

На правах рукописи

Верещагин Антон Сергеевич

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБОГАЩЕНИЯ
ГАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕНОСФЕР (НА ПРИМЕРЕ СМЕСИ ГАЗОВ
АРГОНА И ГЕЛИЯ)

01.02.05 — механика жидкости, газа и плазмы

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск — 2008

Работа выполнена в Институте теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН.

Научный руководитель: академик
В.М. Фомин

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
А.В. Федоров

доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
В.И. Пеньковский

Ведущая организация: Институт механики Уфимского научного центра Российской академии наук

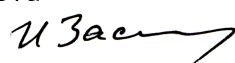
Защита состоится 26 сентября 2008 в 14 ч. 00 мин. на заседании Диссертационного совета Д 003.035.02 при Институте теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская 4/1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИТПМ СО РАН.

Отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организации, просьба направлять по указанному адресу в двух экземплярах не позднее, чем за две недели до защиты.

Автореферат разослан “ _____ ” _____ 2008.

Ученый секретарь Диссертационного совета
доктор технических наук



И.М. Засыпкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Объект исследования и актуальность темы

Гелий – второй по распространенности элемент во Вселенной, однако в атмосфере Земли его очень мало (содержание в воздухе $5 \cdot 10^{-4}$ % об.). Основная масса гелия на нашей планете содержится в природном газе. Месторождения нефти и газа по массовой концентрации гелия делятся на четыре вида: бедные газы – содержание гелия менее 0,1 %; рядовые – содержание гелия от 0,1 до 0,49 %; богатые – содержание гелия от 0,5 до 0,99 %; весьма богатые – содержание гелия больше 1 %.

В России до настоящего времени гелий извлекается из природных и попутных нефтяных скважин с низким его содержанием (0,04 – 0,12 %). До недавнего времени он вырабатывался на пяти заводах: Оренбургском гелиевом заводе (ОГЗ), Московском ГПЗ, Сосногорском ГПЗ, Миннибаевском ГПЗ и Отрадненском ГПЗ. Основную долю гелия обеспечивал ОГЗ, остальные заводы имели небольшую производительность. В настоящее время гелий извлекается только на ОГЗ, остальные заводы по ряду технических причин остановлены.

Большая потребность в этом газе в России вынуждает добывать гелий из бедных месторождений, к которым относится оренбургское месторождение, на котором для обеспечения постоянных объемов переработки подают природный газ с других месторождений (например, из Карачаганского с содержанием гелия лишь 0,01 %).

На данном фоне перспективными в плане разработки выглядят месторождения Восточной Сибири: Ковыктинское газоконденсатное месторождение в Иркутской области, имеющее запасы газа $1,9 \cdot 10^9$ м³ при содержании гелия около 0,26 %; Собинское нефтегазоконденсатное месторождение в Красноярском крае, газ которого содержит 0,56 – 0,58 % гелия; Батуобинская группа месторождений в Якутии, газ которой содержит 0,35 – 0,47 % гелия.

Следует заметить, что иногда гелий получают из других источников, однако по сравнению с природным газом последние не могут конкурировать по объему или себестоимости продукта. Так, при получении кислорода и азота из атмосферного воздуха криогенным способом или при сжижении воздуха можно получать в качестве попутного продукта гелий и другие инертные газы. Хотя такой способ является основным способом получения аргона, криптона, неона и ксенона, он дает очень малое количество гелия, которое не может удовлетворить современные потребности в этом газе. В

качестве маломощных источников гелия могут служить и упоминавшиеся выше минеральные источники (монацитовый песок, клеветит, торинанит и др.). Весьма необычный источник получения гелия для своих установок используют индийские ученые из Циклотронного центра (VECC, Variable Energy Cyclotron Centre) в Калькутте. Им служит богатая гелием минеральная вода из источников возле городов Бакресвара (шт. Западная Бенгалия) и Тантлоя (шт. Бихар). Следует упомянуть, что подобные источники гелия есть и в России, например грунтовые воды в Пермской области. В настоящее время в качестве перспективного источника изотопа гелия He^3 , который мог бы служить в качестве топлива для одного из типов термоядерного реактора, вполне серьезно рассматривается поверхностный слой лунной поверхности (реголит). Однако, если этот проект когда-либо будет осуществляться, то только в весьма отдаленном будущем. Наиболее реальным и экономически оправданным источником гелия в обозримое время может быть только гелиеносный природный газ.

Основным способом извлечения гелия из природного газа остается криогенный. В литературе постоянно указывается на его основной недостаток – большие затраты на строительство заводов (работа при криогенных условиях требует особых материалов, сложных контрольно-измерительных приборов и т.п.), а также значительных затрат энергии на охлаждение и сжижение компонентов природного газа. В криогенном способе, применяемом на Оренбургском гелиевом заводе, для охлаждения газа используется трехкратное дросселирование (разрежение) и передача тепла от поступающего в установку газа обратному потоку охлажденного газа. Кроме того, в качестве дополнительных источников холода включается пропановая, а затем азотная холодильная установка. При выделении этановой фракции дополнительно включается турбодетандер. В процессе постепенного охлаждения газа до $-195\text{ }^\circ\text{C}$ все основные компоненты ожижаются, и на выходе получается гелиевый концентрат с содержанием гелия 90 – 92 %. Затем концентрат поступает в специальные блоки тонкой очистки, где также за счет ожижения остатков азота при температуре кипящего азота и давлении 19 МПа концентрация гелия доводится до его соответствия марке «А» – 99,995 %. Вторую стадию также проводят методом адсорбции азота и других примесей в криогенных адсорберах (например, так делают в Польше) или методом безнагревной короткоцикловой адсорбции (PSA), получившим широкое распространение в США.

В литературе постоянно обсуждается актуальность замены криоген-

ного способа получения гелиевого концентрата на некриогенные, поскольку последние были бы намного более экономичными как с точки зрения их сооружения (они не требуют использования специальных криогенных материалов и сложных контрольно-измерительных приборов), так и с точки зрения их эксплуатации и технического обслуживания (меньшее потребление энергии, быстрота запуска установок, более простая диагностика и ремонт). Однако в настоящее время способ низкотемпературной конденсации и ректификации основных компонентов природного газа остается самым надежным и наиболее производительным, позволяющим перерабатывать с большой скоростью поступающий на установку природный газ. Предлагаемые другие способы получения гелиевого концентрата пока не могут быть конкурентоспособными по надежности, производительности и капитальным затратам, их разработка остается на уровне либо неосуществленных проектов, общих описаний, либо в лучшем случае – в виде действующих лабораторных или опытно-производственных установок.

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

В связи с вышеизложенным целью диссертационной работы является исследование возможности обогащения природного газа гелием с помощью полых сферических частиц (ценосфер), которые используются в качестве мембран, избирательно пропускающих гелий.

В соответствии с целью исследования были поставлены следующие задачи.

1. Развить математическую модель движения твердых сферических избирательно проницаемых частиц в смеси газов.
2. Разработать метод определения констант проницаемости стенок твердых сферических частиц (ценосфер) и метода определения коэффициента сопротивления слоя ценосфер потоку газов.
3. Предложить на основе полученной математической модели режим работы колонки, заполненной ценосферами, при котором имеет место обогащение смеси газов гелием.

