

УДК 539.217.5

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОНИЦАЕМОСТИ МИКРОСФЕР С УЧЕТОМ ИХ ДИСПЕРСИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

А. С. Верещагин<sup>\*,\*\*</sup>, И. В. Казанин<sup>\*</sup>, В. Н. Зиновьев<sup>\*</sup>,  
А. Ю. Пак<sup>\*</sup>, А. Ф. Фомина<sup>\*</sup>, В. А. Лебига<sup>\*</sup>, В. М. Фомин<sup>\*,\*\*</sup>

\* Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН,  
630090 Новосибирск

\*\* Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск  
E-mail: vereshchag@itam.nsc.ru

Построена математическая модель поглощения гелия сорбентом, состоящим из полых сферических частиц, с учетом их дисперсионного распределения по коэффициентам проницаемости и размерам. Показана возможность восстановления коэффициентов проницаемости материала микросфер по известной кривой сорбции и известному распределению частиц по размерам. На примере двух различных сорбентов проведены анализ и апробация модели.

Ключевые слова: проницаемость, гелий, микросфера, математическая модель, распределение.

**Введение.** Интерес к исследованию полых стеклянных микросфер обусловлен тем, что они представляют собой мембраны, хорошо проницаемые по отношению к легким газам (гелий, водород) и слабопроницаемые по отношению к тяжелым газам (азот, аргон, метан), а также обладают высокой селективностью.

Важным параметром полых стеклянных микросфер является коэффициент проницаемости стенки, который измеряется следующим образом. При определенной температуре в реактор засыпается сорбент, представляющий собой микросферы, ценосферы [1] или композитный сорбент на их основе. Затем из системы откачивается газ и в определенный момент в нее подается исследуемый газ, который при определенном давлении заполняет весь свободный объем. Вследствие проницаемости стенки газ диффундирует внутрь микросферы. В результате сравнения скоростей падения давления, полученных в эксперименте и в расчетах по построенной математической модели, определяются коэффициенты проницаемости. Наиболее простой математической моделью является модель, основанная на монодисперсном распределении частиц, согласно которой понижение давления происходит по экспоненциальному закону [2].

---

Работа выполнена в рамках Интеграционного проекта СО РАН № 91 и при финансовой поддержке Советов по грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (грант № МК-6657.2012.1) и ведущих научных школ РФ (грант № НШ-1541.2012.1), а также Министерства образования и науки РФ (соглашение № 8020).

© Верещагин А. С., Казанин И. В., Зиновьев В. Н., Пак А. Ю.,  
Фомина А. Ф., Лебига В. А., Фомин В. М., 2013

Впервые эксперименты, в которых исследовалась проницаемость стеклянных микросфер по отношению к гелию, дейтерию и водороду, описаны в работе [3]. Там же предложена математическая модель процесса проникания газа в микросферы. Согласно [3] коэффициенты проницаемости гелия, рассчитанные с использованием экспоненциальной теории, по порядку величины совпадают с коэффициентами проницаемости материала. Однако описание процесса проникания газа в микросферы существенно затруднено вследствие неоднородности распределения их по размерам и по толщине стенки.

Экспериментальное и теоретическое исследование коэффициента проницаемости полых сферических стеклянных микросфер марки МСВ-1Л проведено в работе [2]. Показано, что с использованием условия идентичности всех микросфер можно получить лишь качественное описание экспериментальных кривых сорбции.

Одной из разновидностей микросфер являются ценосферы зол уноса, являющихся отходами сжигания угля, например на тепловых электростанциях. Описание ряда ценосфер и их свойств приведено в [1]. В работе [4] представлены результаты экспериментов по увеличению проницаемости таких частиц путем химического травления и раскристаллизации поверхности ценосферы. Однако полученные в экспериментах сорбционные зависимости не являются экспоненциальными.

В работе [5] экспериментально получены изотермы сорбции гелия для узкой фракции ценосфер зол уноса. В [5] показано, что по ряду параметров (начальное давление, суммарный внутренний объем) полученные изотермы сорбции хорошо согласуются с трехпараметрической экспоненциальной моделью, построенной в предположении идентичности всех исследуемых ценосфер и линейности закона сорбции. Такая же модель рассматривается в работах [2, 3].

