – при процессах сорбции (левый график) и роста – при процессах десорбции (правый график) для ценосфер НМ-R-5А-0,063+0,05 (1000 °С).

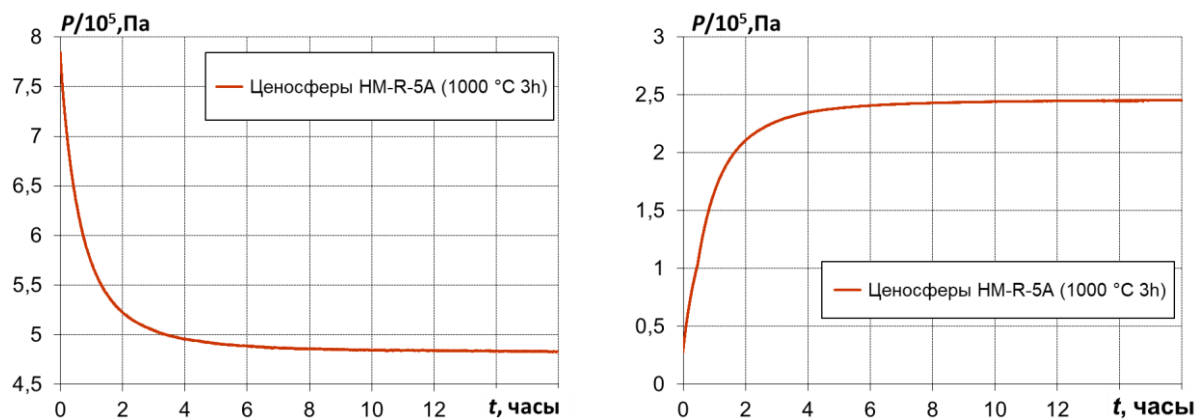


Рис. 5. Сорбция и десорбция гелия ценосферами НМ-R-5А-0,063+0,05 (1000 °С) при начальном давлении $P_{\text{init}} = 0,77 \text{ МПа}$

Полученные в ходе экспериментов сорбционно-десорбционные зависимости демонстрируют значительное отличие темпов соответствующих процессов для исследуемых полых микрочастиц. Время процесса сорбции при комнатной температуре варьировалось от одного часа для самых «быстрых» частиц – кремнеземных микросфер, до нескольких суток в случае самых «медленных» – натрийборсиликатных микросфер. Алюмосиликатные ценосферы продемонстрировали промежуточный результат, при этом характерное время сорбции для химически модифицированных ценосфер составило около суток, а для термически обработанных 6 – 8 часов.

В п. 3.5 проводится общее сравнение темпов процессов сорбции и десорбции для различных типов микросферических частиц. Для корректного сравнения темпов поглощения гелия микросферами и ценосферами данные по процессам сорбции гелия, полученные в экспериментах, были представлены в нормированном виде согласно выражению (1). На рис. 6 представлено сравнение темпов процессов сорбции для всех типов исследуемых сорбентов в данной работе при комнатной температуре, график представлен в нормированном виде.

По полученным экспериментальным данным о процессах сорбции гелия различными типами микрочастиц были рассчитаны значения их гелиевой проницаемости. В таблице 2 приведены значения абсолютной и удельной гелиевой проницаемости для исследованных сорбентов.

Таким образом можно сделать следующие выводы: синтетические натрийборсиликатные микросферы МС-В-1Л, МС-В-2Л, МС-ВП 5 гр., МС-ВП-А9 5 гр. показали самые низкие темпы исследуемых процессов сорбции/десорбции гелия. Более высокую гелиевую проницаемость продемонстри-