Научная новизна заключается в том, что в процессе работы в рамках механики многофазных сред построена модель «смесь газов и частицы» с учетом поглощения частицами одного из газов. Показано совпадение результатов численного моделирования и результатов экспериментов на основании численного моделирования в одномерном изотермическом случае при покоящейся твердой фазе. Описан способ нахождения коэффициента проницаемости стенок ценосфер и коэффициента сопротивления покоящегося слоя ценосфер потоку газа.

Научная и практическая ценность заключается в том, что в результате проведенных исследований показана возможность создания установки по обогащению аргон-гелиевой смеси гелием на основе полых твердых избирательно проницаемых частиц — ценосфер. Затраты на выделение гелия криогенным способом из такой обогащенной смеси уже будут окупаться.

Положения, выносимые на защиту:

1. Математическая модель движения смеси двух газов и твердых избирательно проницаемых для одного из газов частиц.
2. Способ определения коэффициента сопротивления колонки с ценосферами потоку и коэффициента проницаемости стенок ценосфер.
3. Результаты численного моделирования предложенных вариантов работы колонок для получения обогащенной гелием смеси.

Обоснованность и достоверность связана с хорошим согласованием результатов численного моделирования и данными проведенных экспериментов по прохождению пика концентрации гелия через колонку, заполненную ценосферами.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс” (Новосибирск, НГУ, 2003, 2004, 2005), на конференции “Численные методы решения задач теории упругости и пластичности” (Бийск, 2005), на конференции “Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа” (Томск, 2004), Всероссийской конференции молодых ученых “Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии” (Новосибирск, 2001, 2005), на Международной студенческой школе-семинаре “Новые информационные технологии” (Судак, 2005), а также на многочисленных семинарах в Институте теоретической и прикладной механики

им. С.А. Христиановича СО РАН.

Диссертация состоит из введения, четырех глав с изложением результатов исследований, заключения, списка цитируемой литературы. Полный объём диссертации — 109 страниц, включая 14 рисунков и 2 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулирована цель и задачи диссертационной работы, перечислены полученные в диссертации новые результаты, их практическая ценность, представлены положения, выносимые на защиту, и описана структура диссертации.

В **главе 1** дается обзор современных методов выделения гелия из природного газа. Обсуждаются недостатки и преимущества криогенного метода как наиболее распространенного. Также проводится обзор методов моделирования в рамках механики многофазных сред, описываются особенности возникающие в гетерогенном и гомогенном приближениях.

В **главе 2** представлен вывод уравнений движения смеси газов и твердых избирательно проницаемых частиц в рамках феноменологического подхода механики многофазных сред и их анализ в частных случаях.

В разделе 2.1 приведен вывод математической модели движения смеси газов и твердых полых сферических избирательно проницаемых частиц. Она записывается в виде следующей системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} + \mathbf{div}(\rho_{11}\vec{v}_1) &= -K, & \frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} + \mathbf{div}(\rho_{12}\vec{v}_1) &= 0, \\ \frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} + \mathbf{div}(\rho_{21}\vec{v}_2) &= K, & \frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} + \mathbf{div}(\rho_{22}\vec{v}_2) &= 0, \\ \frac{\partial \rho_1 \vec{v}_1}{\partial t} + \mathbf{div}(\rho_1 \vec{v}_1 \times \vec{v}_1 + m_1 p \mathbf{I}) &= p \nabla m_1 - \mathbf{f}_{12} - K \vec{v}_2, \\ \frac{\partial \rho_2 \vec{v}_2}{\partial t} + \mathbf{div}(\rho_2 \vec{v}_2 \times \vec{v}_2 + m_2 p \mathbf{I}) &= p \nabla m_2 + \mathbf{f}_{12} + K \vec{v}_2, \\ \frac{\partial U_1}{\partial t} + \mathbf{div}[(U_1 + m_1 p)\vec{v}_1] &= -q_{12} m_2 - \mathbf{f}_{12} \cdot \vec{v}_2 - K(\varepsilon_2 + \frac{\vec{v}_2^2}{2} + R_1 T_2) - p \frac{\partial m_1}{\partial t}, \\ \frac{\partial U_2}{\partial t} + \mathbf{div}[(U_2 + m_2 p)\vec{v}_2] &= q_{12} m_2 + \mathbf{f}_{12} \cdot \vec{v}_2 + K(\varepsilon_2 + \frac{\vec{v}_2^2}{2} + R_1 T_2) - p \frac{\partial m_2}{\partial t} \end{aligned}$$

с замыкающими соотношениями

$$\begin{aligned} \rho_1 \varepsilon_1 &= (\rho_{11} C_{11}^{(V)} + \rho_{12} C_{12}^{(V)}) T_1, & \rho_2 \varepsilon_2 &= (\rho_{21} C_{11}^{(V)} + \rho_{22} C_s) T_2, \\ m_1 + m_2 &= 1, & \rho_{22} &= \rho_{22}^0 (1 - \beta^3) m_2. \end{aligned}$$

Здесь и далее

$$\begin{aligned}
p_{11} &= \frac{\rho_{11}R_1T_1}{m_1}, & p_{12} &= \frac{\rho_{12}R_2T_1}{m_1}, & p_{21} &= \frac{\rho_{21}R_1T_2}{m_2}\beta^3, \\
U_1 &= \rho_1\left(\varepsilon_1 + \frac{\vec{v}_1^2}{2}\right), & U_2 &= \rho_2\left(\varepsilon_2 + \frac{\vec{v}_2^2}{2}\right), \\
\rho_1 &= \rho_{11} + \rho_{12}, & \rho_2 &= \rho_{21} + \rho_{22}, & p &= p_{11} + p_{12}, \\
K &= C_m(p_{11} - p_{21})m_2, & f_{12} &= C_F\frac{m_2}{m_1}\frac{1}{R^2}(\rho_{11}\nu_1 + \rho_{12}\nu_2)(\vec{v}_1 - \vec{v}_2), \\
\beta &= \frac{r}{R},
\end{aligned}$$

t — время; \mathbf{I} — единичный тензор; ρ_{11} — осредненная по объему вне частиц плотность газа, способного проникать в ценосферы; ρ_{12} — осредненная по объему вне частиц плотность газа, который не может проникать в ценосферы; ρ_{21} — осредненная по объему плотность газа в частицах; ρ_{22} — осредненная по объему плотность оболочки частиц; \vec{v}_1 — скорость движения газов вне частиц; \vec{v}_2 — скорость движения частиц; T_1 — температура газов вне частиц; T_2 — температура частиц и газа внутри частиц; m_1 — объемная концентрация газа вне частиц; m_2 — объемная концентрация частиц; ε_1 и ε_2 — удельная внутренняя энергия первого и второго континуума соответственно; ρ_{22}^0 — плотность материала частиц; r — радиус внутренней полости ценосферы; R — радиус ценосферы; C_m — коэффициент проницаемости частиц; C_F — коэффициент сопротивления частиц потоку газа; q_{12} — межфазный тепловой поток; $C_{11}^{(V)}$ и $C_{12}^{(V)}$ — теплопроводность газа, проникающего и не проникающего в частицы; C_s — теплопроводность твердого материала частиц; ν_1 , ν_2 — вязкость газа, проникающего и не проникающего в частицы соответственно.