Однако не всегда имеется возможность получить однородные по размерам и коэффициентам проницаемости частицы сорбента (например, при травлении поверхности ценосфер [4]). Целью данной работы является построение математической модели сорбции гелия микросферами с учетом их дисперсионного распределения по геометрическим и физическим параметрам.

**1. Закон проникания гелия в частицу и математическая модель для системы в целом.** Процесс проникания гелия в микросферу можно разделить на три этапа: 1) растворение гелия в приповерхностном слое материала стенки микросферы; 2) диффузия гелия сквозь стенку микросферы; 3) десорбция гелия в полость частицы. В равновесном приближении объем гелия, растворившегося вблизи поверхности микросферы, зависит от давления в свободном объеме и определяется законом Генри. Объем гелия, растворенного в материале стенки микросферы, зависит также от коэффициента растворимости Освальда  $S_{Os}$ , равного отношению объема растворенного газа к единице массы вещества при атмосферном давлении, равном  $10^5$  Па. Для гелия и бездефектного кристалла кварца  $S_{Os} = (5,9 \div 11,8) \cdot 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/(г·Па) [6]. В экспериментах, проводимых в реакторе, объем которого составляет около  $3 \cdot 10^{-2}$  м<sup>3</sup>, при максимальных давлениях порядка  $6,1 \cdot 10^5$  Па, объемом гелия, растворенного в материале стенки микросферы, можно пренебречь.

Постулируем, что поток массы в  $i$ -ю микросферу определяется соотношением

$$j^{(i)}(t) = C_m^{(i)}(p_1(t) - p_{21}^{(i)}(t)), \quad (1)$$

где  $C_m^{(i)}$  — коэффициент проницаемости  $i$ -й частицы;  $p_{21}^{(i)}(t)$  — давление гелия в полости  $i$ -й частицы;  $p_1(t)$  — давление гелия в сосуде. В данном случае коэффициент проницаемости  $C_m^{(i)}$  является интегральной характеристикой  $i$ -й частицы и зависит от ее формы, толщины, температуры, поглощаемого газа и т. д.

С учетом (1) и сказанного выше математическая модель поглощения гелия микросферами записывается следующим образом:

$$\frac{dM_{21}^{(i)}(t)}{dt} = C_m^{(i)}(p_1(t) - p_{21}^{(i)}(t)) \quad (i = 1, \dots, n); \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^n M_{21}^{(i)}(t) + M_1(t) = M_0. \quad (3)$$

Здесь  $M_{21}^{(i)}(t)$  — масса гелия в  $i$ -й микросфере в момент времени  $t$ ;  $M_1(t)$  — масса гелия в свободном объеме системы в момент времени  $t$ ;  $M_0$  — суммарная масса гелия в системе.

Замыкающие соотношения (для идеального газа) имеют вид

$$p_{21}^{(i)}(t) = \frac{M_{21}^{(i)}(t)}{V_{21}^{(i)}} R_1 T, \quad p_1(t) = \frac{M_1(t)}{V_1} R_1 T, \quad (4)$$

где  $R_1$  — универсальная газовая постоянная для гелия;  $T$  — температура в системе;  $V_{21}^{(i)}$  — объем полости  $i$ -й частицы;  $V_1$  — свободный объем системы.