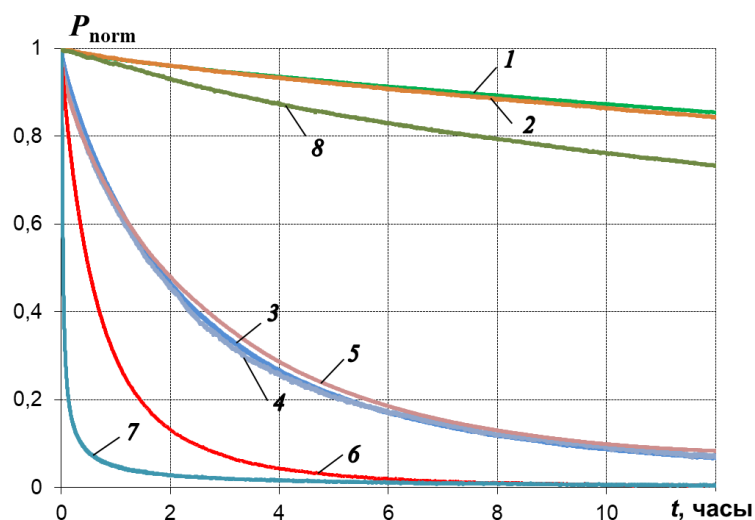


Рис. 6. Графики сорбции гелия различными сорбентами в нормированном виде: 1 – микросферы МС-В-1Л; 2 – микросферы МС-ВП-А9; 3 – ценосферы НМ-Р-5А; 4 – ценосферы НМ-Р-5А воздушно гелиевая смесь, 25 % гелия; 5 – ценосферы НМ-Р-5А метан-гелиевая смесь, 25 % гелия; 6 – ценосферы НМ-Р-5А (1000 °С); 7 – кремнеземные микросферы; 8 - микросферы МС-В-2Л

ровали ценосферы, темпы процессов поглощения гелия для ценосфер НМ-Р-5А-0.16 HF выше аналогичных для натрийборсиликатных микросфер примерно в 40 раз, а для термически модифицированных ценосфер НМ-Р-5А-0.063+0.05 – почти в 70 раз. Наибольший коэффициент гелиевой проницаемости продемонстрировали кремнеземные микросферы примерно в 2000 раз больший, чем для натрийборсиликатных микросфер.

Таблица 2. Значения гелиевой проницаемости

| Сорбент | Масса сорбента, г | Q , моль/Па·с | Q_{sp} , моль/Па·с·г |
|---------------------------------------|-------------------|----------------------|------------------------|
| Микросферы МС-В-1Л | 109 | $2,1 \cdot 10^{-13}$ | $1,9 \cdot 10^{-15}$ |
| Микросферы МС-ВП-А9 | 116 | $2,3 \cdot 10^{-13}$ | $2,0 \cdot 10^{-15}$ |
| Микросферы МС-В-2Л | 87 | $2,6 \cdot 10^{-13}$ | $2,7 \cdot 10^{-15}$ |
| Микросферы кремнеземные | 110 | $4,5 \cdot 10^{-10}$ | $4,1 \cdot 10^{-12}$ |
| Ценосферы НМ-Р-5А-0.16 HF | 236 | $7,8 \cdot 10^{-12}$ | $3,3 \cdot 10^{-14}$ |
| Ценосферы НМ-Р-5А0.063+0.05 (1000 °С) | 211 | $1,5 \cdot 10^{-11}$ | $7,2 \cdot 10^{-14}$ |

П. 3.6 посвящен дополнительному исследованию влияния наличия гелия внутри частиц на процесс сорбции для более полного понимания механизма поглощения гелия полыми частицами. В качестве сорбента использовались ценосферы НМ-Р-5А-0,16 HF. В ходе экспериментов рассматривались три последовательных процесса сорбции гелия ценосферами, без его десорбции из частиц сорбента, т. е. каждый раз после прохождения процесса сорбции в адсорбер напускался дополнительно гелий, что приводило к протеканию следующего процесса сорбции. После нормировки данных всех трех экспериментов сорбци-

онные кривые в нормированном виде практически совпали друг с другом как для случая поглощения гелия в исходно «пустые» частицы, так и для частиц с уже находящимся во внутреннем объеме гелием. На основании этого можно сделать заключение о подобии процесса поглощения гелия при различных начальных давлениях и его независимости от наличия гелия внутри полых частиц. Анализ аналогичных экспериментальных данных, полученных для других типов сорбентов, позволяет обобщить сделанный вывод на все исследованные в работе образцы полых микрочастиц.