В разделе 2.2 модель сводится к случаю движения смеси газов через покоящийся слой ценосфер для одномерного изотермического случая с постоянно распределенной твердой фазой.

Уравнения, описывающие такое движение, можно представить в виде

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

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

$$\rho_{12,t} + (\rho_{12}v_1)_x = 0, \quad (3)$$

$$(\rho_1v_1)_t + (\rho_1v_1^2 + P)_x = -C_F\frac{m_2}{m_1}\frac{1}{R_+^2}(\rho_{11}\nu_1 + \rho_{12}\nu_2)v_1. \quad (4)$$

Замыкающие соотношения

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

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

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; ν_1, ν_2 — вязкости газов; C_m — коэффициент проницаемости стенок ценосфер; R_+ — внешний радиус частиц; C_F — коэффициент сопротивления среды частиц потоку газа; β — отношение радиуса полости частиц к внешнему радиусу частиц.

В разделе 2.3 анализируется решение задачи Коши для стационарного случая для такого движения, т.е. с заданными значениями при $x = 0$ $\rho_{11}|_{x=0} = \rho_{11}^0$, $\rho_{12}|_{x=0} = \rho_{12}^0$, $v_1|_{x=0} = v_1^0$.

В этом случае для $v_1(x)$ можно получить решение, представленное следующей неявной зависимостью:

$$\alpha_0(v_1 - v_1^0) + \alpha_R T \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_1^0} \right) = -C'_F \alpha_\nu \cdot x,$$

здесь $\alpha_0 = (\rho_{11}^0 + \rho_{12}^0)v_1^0$, $\alpha_R = (\rho_{11}^0R_1 + \rho_{12}^0R_2)v_1^0$, $\alpha_\nu = (\rho_{11}^0\nu_1 + \rho_{12}^0\nu_2)v_1^0$.

$\rho_{11}(x)$, $\rho_{12}(x)$, $\rho_{21}(x)$ связаны с $v_1(x)$ следующими соотношениями

$$\rho_{11}(x) = \frac{\rho_{11}^0 v_1^0}{v_1(x)}, \quad \rho_{12}(x) = \frac{\rho_{12}^0 v_1^0}{v_1(x)}, \quad \rho_{21}(x) = \frac{\beta^3 m_2 \rho_{11}^0 v_1^0}{m_1} \frac{1}{v_1(x)}$$

Для фиксированного состава смеси $\rho_{11}^0/\rho_{12}^0 = \text{const}$ профиль скорости представляет собой кривую, изображенную на рис. 1. Точка (v_c, x_c) является критической и определяет размер области, в которой существует течение. Считается, что если исследуемая область $[0, L]$ на оси x содержит отрезок $[0, x_c]$, т.е. $L > x_c$, то такое течение не существует (оно “затыкается”). Таким образом, можно написать критерий существования решения при известных начальных условиях $|v_1^0 - v_c| \geq \sqrt{\frac{C'_F \alpha_\nu L}{\alpha_0}} v_1^0$, где

$$C'_F = C_F \frac{m_2}{m_1} \frac{1}{R_+^2}.$$

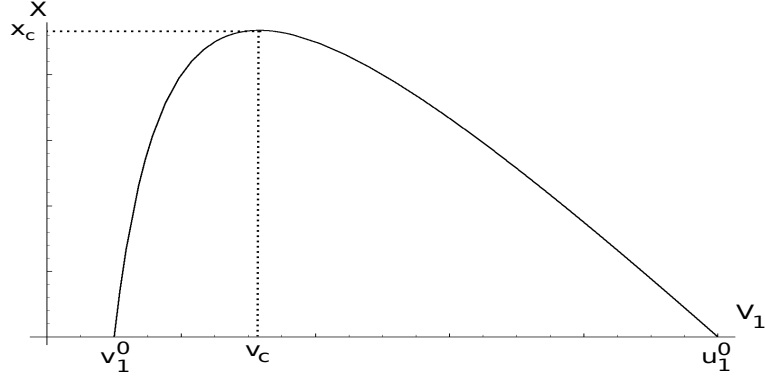


Рис. 1: Кривая профиля скорости в плоскости (v_1, x) , описывающая решение стационарной задачи по протеканию смеси газов через слой покоящихся частиц.

При построении течения на отрезке $[0, L]$ при выборе одной из векторов решения скорости нужно руководствоваться условием $v_1(x) < v_c$.

$v_c = \sqrt{\frac{\alpha_R T}{\alpha_0}} = \sqrt{\frac{p_0}{\rho_1^0}}$ – аналог скорости звука для смеси газов.

В разделе 2.4 система квазилинейных уравнений, описывающих движение смеси газов через покоящийся слой ценосфер, исследуется на характеристики. Матрица системы уравнений $A(\vec{U})$, представленных в виде $\vec{U}_t + A(\vec{U})\vec{U}_x = \vec{F}$, раскладывается в виде $A(U) = rdl$, где $r = l^{-1}$. Таким образом, для $\vec{U} = \{\rho_{21}, \rho_{11}, \rho_{12}, v_1\}^T$, имеем $d = \text{diag}\{0, v_1, v_1 - c, v_1 + c\}$ и

$$r = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{R_2}{R_1} & -\frac{\rho_{11}}{c} & \frac{\rho_{11}}{c} \\ 0 & 1 & -\frac{\rho_{12}}{c} & \frac{\rho_{12}}{c} \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad l = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{R_1 \rho_{12}}{R_1 \rho_{11} + R_2 \rho_{12}} & \frac{R_1 \rho_{11}}{R_1 \rho_{11} + R_2 \rho_{12}} & 0 \\ 0 & -\frac{R_1 T}{2\sqrt{\rho_1 P}} & -\frac{R_2 T}{2\sqrt{\rho_1 P}} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{R_1 T}{2\sqrt{\rho_1 P}} & \frac{R_2 T}{2\sqrt{\rho_1 P}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

Уравнения имеют четыре характеристических направления $0, v_1, v_1 + c, v_1 - c$, где $c = \sqrt{P/\rho_1}$ – аналог скорости звука. Каждое направление имеет свой собственный вектор, т.е. тип системы уравнений можно определить как смешанный.

В **главе 3** описываются эксперименты по определению коэффициента проницаемости стенки ценосфер и определению коэффициента сопротивления потока слою покоящихся ценосфер. В этих экспериментах была апробирована математическая модель движения смеси газов через слой покоящихся ценосфер.

В разделе 3.1 дается краткое описание ценосфер и их основных свойств.