Начальное состояние системы определяется условиями

$$M_{21}^{(i)}|_{t=0} = 0 \quad (i = 1, \dots, n), \quad M_1|_{t=0} = M_0.$$

С помощью выражений (4) уравнения (2) (для всех  $i = 1, \dots, n$ ) разрешаются следующим образом:

$$M_{21}^{(i)}(t) = \alpha_i \beta_i \int_0^t M_1(\tau) e^{\beta_i(\tau-t)} d\tau; \quad (5)$$

$$\alpha_i = \frac{V_{21}^{(i)}}{V_1}, \quad \beta_i = \frac{C_m^{(i)}}{V_{21}^{(i)}} R_1 T. \quad (6)$$

Подставляя (5) в (3), получаем следующую математическую модель процесса поглощения гелия микросферами:

$$M_1(t) = M_0 - \int_0^t M_1(\tau) G(t - \tau) d\tau, \quad G(x) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \beta_i e^{-\beta_i x}; \quad (7)$$

$$M_1(0) = M_0. \quad (8)$$

Здесь  $\alpha_i$  — безразмерная характеристика внутреннего объема  $i$ -й микросферы;  $\beta_i$  — характеристика проницаемости  $i$ -й микросферы,  $\text{с}^{-1}$ .

В общем виде уравнение (7) представляет собой уравнение Фредгольма второго рода для определения  $M_1(t)$  при известном распределении параметров  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  и имеет решение. Однако, как правило, ставится обратная задача: по известной функции  $M_1(t)$  определить такие параметры среды, как распределение коэффициентов проницаемости стенок микросфер, распределение внутренних объемов микросфер и др. Для получения решения обратной задачи необходимо упростить уравнение (7). Рассмотрим различные упрощения.

1.1. *Монодисперсное распределение частиц.* В рассматриваемом случае полагаем  $\alpha_i = \alpha_0$ ,  $\beta_i = \beta_0$  ( $i = 1, \dots, n$ ). Тогда уравнение (7) преобразуется в модель [2]. Данная модель качественно описывает эксперимент с микросферами, однако не всегда имеется возможность получить сорбент с однородными частицами.

1.2. *Распределение линейных размеров микросфер по нормальному закону.* В предположении, что толщина и проницаемость материала стенки микросферы одни и те же, выражение для коэффициента проницаемости можно представить в виде

$$C_m^{(i)} = C_m S/d,$$

где  $S$  — площадь микросферы, через которую происходит проникание;  $d$  — толщина стенки микросферы;  $C_m$  — коэффициент проницаемости материала стенки микросферы, который зависит от материала и структуры стенки микросферы, температуры, исследуемого газа, вязкости [7].

В рассматриваемом случае будем полагать, что радиусы полости микросфер распределены по нормальному закону. Тогда

$$C_m(r) = 4C_m \pi r^2/d, \quad V_{21}(r) = (4/3)\pi r^3, \quad r \in N[r_0, \sigma],$$

где  $N[r_0, \sigma]$  — нормальное распределение с математическим ожиданием  $r_0$  и дисперсией  $\sigma$ .

При данных предположениях упрощением модели (7) является модель, полученная в работе [7], в которой показано, что при варьировании дисперсии  $\sigma$  в заданном диапазоне различие кривых сорбции не превышает 10–13 %. Это свидетельствует о том, что можно все частицы считать одинаковыми и использовать более простую модель [2].

1.3. *Учет связи между коэффициентом проницаемости и внутренним объемом всех частиц.* Так как может существовать несколько микросфер, имеющих один и тот же коэффициент проницаемости, но разные внутренние объемы, то функция  $\alpha_i = f(\beta_i)$  является неоднозначной. Для устранения этой неоднозначности все микросферы делятся на классы частиц, эквивалентных по коэффициенту проницаемости: если  $i$ -я и  $k$ -я частицы принадлежат одному классу, то для них справедливо равенство  $\beta_i = \beta_k$ . Из уравнения (5) следует, что масса гелия, проникшего в микросферы  $j$ -го класса, определяется выражением

$$\sum_{i \in H_j} M_{21}^{(i)}(t) = \left( \sum_{i \in H_j} \alpha_i \right) \beta_{i(j)} \int_0^t M_1(\tau) e^{\beta_{i(j)}(\tau-t)} d\tau, \quad (9)$$

где  $H_j$  — множество индексов частиц, соответствующих  $j$ -му классу;  $i(j)$  — индекс любой частицы, принадлежащей  $j$ -му классу.