Принимая во внимание результаты экспериментальных исследований гелиевой проницаемости микросферических мембран, в п. 3.7 была рассмотрена возможная процедура процесса обогащения гелийсодержащей смеси по отношению к целевому продукту – гелию. Эксперимент проводился для ценосфер НМ-R-5А-0,16 НН в качестве сорбента и воздушно-гелиевой смеси с начальной концентрацией гелия 2,25 % об. в качестве рабочего газа. Исходная смесь напускалась в адсорбер, и далее шел процесс сорбции гелия ценосферами (рис. 7). По истечении времени, необходимого для выравнивания парциальных давлений гелия внутри и вне ценосфер, около 16 часов, из адсорбера производился забор обеднённой смеси (проба № 1) для определения концентрации гелия с помощью хроматографа. Затем обеднённая газовая смесь удалялась из адсорбера путем быстрого сброса с последующей откачкой до давления 0,05 МПа. Данное значение давления было обусловлено возможностями оборудования для забора проб газа при проведении хроматографического анализа. Таким образом, при последующей десорбции гелия из ценосфер в свободном объеме адсорбера присутствовала обеднённая смесь при давлении 0,05 МПа. По окончании процесса десорбции из адсорбера повторно производился забор обогащенной смеси (проба № 2). В результате измерений концентрация гелия в обедненной смеси (проба № 1) составила 1,17 % об., а после обогащения (проба № 2) – 8,6 % об. Данные по проведенному эксперименту хорошо согласуются с расчетными значениями концентрации гелия, рассчитанной по парциальным давлениям, а степень обогащения смеси гелием ограничивается остаточной обеднённой смесью в свободном объеме адсорбера.

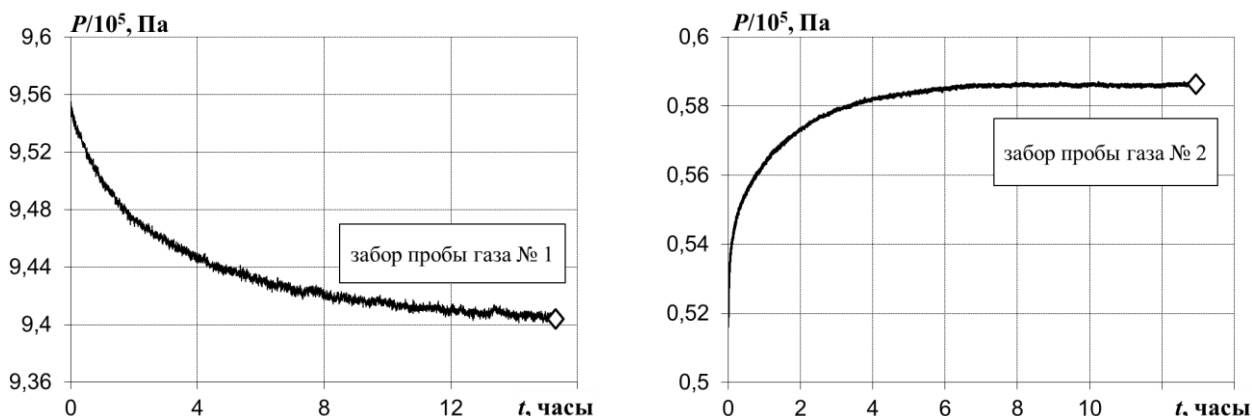


Рис. 7. Сорбция и десорбция гелия ценосферами НМ-R-5А-0,16 НН

В п. 3.8 демонстрируется подобие сорбционно-десорбционных процессов для всех исследуемых типов микросфер и ценосфер. После процедуры нормировки, графики сорбции/десорбции для отдельного типа микрочастиц практически совпадают друг с другом, принимая вид, который показывает универсальный характер зависимости изменения нормированного перепада давления вне зависимости от начального рабочего давления и от того, какой процесс рассматривается.

Следующим важным пунктом работы являлось исследование влияния температуры сорбента на процессы сорбции и десорбции гелия (п. 3.9). Согласно литературным источникам газовая проницаемость материалов значительно зависит от их температуры. Таким образом, изменяя температуру материала мембран, можно управлять темпами процессов сорбции/десорбции гелия. Исследование влияния температуры сорбента на процессы сорбции/десорбции гелия проводились для узких фракций микросфер МС-В-1Л и МС-ВП-А9 5 гр. Эксперименты проводились в диапазоне температур от 20 до 110 °С. В результате получены сорбционные зависимости изменения давления гелия в адсорбере с микросферами от времени при различных температурах и определены коэффициенты удельной гелиевой проницаемости и гелиевой проницаемости материала стенки микросфер в зависимости от температуры (рис. 8). Полученные данные изменения удельной гелиевой проницаемости в зависимости от температуры для узких фракций микросфер МС-В-1Л и МС-ВП-А9 5 гр. использовались для определения величины характеризующей процесс сорбции гелия – энергии активации E_a (п. 3.10). Значение энергии активации составило $E_a = 43,9$ кДж/моль для микросфер МС-В-1Л и $E_a = 39,6$ кДж/моль для микросфер МС-ВП-А9 5 гр. в температурном интервале от 20 до 110 °С, что удовлетворительно согласуется с указанными в литературе данными для диффузии гелия через стеклофазу.