В разделе 3.2 описываются эксперименты по изучению диффузии ге-

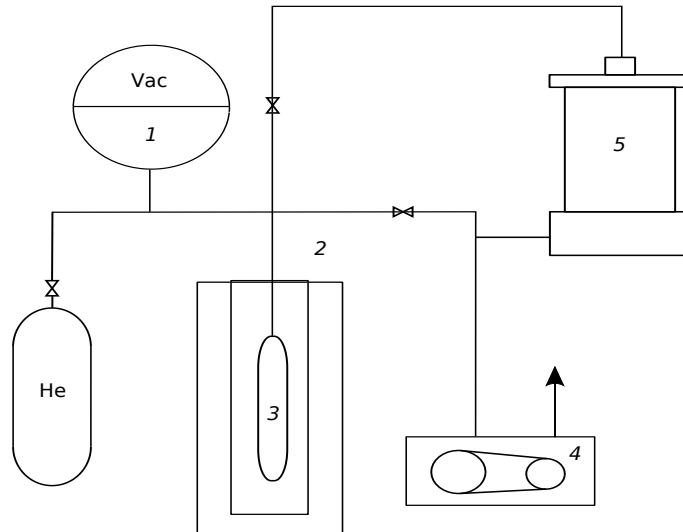


Рис. 2: Принципиальная схема установки измерения проницаемости стенок ценосфер.

1 – вакуумметр; 2 – безградиентная печь; 3 – реактор; 4 – форвакуумный ротационный насос; 5 – высоковакуумный диффузионный насос.

лия в ценосферы и определению коэффициента проницаемости стенок ценосфер. Принципиальная идея заключается в отслеживании падения давления от времени в замкнутой системе гелий и ценосферы. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 2.

В реактор 3 объемом 14,9 мл было засыпано 2,1966 г ценосфер. Реактор вакуумировался в течение 20 минут при температуре 119 °С до остаточного давления 1,3 Па для удаления паров воды и воздуха и охлаждался до температуры 25 °С. Далее в систему напускали гелий приблизительно до давления $1 \cdot 10^4$ Па, которое периодически измерялось с помощью ртутного манометра 1, а значение фиксировалось с точностью до 0,7 Па. В ходе эксперимента происходило постепенное снижение давления гелия за счет его диффузии внутрь частиц.

Падение давления гелия в реакторе задаётся следующей формулой, полученной из упрощенной исходной модели, в которой нет движения исходного газа, а имеет место только проникновение гелия в ценосферы:

$$p_1(t) = p_0 \frac{V_1}{V_1 + V_2} \left[1 + \frac{V_2}{V_1} e^{-\frac{C_m R_1 T}{V_1} \left(1 + \frac{V_1}{V_2}\right) t} \right], \quad (5)$$

здесь p_0 – начальное давление гелия в реакторе; V_1 – свободный объем в реакторе; V_2 – объем полостей в ценосферах; C_m – коэффициент проницаемости стенок ценосфер; R_1 – газовая постоянная для гелия; T – температура, при которой проводился эксперимент.

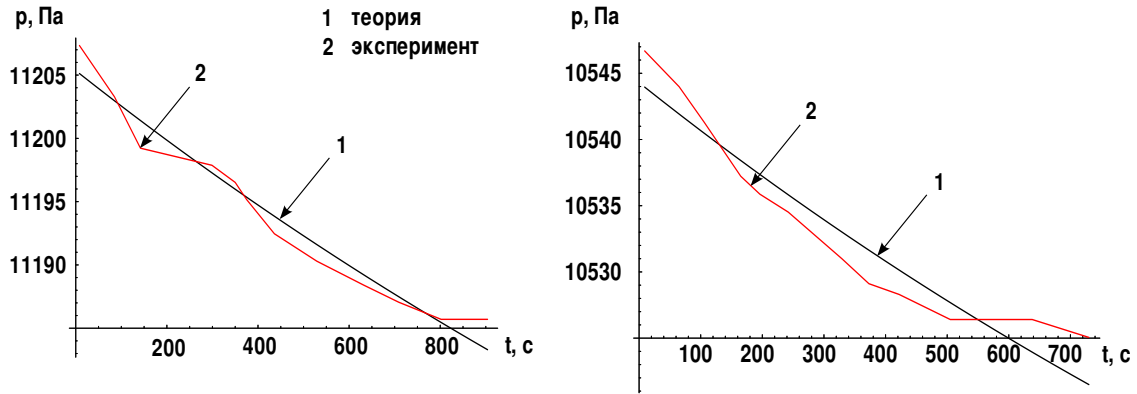


Рис. 3: Сравнение экспериментальных данных и теоретических исследований для двух экспериментов по определению проницаемости стенок ценосфер.

Для нахождения коэффициента проницаемости C_m и начального давления p_0 минимизировался функционал

$$h^2(p_0, C_m) = \sum_{i=0}^N (p_1(t_i) - p_i)^2,$$

где (t_i, p_i) – данные эксперимента, а $p_1(t)$ – формула, задаваемая соотношением (5).

Результаты сравнения для двух экспериментов, полученные для значений p_0 и C_m , минимизирующих функционал $h^2(p_0, C_m)$, изображены на рис. 3. Таким образом, были оценены коэффициенты проницаемости для двух экспериментов со следующими параметрами $V_1 = 330$ мл, $V_2 = 4,4175$ мл, $V_0 = 336$ мл, $\alpha = 0,0133579$, $T = 25$ °C, $\beta = 0,941325$, $R_1 = 2077,5$ м²/с²/K. В первом случае $p_0 = 11205,3$ Па, $C_m^\rho = 2,25495 \times 10^{-10}$ с/м², во втором – $p_0 = 10544,3$ Па, $C_m = 3,12323 \cdot 10^{-10}$ с/м². C_m^ρ – коэффициент проницаемости, пересчитанный на одну среднестатистическую частицу партии.

В разделе 3.3 приводится описание эксперимента по определению коэффициента сопротивления покоящегося слоя ценосфер потоку газов и уточнение коэффициента проницаемости на основании сравнения с результатами численного моделирования.

На рис. 4 показана принципиальная схема установки. Схема эксперимента следующая: хроматографическая колонка, заполненная ценосферами 3, помещалась в безградиентную печь 2 при контролируемой температуре (200 – 600 °C), непрерывно продувалась аргоном (Ar), в поток которого вводилась проба исследуемого газа 1. На выходе колонки с помо-

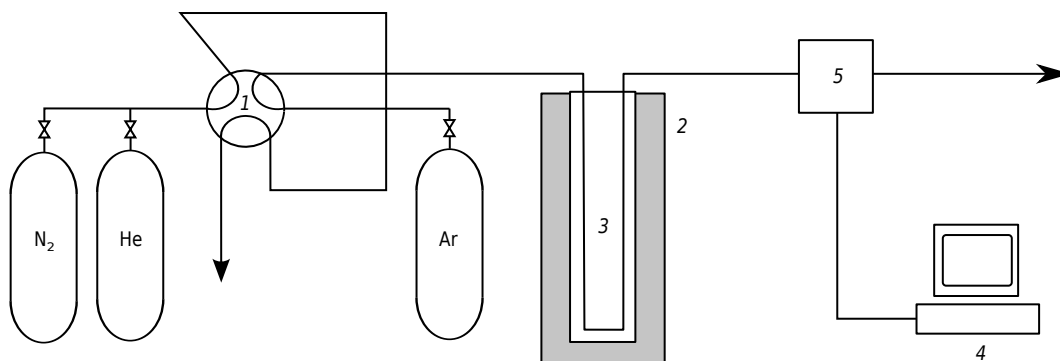


Рис. 4: Принципиальная схема хроматографической установки измерения коэффициента сопротивления потоку и проницаемости стенок ценосфер.