Результаты сравнения выражений (5) и (9) показывают, что каждому коэффициенту проницаемости  $\beta$  ставится в соответствие суммарный внутренний объем всех частиц с таким значением  $\beta$ . Тогда существует однозначная функция  $\alpha = f(\beta)$  с указанными свойствами.

Не уменьшая общности, можно считать, что уравнения (7), (8) записаны для классов близких по характеристикам частиц, а параметры  $\alpha_i$  соответствуют интегральным характеристикам этих классов.

Переходя от дискретной модели (7) к непрерывной, постулируем существование функции плотности  $p(\beta) \geq 0$ , такой что

$$\alpha = p(\beta)d\beta. \quad (10)$$

Это означает, что каждому коэффициенту проницаемости поставлен в соответствие некоторый внутренний объем, в который проникает газ. Тогда уравнения (7), (8) принимают вид

$$M_1(t) = M_0 - \int_0^t M_1(\tau)G(t-\tau) d\tau, \quad G(x) = \int_0^\infty \beta p(\beta) e^{-\beta x} d\beta, \quad M_1(0) = M_0. \quad (11)$$

**2. Обратная задача определения функции плотности по заданной кривой сорбции.** В общем виде поставленная задача определения плотности распределения внутреннего объема по сорбционной зависимости не является однозначной, поэтому при ее решении требуется уточнение данных. Предположим, что плотность распределения радиусов полостей частиц  $q(r)$  известна. Требуется определить коэффициент проницаемости материала стенки микросферы  $C_m$ , который для исследуемого типа поглотителя считается постоянным.

Следуя [7], предположим, что

$$C_m^{(i)} = \frac{C_m S_i}{d_i}, \quad V_{21}^{(i)} = \frac{4}{3} \pi r_i^3$$

( $S_i = 4\pi r_i^2$  — площадь поверхности  $i$ -й микросферы, через которую происходит проникание;  $d_i$  — толщина стенки  $i$ -й микросферы). Тогда из (6) получаем

$$\beta_i = \frac{3C_m}{r_i d_i} R_1 T \quad (i = 1, \dots, n).$$

Предположим также, что существуют взаимно однозначная функция и функция, обратная ей:

$$\beta = \beta(r), \quad r = r(\beta) \quad (0 < r, \quad \beta < \infty),$$

такие что

$$\frac{d\beta}{dr} < 0 \quad (0 < r < \infty).$$

В этом случае из уравнения (10) следует

$$V_1 \int_0^\beta p(\beta) d\beta = k \int_{r(\beta)}^\infty \frac{4}{3} \pi r^3 q(r) dr$$

( $q(r)$  — плотность распределения радиуса полости микросфер;  $k$  — количество микросфер в системе). Из этого выражения получаем зависимость между плотностями распределения  $p(r)$  и  $q(r)$

$$p(r) = -\frac{4\pi r^3 k}{3V_1} q(r) \left(\frac{d\beta}{dr}\right)^{-1}. \quad (12)$$

С учетом (12) уравнения (11) принимают вид

$$M_1(t) = M_0 - \int_0^t M_1(\tau) G(t - \tau) d\tau,$$

$$G(x) = \frac{4\pi k}{3V_1} \int_0^\infty \beta(r) r^3 e^{-\beta(r)x} q(r) dr, \quad (13)$$

$$M_1(0) = M_0.$$

**3. Апробация полученной модели.** Обезразмерим массу  $M_1(t)$ , выбрав в качестве характерного значения массы начальное значение  $M_0$ . Тогда система уравнений (13) преобразуется в следующую систему:

$$M_1(t) = 1 - \int_0^t M_1(\tau) G(t - \tau) d\tau,$$

$$G(x) = \frac{4\pi k}{3V_1} \int_0^{\infty} \beta(r)r^3 e^{-\beta(r)x} q(r) dr, \quad (14)$$

$$M_1(0) = 1.$$

Здесь и далее  $M_1(t)$  — безразмерная масса гелия в реакторе вне частиц в момент времени  $t$ .