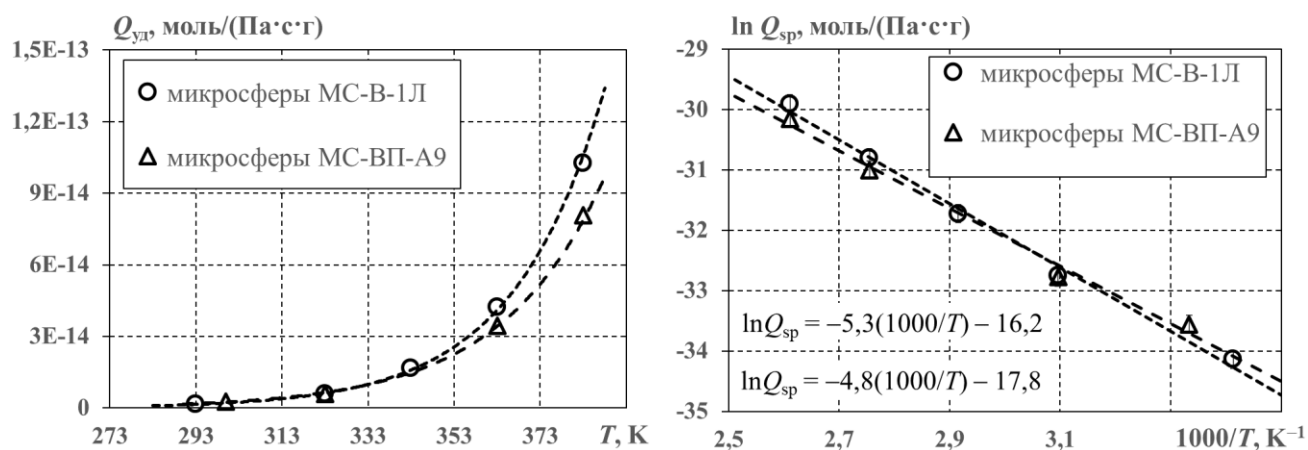


Рис. 8. Зависимость удельной гелиевой проницаемости от температуры в стандартном и логарифмическом виде

В четвертой главе представлены результаты исследования сорбционных характеристик композитного сорбента на базе микросфер МС-В-1Л и ценосфер НМ-Р-5А-0,16 НФ. Проведены эксперименты по исследованию гелиевой про-

нищаемости, получены кинетические кривые сорбции/десорбции при различных давлениях рабочего газа в адсорбере и температурах сорбента.

В п. 4.1 – 4.2 приводится описание изготовленных совместно с Институтом проблем переработки углеводородов СО РАН (Омск) образцов композитных сорбентов. В качестве проницаемого для гелия компонента использовались два типа частиц: микросферы МС-В-1Л и ценосферы НМ-R-5А-0,16 НФ. Связующим материалом служил гидроксид алюминия – псевдобемит ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Синтез композитных сорбентов осуществлялся методом формовки гидроксида алюминия и микрочастиц через экструдер. Далее формованные образцы провяливались на воздухе, затем сушились при $120\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим прокаливанием при более высокой температуре около $650\text{ }^\circ\text{C}$. При таком режиме термообработки гидроксид алюминия переходит в гамма-оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), иначе называемый активным оксидом алюминия, материал с развитой пористостью и большой удельной поверхностью, который находит широкое применение в качестве сорбента для осушки различных газовых и жидких сред. По результатам исследования текстурных и прочностных характеристик композитного сорбента на базе микросфер МС-В-1Л с различным содержанием микросфер, был сделан вывод, что оптимальное соотношение характеристик сорбента достигается при массовой доле микрочастиц 15 %. Для проведения дальнейших исследований процессов поглощения гелия была синтезирована опытная партия композитных сорбентов на основе микросфер (ПБ-15%МС) и ценосфер. Гранулы имеют цилиндрическую форму, диаметр гранул равен 3 мм, длина черенка примерно 8 – 12 мм. Полученные образцы композитных сорбентов имеют высокую пористость, площадь удельной поверхности составляет более $160\text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $0,46\text{ см}^3/\text{г}$, прочность не менее $30\text{ кг}/\text{см}^2$, насыпная плотность $\sim 0,42\text{ г}/\text{см}^3$. На рис. 9 приведены фотография композитного сорбента на основе микросфер МС-В-1Л и снимок скола гранулы, полученный на электронном микроскопе. На изображении скола хорошо видны отдельные микросферы в связующем материале гранулы, у некоторых частиц повреждена оболочка. Разрушение микрочастиц могло произойти как в процессе гранулирования композитного сорбента, так и при получении скола гранулы.