1 – система ввода пробы; 2 – безградиентная печь; 3 – реактор; 4 – автоматическая система регистрации; 5 – детектор по теплопроводности (катарометр).

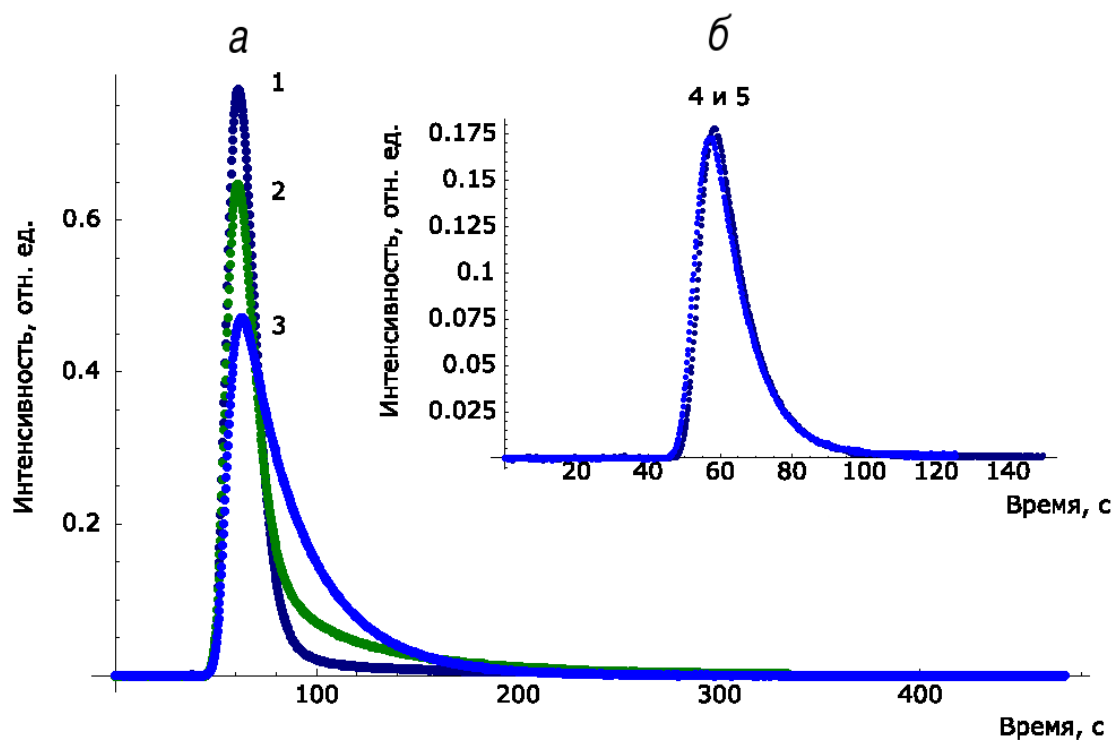


Рис. 5: Экспериментальная зависимость концентрации гелия (*a*) на выходе из колонки от времени эксперимента для разных температур. Экспериментальная зависимость концентрации азота (*б*) на выходе из колонки от времени эксперимента для разных температур.

1 – 216 °C; 2 – 304 °C; 3 – 405 °C; 4 – 404 °C; 5 – 583 °C.

щью детектора по теплопроводности 5 регистрировалась выходная кривая, отклонение которой от нулевой линии пропорционально концентрации введенного газа.

На рис. 5 приведены выходные кривые гелия и азота для разных температур. Из представленных зависимостей видно, что для азота форма пика слабо меняется с изменением температуры. В случае гелия наблюдается увеличение времени удерживания и заметное уширение пика, сопровождающееся размыванием заднего фронта, это указывает на увеличение коэффициента проницаемости стенки микросферы по отношению к гелию с ростом температуры. Было показано, что тяжелые газы (такие как кислород, метан и азот), в условиях эксперимента практически не способны проникать внутрь ценосфер.

Для сопоставления результатов экспериментов и математического моделирования численно решалась краевая задача для уравнений (1)–(4).

В качестве начальных условий брались решения стационарной задачи по протеканию аргона через покоящийся слой ценосфер, выражаемые следующими формулами:

$$v_1^2(x) + \left\{ \frac{T}{T_a} \frac{F}{S} \left[\frac{x}{L} \left(\frac{p_a}{p_0} - 1 \right) - \frac{p_a}{p_0} \right] + R_2 T_a \frac{S}{F} \left[\frac{x}{L} \left(\frac{p_0}{p_a} - 1 \right) - \frac{p_0}{p_a} \right] \right\} v_1(x) + R_2 T = 0,$$

$$\rho_{12}(x) = \frac{p_a F}{S R_2 T_a} \frac{1}{v_1(x)}.$$

Здесь T , T_a – температура в колонке и окружающей среды; F – объемный поток газа на выходе; S – площадь поперечного сечения колонки; p_0 , p_a – давление газа на входе и на выходе из колонки; L – длина колонки; R_2 – газовая постоянная для продуваемого газа.

Значение для коэффициента сопротивления слоя ценосфер потоку газа бралось из решения этой же стационарной задачи

$$C_F = \frac{m_1 R_+^2}{m_2 \nu_2 L} \left[\frac{T}{T_a} \frac{F}{S} \left(\frac{p_a}{p_0} - 1 \right) + R_2 T_a \frac{S}{F} \left(\frac{p_0}{p_a} - 1 \right) \right]. \quad (6)$$

В качестве граничных условий брались следующие:

$$p_{11}|_{x=0} = \begin{cases} p_0, & t \leq t_c, \\ 0, & t > t_c, \end{cases} \quad p_{12}|_{x=0} = \begin{cases} 0, & t \leq t_c, \\ p_0, & t > t_c, \end{cases},$$

$$p_{11} + p_{12}|_{x=L} = p_a.$$

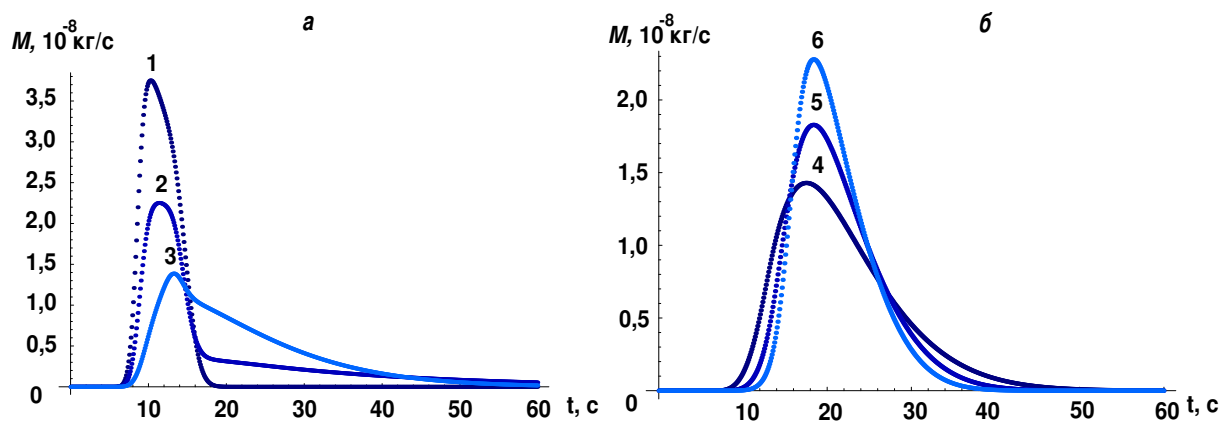


Рис. 6: Зависимость массы гелия на выходе из колонки от времени эксперимента для разных значений коэффициента проницаемости частиц.