Предположим, что в реакторе установилось равновесие, т. е. давление гелия в частицах  $p_{21,\infty}^{(i)}$  стало равным давлению гелия вне частиц  $p_{1,\infty}$ . С помощью уравнений состояния идеального газа (4) эти условия можно записать в виде

$$\frac{M_{21,\infty}^{(i)}}{V_{21}^{(i)}} R_1 T = \frac{M_{1,\infty}}{V_1} R_1 T \quad (i = 1, \dots, n), \quad (15)$$

где  $M_{1,\infty}$  — безразмерное значение равновесной массы гелия в реакторе вне частиц;  $M_{21,\infty}^{(i)}$  — безразмерное значение равновесной массы гелия в  $i$ -й частице.

С использованием равенств (15) масса гелия, попавшего в частицы,  $M_{21,\infty}$  определяется по формуле

$$M_{21,\infty} = \sum_{i=1}^n M_{21,\infty}^{(i)} = \alpha M_{1,\infty}, \quad (16)$$

где  $\alpha = \frac{1}{V_1} \sum_{i=1}^n V_{21}^{(i)}$  — безразмерная характеристика системы, представляющая собой отношение суммарного объема полостей частиц к свободному объему в реакторе, которую можно выразить через известные данные о распределении частиц по размерам, объем реактора, массу используемого сорбента и др.

С учетом закона сохранения массы газа в системе в безразмерном виде ( $M_{1,\infty} + M_{21,\infty} = 1$ ) из уравнения (16) нетрудно получить выражение

$$M_{1,\infty} = \frac{1}{1 + \alpha}. \quad (17)$$

Проведем сравнение полученной математической модели (14) с трехпараметрической экспоненциальной моделью [2] на примере двух сорбентов.

3.1. *Поглощение гелия микросферами марки МСВ-1Л.* Параметры сорбента МСВ-1Л, а также сорбционные зависимости, полученные при различных начальных давлениях, приведены в [2]. Построим модель процесса поглощения на основе известного распределения  $q(r)$  (рис. 1,а).

В данном случае

$$\beta(r) = \frac{3C_m}{rd} R_1 T, \quad (18)$$

где  $C_m$  — неизвестная искомая константа.

Подставляя (18) в систему (14), получаем уравнение Фредгольма второго рода для определения  $M_1(t)$  по заданным  $q(r)$  и  $C_m$ . Варьируя  $C_m$ , можно подобрать значение, при котором достигается наилучшее соответствие экспериментальным данным (например, с помощью метода наименьших квадратов). На рис. 1,б приведены сорбционные зависимости, полученные экспериментально, а также рассчитанные по приведенной модели при  $C_m = 3,2 \cdot 10^{-23}$  с и модели [2] при  $C_m = 3,1 \cdot 10^{-23}$  с, в которой все микросферы считаются одинаковыми.