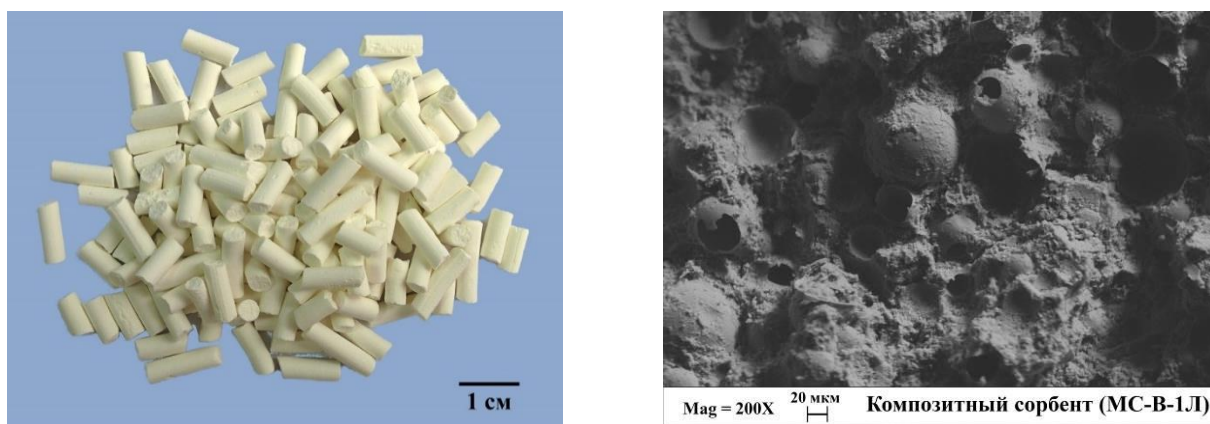


Рис. 9. Фотография гранул композитного сорбента на основе микросфер МС-В-1Л (слева) и изображение скола гранулы (справа)

В п. 4.3 на основании проведенных экспериментов показана непроницаемость исследуемых образцов композитных сорбентов по отношению к воздуху и метану.

Далее в работе исследуются сорбционно-десорбционные характеристики композитных сорбентов по отношению к гелию (пп. 4.4, 4.5). Показано, что композитные сорбенты на основе микросфер МС-В-1Л и ценосфер НМ-Р-5А-0,16 НФ являются проницаемыми по отношению к гелию. При этом характер полученных сорбционно-десорбционных кривых для композитных сорбентов значительно отличается от аналогичных кривых для исходных полых микрочастиц (рис. 10).