Нумерация графиков по мере увеличения коэффициента проницаемости

Здесь p_{11} – давление гелия вне ценосфер; p_{12} – давление аргона вне ценосфер; p_0 – давление газа на входе в колонку; p_a – давление газа на выходе из колонки; t_c – время, за которое исходный импульс гелия полностью попадет в колонку.

В качестве разностной схемы бралась схема, построенная по методу расщепления по потоку первого порядка по пространству и времени.

Численный эксперимент проводился для условий, моделирующих реальный эксперимент, а именно колонки длиной 1 м с внутренним диаметром 3 мм, заполненной сферическими частицами с радиусом 80 мкм, отношением радиуса полости к внешнему радиусу 0,91; объемная концентрация частиц 0,6. В качестве газа-носителя предполагался аргон, избыточное давление которого на входе в колонку составляло 0,17 МПа, давление газа на выходе принималось равным атмосферному. Температура колонки в разных экспериментах принималась разной от 0 до 580 °С, объемный расход аргона 0,476 см³/с при комнатной температуре и атмосферном давлении, масса вводимой пробы гелия 0,2301 мг.

Для сопоставления результатов численного моделирования и эксперимента все данные были пересчитаны в единую систему – величину мгновенной массы гелия, выходящего из колонки, за секунду.

Для расчетов был принят прямоугольный начальный профиль концентрации гелия до входа в колонку.

На рис. 6 представлены результаты численного эксперимента при разных коэффициентах проницаемости. Из рисунка видно, что с ростом коэффициента проницаемости характер выходной кривой существенно меняет-

ся. При низких величинах коэффициента проницаемости (рис. 6а) наблюдается некоторое снижение концентрации в максимуме выходной кривой и характерное размытие заднего фронта выходного пика. Такое поведение в реальном эксперименте соответствует медленной диффузии гелия внутрь частиц при низких температурах или газу, не способному проникать внутрь частиц, например азоту. При увеличении коэффициента проницаемости (рис. 6б) происходит сдвиг выходных кривых в сторону больших времен, сопровождающийся очень сильным размытием заднего фронта пика. Дальнейшее повышение коэффициента проницаемости сопровождается сдвигом максимума концентрации в сторону больших времен удерживания, при этом сама зависимость приобретает более симметричный вид, и, в пределе, при очень высоких скоростях диффузионного процесса, выходная кривая представляет собой почти симметричный пик, время удерживания которого примерно в два раза больше времени удерживания несорбируемого компонента, что, в соответствии с теорией, определяется отношением величин общего доступного для гелия объема (внутренний объем частиц плюс межсферный объем) к межсферному объему — 2, 13. Такое поведение системы полностью согласуется с поведением, которое следует из теории хроматографического процесса и качественно соответствует результатам расчета статистическими методами, выполненного ранее.

Для сопоставления результатов расчета и экспериментальных данных была использована фракция ценосфер $+0,063 - 0,1$ мм, полученная из концентрата летучей золы Московской ТЭЦ-22 методом аэродинамической сепарации, насыпная плотность $0,18$ г/см³, средний радиус — 40 мкм; расчетное отношение радиуса полости к внешнему радиусу $0,978$. Длина слоя ценосфер в колонке с внутренним диаметром 3 мм составляла 1 м, газ-носитель аргон, объемный расход $0,121$ см³/с (0 °С, $0,1013$ МПа). Изменение коэффициента проницаемости достигалось варьированием температуры колонки в интервале $30 - 580$ °С, при этом избыточное давление газа-носителя на входе составляло $0,06 - 0,17$ МПа, давление газа на выходе из колонки равно атмосферному.

Поскольку для полного количественного сопоставления необходима подгонка параметров системы (в первую очередь коэффициента проницаемости), целесообразно проводить сопоставление модели с экспериментальными данными в первую очередь для крайних случаев, а именно для очень высокого и очень низкого значения коэффициента проницаемости. При промежуточных значениях модель должна адекватно описывать по-

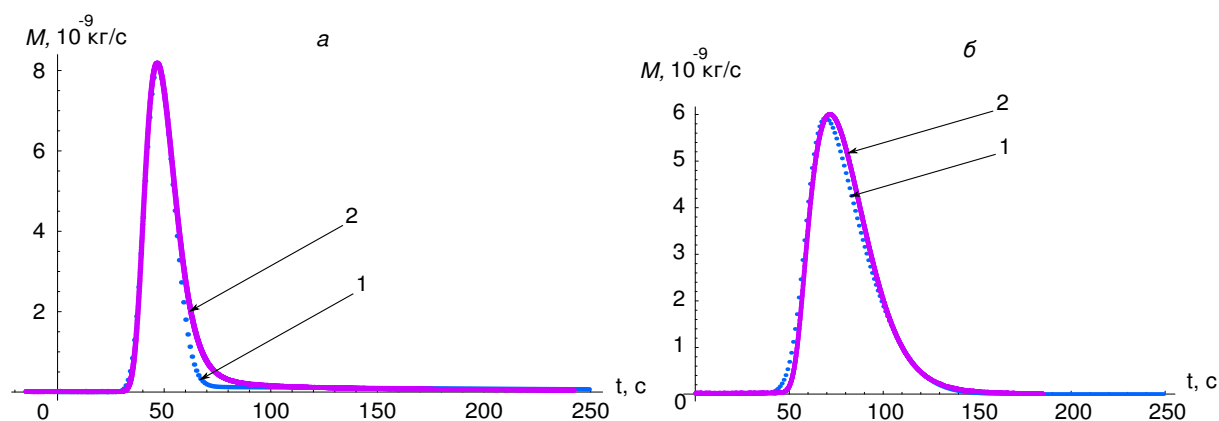


Рис. 7: Сравнение выходных зависимостей для численных расчетов и реального эксперимента для температур $T = 216(a)$, $580(b)$ °C.

1 – численный расчет, 2 – реальный эксперимент.

ведение системы. Сравнение графиков для численного расчета и реального эксперимента приведено на рис. 7.

Результаты сравнения расчетных и экспериментальных данных позволяют сделать следующие выводы.

Смещение пиков, изменение ширины и эволюция формы пиков при вариации коэффициента проницаемости хорошо описываются предложенной моделью.

Модель удовлетворительно описывает смещение пика гелия при изменении коэффициента проницаемости от минимального (почти полное отсутствие диффузии) до максимального (близкое к равновесному проникновение гелия): в расчетах временное смещение пика гелия составляет около 9 с; в экспериментах — 10 с (при температурах 216 и 580 °C).