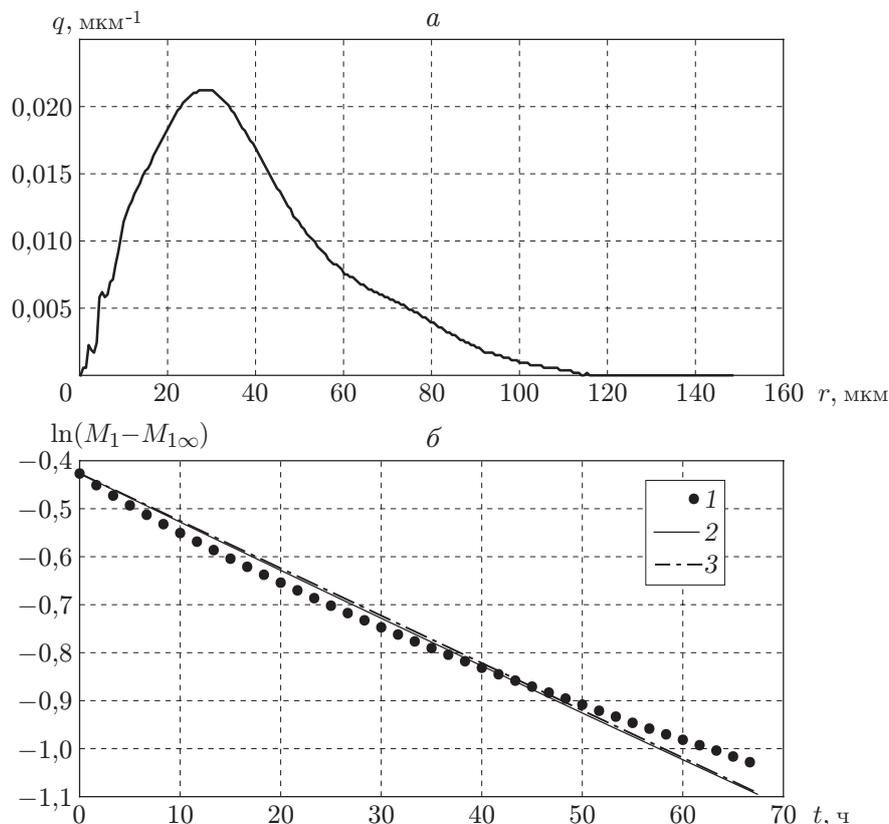


Рис. 1. Кривые сорбции для микросфер МСВ-1Л:

*a* — плотность распределения радиуса полости микросфер, полученная методом лазерной дифракции; *b* — сорбционные зависимости, полученные различными способами (1 — экспериментальные данные, 2 — результаты расчета с учетом заданного распределения по размерам при  $C_m = 3,2 \cdot 10^{-23}$  с, 3 — результаты расчета без учета неравномерности распределения по размерам при  $C_m = 3,1 \cdot 10^{-23}$  с)

3.2. Поглощение гелия ценосферами марки НМ-Р-5А-0,16 мм (vv vac). Построим модель процесса поглощения на основе известного распределения  $q(r)$  (рис. 2, *a*).

В отличие от толщины стенки микросферы толщина стенки ценосферы  $d$  зависит от размера частицы и в среднем пропорциональна радиусу полости  $r$  с коэффициентом  $\gamma = 0,04$  [8].

В данном случае с учетом сказанного выше получаем

$$\beta(r) = \frac{3C_m}{\gamma r^2} R_1 T. \quad (19)$$

Подставляя (19) в систему (13), получаем уравнение Фредгольма второго рода для определения  $M_1(t)$  по заданным  $q(r)$  и  $C_m$ . Варьируя  $C_m$ , можно подобрать значение, при котором достигается наилучшее соответствие экспериментальным данным. На рис. 2, *b* приведены сорбционные зависимости, полученные экспериментально, а также рассчитанные по приведенной модели при  $C_m = 2 \cdot 10^{-21}$  с и модели [2] при  $C_m = 10^{-21}$  с.

**4. Выводы.** В работе получена математическая модель поглощения гелия сорбентом, состоящим из полых сферических частиц, в условиях дисперсионного распределения по приведенным коэффициентам проницаемости (включающего распределение как по размерам, так и по коэффициентам проницаемости). Эта модель представляет собой уравнение Фредгольма второго рода для искомой кривой сорбции.