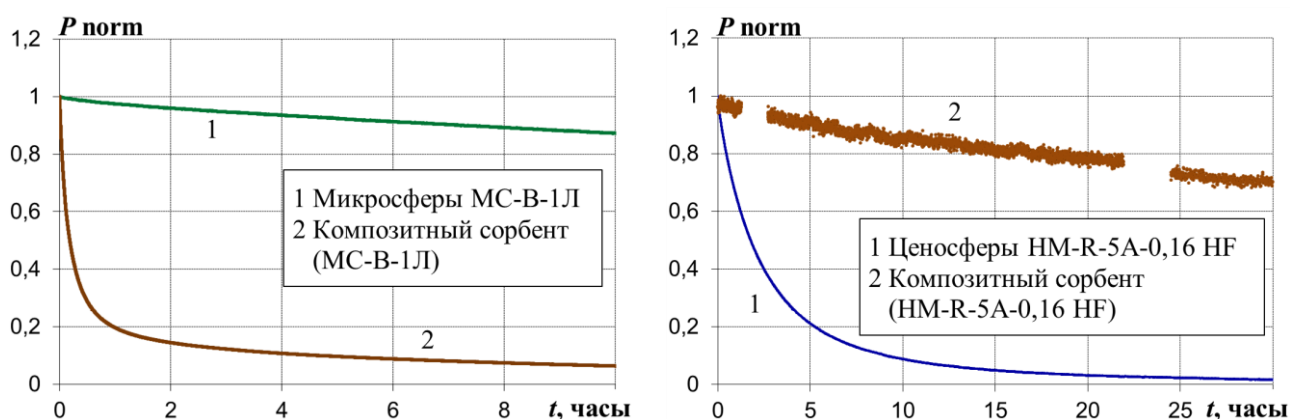


Рис. 10. Сорбционные кривые для композитных сорбентов и исходных полых микро-частиц в нормированном виде

Для композитного сорбента на основе микросфер МС-В-1Л темпы поглощения гелия увеличились практически на два порядка по сравнению с исходными микросферами. Для композитного сорбента на базе ценосфер НМ-Р-5А-0,16 НФ гелиевая проницаемость уменьшилась в 250 раз по сравнению с ценосферами. Одним из возможных вариантов объяснений причин изменения темпов процессов сорбции/десорбции для композитного сорбента является физико-химическое взаимодействие связующего материала и материала стенок микро-частиц в процессе его изготовления. В результате меняются свойства материала стенок микро-частиц, повышая или понижая коэффициент проницаемости материала частиц для гелия. Различный характер изменения гелиевой проницаемости для микросфер и ценосфер в композитном сорбенте обусловлен различием в их химическом составе и, наиболее вероятно, связан с наличием оксида алюминия (Al_2O_3) в составе ценосфер (примерно треть по массе для исследуемых ценосфер) и его отсутствием в микросферах. Применение иного связующего материала с другим химическим составом, вероятно, позволит применять ценосферы в качестве гелиепоглощающего компонента композитного сорбента, не снижая их гелиевую проницаемость.

П. 4.7 посвящен анализу сорбционной емкости полученного гранулированного композитного сорбента. Сорбционная емкость – отношение суммарного внутреннего объема микро-частиц к объему адсорбера, для композитного

сорбента на базе микросфер МС-В-1Л оказывается приблизительно в 5 раз меньше, чем для исходных микросфер.

Этот результат обуславливается наличием связующего материала, который занимает значительную часть объема гранул, а также меньшей плотностью упаковки гранул в адсорбере относительно микрочастиц (0,36 против 0,6). Таким образом, увеличения сорбционной емкости для композитного сорбента можно добиться путем увеличения массовой доли микрочастиц в сорбенте и улучшением параметров засыпки гранул. Изготовление гранул в форме сфер в идеальном случае дает плотность упаковки $\alpha = 0,74$, что в два раза превышает полученное в эксперименте значение для композитного сорбента в виде цилиндрических гранул.

В п. 4.9 проводится исследование влияния температуры на процессы сорбции и десорбции гелия композитным сорбентом. Получены сорбционные кривые гелия для композитного сорбента на основе микросфер МС-В-1Л в интервале температур $T = 20\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$, который выбирался исходя из рабочей температуры осушающего компонента сорбента. Повышение температуры приводит к заметному увеличению темпов процесса сорбции. На рис. 11 представлены сорбционные кривые для композитного сорбента при различных температурах в нормированном виде.