Предложенная модель удовлетворительно описывает общие закономерности поведения системы. Количественное сравнение результатов расчета и экспериментальных данных позволяет определить значения коэффициента проницаемости стенок ценосфер C_m и коэффициента сопротивления среды микросфер C_F (по формуле (6)), которые могут быть использованы в дальнейших расчетах (в данном случае $C_m = 5 \cdot 10^{-9}$ с/м², $C_F = 256,019$ при $T = 216$ °C, и при $T = 580$ °C $C_m = 3 \cdot 10^{-7}$ с/м², $C_F = 303,112$).

В **главе 4** представлены расчеты двух вариантов работы колонки по обогащению аргон-гелиевой смеси гелием при условиях, близких к условиям на природных месторождениях.

В разделе 4.1 представлен численный расчет варианта работы колон-

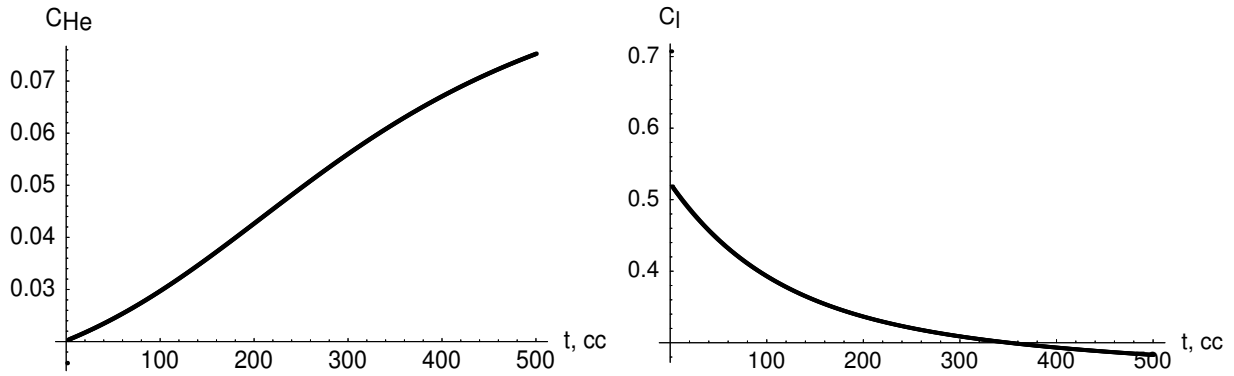


Рис. 8: Зависимость величин C_{He} (определяется как отношение массы гелия к общей массе газа в колонке) и C_l (определяется как отношение массы гелия в колонке в текущий момент к массе гелия в начальный момент) от времени для коэффициента проницаемости стенок ценосфер $C_m = 5 \cdot 10^{-10}$ с/м², соответствующему лучшему из полученных вариантов обогащения в *Задаче 1*

ки по обогащению смеси аргона и гелия гелием.

Расчеты проводились по предложенной разностной схеме. Основные параметры, используемые в качестве начальных данных, брались приближенными к реальности, варьировался только коэффициент проницаемости ценосфер. В данном методе два цикла: первый — цикл заполнения колонки, второй — освобождения. Первый цикл численно не рассчитывался, а время, требуемое на этапе заполнения, оценивалось по формулам на основе интегрирования уравнений (1)–(4).

Начальные условия для второго цикла соответствовали колонке, равномерно заполненной смесью аргона и гелия с исходной около 2% по массе концентрацией гелия. Таким образом, рассматривалась колонка длиной 5 м с внутренним диаметром 0,5 м, заполненная частицами радиусом 63 мкм с толщиной стенки 18 мкм, при температуре 33 °С. Смесь в колонке распределена равномерно и состояла из аргона (парциальное давление 20 атм) и гелия (парциальное давление 2 атм). Частицы в начальный момент заполнялись таким количеством гелия, чтобы уравновесить гелий, находящийся вне частиц, парциальное давление составляло также 2 атм.

Расчет проводился при открытом выходном конце колонки с давлением на выходе равным 1 атм, и исследовались две зависимости: содержание гелия относительно исходного (для оценки потери гелия в этом методе) C_l и концентрация гелия во всей колонке в целом C_{He} относительно времени эксперимента. На рис. 8 приведены эти зависимости для коэффициента проницаемости C_m , соответствующего лучшему из полученных вариантов

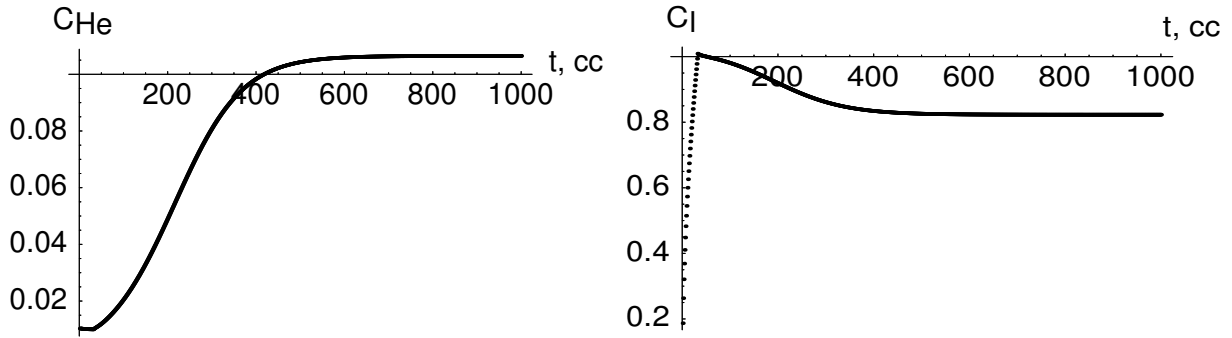


Рис. 9: Зависимость величин C_{He} (определяется как отношение массы гелия к общей массе газа в колонке) и C_l (определяется как отношение массы гелия в колонке в текущий момент к максимальной массе гелия, попавшей в колонку за всё время эксперимента) от времени для коэффициента проницаемости стенок ценосфер $C_m = 1 \cdot 10^{-4} \text{ с/м}^2$, соответствующему лучшему из полученных вариантов обогащения в *Задаче 2*

обогащения. Однако этот вариант работы колонки требует доработки по причине большой (до 70 %) потери исходного количества гелия.

В разделе 4.2 представлены расчеты для ещё одного способа работы установки.

В этом случае расчет производился в два этапа для следующей методики (параметры колонки брались такие же, как и в пункте 4.1). На первом этапе в пустую колонку, напускалась под давлением 21 атм смесь аргона и гелия, содержащая по массе примерно 1 % гелия. Для заданной колонки и известных данных о давлении смеси на входе была рассчитана максимальная масса гелия, способного проникнуть в колонку с учетом поглощения частицами. Началом второго цикла является время, когда масса гелия, проникшего в колонку с учетом поглощения частиц, составляет половину от общей массы, способной попасть в колонку при данных условиях. В это время перекрывается входной конец колонки и открывается выходной, на котором поддерживается суммарное давление аргона и гелия, равное 1 атм. Окончанием работы колонки считается момент, в который давление во всей колонке выравнивается и практически не изменяется со временем.