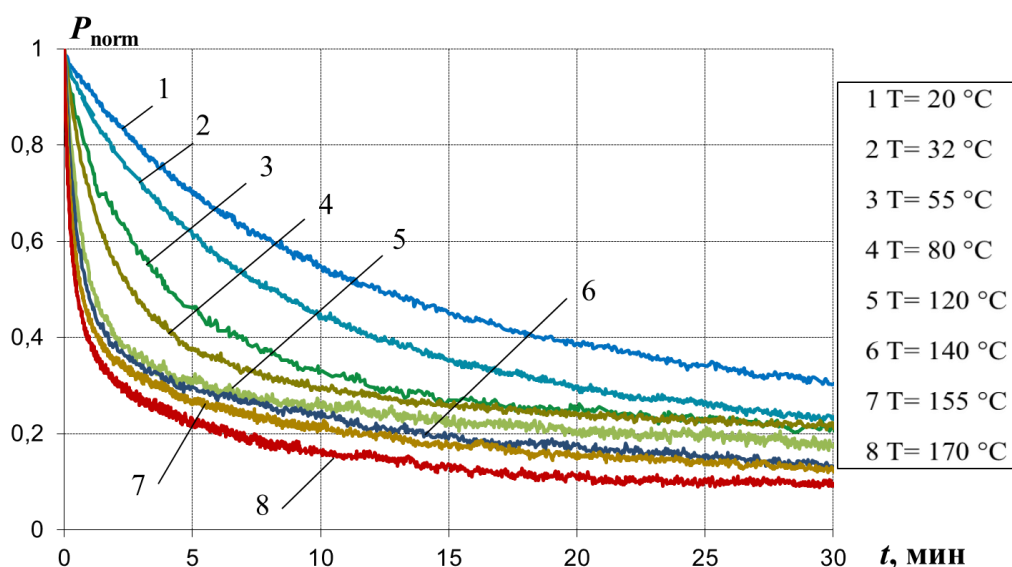


Рис. 11. Влияние температуры на темпы процессов сорбции гелия композитным сорбентом на основе микросфер МС-В-1Л

Из полученных экспериментальных данных были определены значения характерного времени процессов сорбции для различных температур, в течение которого нормированный перепад давления гелия в адсорбере в процессе сорбции падает в e раз. На основании этих данных получена зависимость изменения характерного времени процесса сорбции от температуры (рис. 12), которая удобна с практической точки зрения, так как позволяет непосредственно получить требуемые темпы процесса сорбции гелия посредством за-

дания соответствующей температуры сорбента. Также для каждого значения температуры композитного сорбента были определены его параметры гелиевой проницаемости. В результате нагрева композитного сорбента на основе микросфер МС-В-1Л с 20 до 170 °С величина удельной гелиевой проницаемости композитного сорбента возрастает приблизительно в 20 раз.

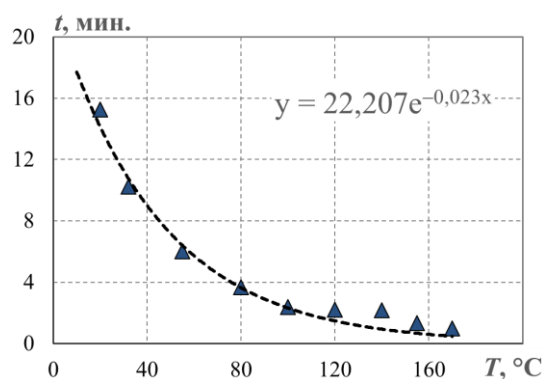


Рис. 12. Изменение характерного времени процессов сорбции в зависимости от температуры

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан и изготовлен ряд экспериментальных стенов для проведения исследований сорбционных свойств полых микросферических частиц и гранулированных сорбентов на их основе по отношению к различным газам (гелию, воздуху, азоту, метану и т.д.). Характеристики установок позволяют проводить исследования в диапазоне давлений до 2,5 МПа и температур до 400 °С.

Разработана методика проведения экспериментов по исследованию сорбционных свойств различных типов сорбентов. Предложен метод представления кинетических кривых сорбции/десорбции в нормированном виде, позволяющий проводить корректное сравнение данных по сорбции/десорбции из различных экспериментов. Предложена и апробирована методика определения коэффициента гелиевой проницаемости и энергии активации процесса сорбции для полых микросферических мембран.