На рис. 9 представлены графики расчета по методу 2, описанному выше, для величин C_{He} и C_l от времени для коэффициента проницаемости стенок ценосфер C_m , соответствующего лучшему из полученных вариантов обогащения.

Данный метод позволяет более экономично обогащать исследуемую смесь гелием и, таким образом, теоретически является предпочтительней.

В разделе 4.3 производится расчет для установки, работающей в непрерывном режиме, в котором каждая из колонок работает по методу, описанному в разделе 4.2. Показано, что установка, состоящая из 25 колонок (длина 5 м, диаметр 0,5 м), способна обогащать исходную 1-процентную смесь гелия до 10-процентной в непрерывном режиме для условий по расходу газа, близких к условиям на природных месторождениях.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В рамках механики многофазных сред построена модель движения смеси газов и твердых избирательно проницаемых частиц. Полученная модель является системой квазилинейных уравнений в частных производных. Найден критерий существования в одномерном случае возможного стационарного движения смеси газов через покоящийся слой ценосфер. Определен тип системы квазилинейных дифференциальных уравнений в одномерном нестационарном случае движения смеси газов через покоящийся слой ценосфер, обоснована корректность постановки граничных условий для краевых задач.
2. Разработан способ определения коэффициента проницаемости стенок ценосфер. На основании численных расчетов проведена апробация математической модели на процессе движения пика концентрации гелия через слой ценосфер, показавшая не только качественное, но и количественное совпадение с результатами аналогичного эксперимента. В рамках этого эксперимента разработана методика определения коэффициента сопротивления слоя ценосфер потоку и уточнения коэффициента проницаемости стенок ценосфер.
3. Показана возможность обогащения природного газа гелием на примере численных расчетов двух возможных вариантов работы колонок. Получено обогащение с 1 % до 10 % (по массе) гелием при возможных потерях гелия не более 20 %.
4. Выведены на основании анализа уравнений многофазного движения смеси газов через неподвижный слой ценосфер аналитические зависимости массы гелия, попавшего в частицы, от времени и общей массы гелия, находящегося в колонке. На основании проведенных расчетов показана возможность создания установки, работающей в непрерывном режиме, при условиях, близких к природным месторождениям.

ПУБЛИКАЦИИ

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. *Верещагин А.С., Верещагин С.Н., Фомин В.М.* Математическое моделирование движения импульса концентрации гелия по колонке, заполненной ценосферами // ПМТФ. 2007. Т. 48, №3. С. 92–102.
2. *Верещагин А.С., Фомин В.М.* Оценка скорости заполнения колонки с ценосферами гелием // Вестник НГУ, секция «Физика». 2007. № 4. С. 45–48.
3. *Верещагин А.С.* Численное исследование движения пика концентрации гелия в слое покоящихся ценосфер // Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии: Тезисы докладов V Всероссийской конференции молодых учёных. Новосибирск, 2005. С. 26–28.
4. *Верещагин А.С.* Моделирование динамики импульса концентрации гелия в слое покоящихся проникаемых частиц // Студент и научно-технический прогресс: Материалы XLIII Международной научной студенческой конференции. Новосибирск, 2005. С. 142–143
5. *Верещагин А.С.* Исследование динамики импульса концентрации гелия в слое покоящихся ценосфер // Международная студенческая школа-семинар “Новые информационные технологии”. Судак, 2005.
6. *Фомин В.М., Верещагин С.Н., Аншиц А.Г., Верещагин А.С.* Оценка возможности практической реализации процесса извлечения гелия из природного газа с использованием ценосфер энергетических зол // Численные методы решения задач теории упругости и пластичности: Труды XIX Всероссийской конференции. Бийск, 2005. С. 274–277.
7. *Верещагин А.С.* Численное исследование движения пика концентрации гелия в слое покоящихся ценосфер // Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии: Тезисы докладов V Всероссийской конференции молодых ученых. Новосибирск, 2005. С. 26–28.
8. *Верещагин А.С.* Моделирование одномерного нестационарного движения смеси газов и твердых покоящихся проникаемых частиц //

- Студент и научно-технический прогресс: Материалы XLII Международной научной студенческой конференции. Новосибирск, 2004. С. 139–141.
9. *Верещагин А.С.* Моделирование одномерного нестационарного движения смеси газов и твердых покоящихся проницаемых частиц // Проблемы теоретической и прикладной математики: Труды 35-й Региональной молодежной конференции, 26 – 30 января 2004 г. Екатеринбург, 2004. С. 115–118.
 10. *Аншиц А.Г., Верещагин С.Н., Верещагин А.С., Долгушев С.В., Фомин В.М.* Некриогенный метод получения гелия из природного газа // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: Материалы III Всероссийской научно-практической конференции, 20–24 сентября 2004 г. Томск, 2004. С. 90–94.
 11. *Верещагин А.С.* Динамика импульса гелия в слое ценосфер // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: Материалы III Всероссийской научно-практической конференции, 20–24 сентября 2004 г. Томск, 2004. С. 132–134.
 12. *Аншиц А.Г., Верещагин С.Н., Верещагин А.С., Долгушев С.В., Фомин В.М.* Некриогенный метод получения гелия из природного газа // Технологии ТЭК. Научно-технологический журнал. 2004, декабрь. С. 89–95.
 13. *Верещагин А.С.* Вывод и анализ движения смеси газа и твердых сферических проницаемых частиц // Студент и научно-технический прогресс: Материалы XLI Международной научной студенческой конференции. Новосибирск, 2003. С. 65–66.
 14. *Верещагин С.Н., Куртеева Л.И., Рабчевская А.А., Верещагин А.С., Фомин В.М., Аншиц А.Г.* Использование ценосфер летучих зол от сжигания каменных углей для процессов диффузионного разделения газов // Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов: Труды Всероссийской конференции. М., 2002.
 15. *Верещагин А.С.* Одномерные стационарные движения газа с проницаемыми сферическими частицами // Проблемы механики: теория,

эксперимент и новые технологии: Тезисы докладов Всероссийской конференции молодых учёных. Новосибирск, 2001. С. 93–94.

16. Патент РФ № 2291740 МПК С2 В01D 69/12, В01D 61/00, В01D 53/22. Система и способ разделения газовой смеси // *Фомичев В.П., Фомин В.М., Пузырев Л.Н., Долгушев С.В., Верецагин А.С., Анщиц А.Г.*; заявитель и патентообладатель Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук. № 2005105093; заявл. 24.02.05; опубл. 20.01.07, Бюл. № 2 – 7 с.: ил.

Автор выражает благодарность научному руководителю академику В.М. Фомину а также заведующему Лаборатории каталитических превращений малых молекул ИХХТ СО РАН д.х.н. А.Г. Анщицу и его сотрудникам к.х.н Верецагиной Т.А., к.х.н. Верецагину С.Н. за неоценимую помощь в работе над диссертацией и предоставленную технологическую базу.

Ответственный за выпуск А.С. Верещагин

Формат бумаги 60x84/16, Усл. печ. л. 1.3

Уч.-изд. л. 1.0, Тираж 100 экз., Заказ № 7

Отпечатано "Документ-сервис"
630090, Новосибирск, Институтская, 4/1