В результате проведенных исследований сорбционных свойств различных типов полых микросферических частиц установлено, что синтетические микросферы МС-В-1Л, МС-В-2Л, МС-ВП 5 гр., МС-ВП-А9 5 гр. и кремнеземные микросферы, а также ценосферы НМ-Р-5А-0,16 НФ и термически модифицированные ценосферы НМ-Р-5А-0,063+0,05 (1000 °С) являются непроницаемыми для воздуха, метана и проницаемыми для гелия, обладают высокой селективностью по отношению к этим газам. Микросферы МС-В-1Л, МС-В-2Л, МС-ВП 5 гр., МС-ВП-А9 5 гр. показали самые низкие темпы исследуемых процессов сорбции/десорбции гелия. Более высокую гелиевую проницаемость продемонстрировали ценосферы, темпы процессов поглощения гелия для ценосфер НМ-Р-5А-0,16 НФ выше аналогичных для натрийборсиликатных микросфер примерно в 40 раз, а для термически модифицированных ценосфер НМ-Р-5А-0,063+0,05 (1000 °С) – почти в 70 раз. Наибольшую гелиевую проницаемость продемонстрировали кремнеземные микросферы примерно в 2000 раз более высокую, чем для натрийборсиликатных микросфер.

Продемонстрировано подобие сорбционных и десорбционных процессов, темпы которых определяются главным образом перепадом парциального давления вне и внутри полых частиц, при постоянстве других параметров (температуры, материала и размера частиц и т. д.).

Для исследованных полых микрочастиц определены значения удельной гелиевой проницаемости. Для узкой фракции микросфер типа МС-В-1Л и МС-ВП-А9 5 гр. определены значения коэффициентов гелиевой проницаемости. Показано, что в интервале температур 20–110 °С величина коэффициентов гелиевой проницаемости возрастает в 60 раз. На основании этих данных найдена величина энергии активации процесса сорбции этими микросферами.

Созданы и исследованы образцы гранулированного композитного сорбента на основе синтетических микросфер МС-В-1Л и ценосфер НМ-Р-5А-0,16 НФ в качестве наполнителя для извлечения гелия из гелийсодержащих смесей (природного газа). Обнаружено, что для композитного сорбента на базе ценосфер НМ-Р-5А-0,16 НФ гелиевая проницаемость уменьшилась в 250 раз по сравнению с ценосферами НМ-Р-5А-0,16 НФ. Для композитного сорбента на основе микросфер МС-В-1Л темпы поглощения гелия, наоборот, увеличились практически на два порядка по сравнению с исходными микросферами, входящими в состав сорбента в качестве наполнителя. Проведены эксперименты по исследованию влияния температуры на процессы сорбции/десорбции гелия композитным сорбентом. Установлено, что повышение температуры в интервале 20–170 °С приводит к росту гелиевой проницаемости в 20 раз.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах

Рецензируемые научные журналы, входящие в перечень ВАК

1. Верещагин А.С., Зиновьев В.Н., Пак А.Ю., Казанин И.В., Фомина А.Ф., Лебига В.А., Фомин В.М. Оценка коэффициентов проницаемости стенок микросфер // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2010. Т. 5, вып. 2. С. 8-16.
2. Верещагин А.С., Казанин И.В., Зиновьев В.Н., Пак А.Ю., Фомина А.Ф., Лебига В.А., Фомин В.М. Математическая модель проницаемости микросфер с учетом их дисперсионного распределения // Прикладная механика и техническая физика. 2013. Т. 54, № 2. С. 88-96.
3. Зиновьев В.Н., Казанин И.В., Пак А.Ю., Верещагин А.С., Лебига В.А., Фомин В.М. Проницаемость полых микросферических мембран по отношению к гелию // Инженерно-физический журнал. 2016. Т. 89, № 1. С. 24-36.
4. 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.

5. Зиновьев В.Н., Казанин И.В., Лебига В.А., Пак А.Ю., Цибульский Н.Г., Верещагин А.С., Фомин В.М. Экспериментальное определение коэффициента гелиевой проницаемости на примере полых микросферических мембран // Теплофизика и аэромеханика. 2018. Т. 25, № 6. С. 855-865.

Автор выражает благодарность научному руководителю кандидату физико-математических наук, доценту Виталию Николаевичу Зиновьеву, а также А. Ю. Паку за помощь в подготовке и проведении экспериментов. к.ф.-м.н. А. С. Верещагину, д.т.н. В. А. Лебиге, академику В. М. Фомину за ценные замечания и обсуждение полученных результатов.

Ответственный за выпуск И.В. Казанин

Подписано в печать 19.11.2019
Формат бумаги 60×84/16, Усл. печ. л. 1.2,
Уч.-изд. л. 1.0, Тираж 100 экз., Заказ № 6

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