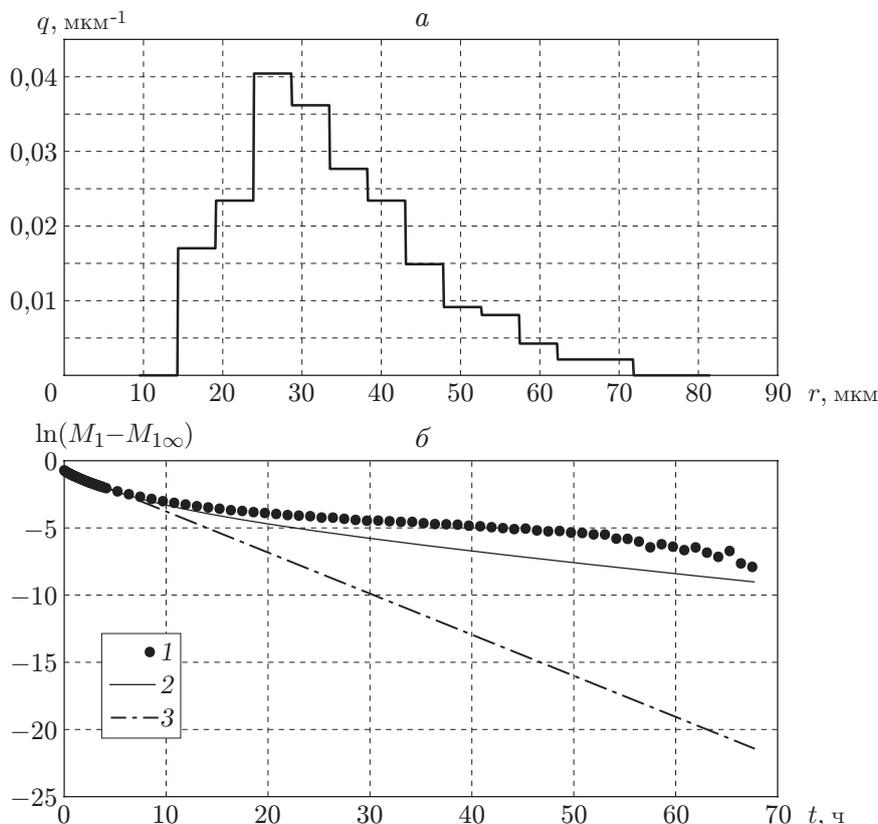


Рис. 2. Кривые сорбции для ценосфер НМ-Р-5А-0,16 мм (vv vac):  
*a* — плотность распределения радиуса полости ценосфер, полученная эмпирически; *б* — сорбционные зависимости, полученные различными способами (1 — экспериментальные данные, 2 — результаты расчета с учетом заданной неравномерности по размерам при  $C_m = 2 \cdot 10^{-21}$  с, 3 — результаты расчета без учета неравномерности распределения по размерам при  $C_m = 10^{-21}$  с)

Показано, что по известному распределению микросфер по размеру при условии постоянства коэффициента проницаемости материала стенки можно восстановить сорбционную зависимость. В результате математического моделирования получены коэффициенты проницаемости для двух различных поглотителей.

Сравнение предлагаемой модели поглощения гелия микросферами и модели [2] показало, что в случае микросфер марки МСВ-1Л обе модели дают одну и ту же сорбционную зависимость и рассчитанные коэффициенты проницаемости стенки частицы совпадают с погрешностью, не превышающей 3 %; в случае ценосфер марки НМ-Р-5А-0,16 мм (vv vac) учет зависимости толщины стенки от размера частиц в полученной модели позволяет получить более точную аппроксимацию. Коэффициенты проницаемости для сорбента на основе ценосфер, рассчитанные по данной модели и модели [2], различаются в два раза.

Авторы выражают благодарность С. Н. Верещагину за помощь при подготовке работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кизильштейн Л. Я. Компоненты зол и шлаков ТЭС / Л. Я. Кизильштейн, И. В. Дубов, А. Л. Шпицглюз, С. Г. Парада. М.: Энергоатомиздат, 1995.

2. **Верещагин А. С., Зиновьев В. Н., Фомин В. М. и др.** Оценка коэффициента проницаемости стенок микросфер // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Сер. Физика. 2010. Т. 5, № 2. С. 8–16.
3. **Tsugawa R. T., Moen I., Roberts P. E., Souers P. C.** Permeation of helium and hydrogen from glass-microsphere laser targets // J. Appl. Phys. 1976. V. 47, N 5. P. 1987–1993.
4. **Фоменко Е. В., Аншиц Н. Н., Панкова М. В. и др.** Гелиевая проницаемость микросферических мембран на основе муллитизированных пеносфер // Докл. АН. 2010. Т. 435, № 5. С. 640–642.
5. **Черных Я. Ю., Верещагин С. Н.** Исследование гелиевой проницаемости узкой фракции пеносфер энергетических зол // Журн. Сиб. федер. ун-та. Сер. Химия. 2011. Т. 4, № 2. С. 137–147.
6. **Аргунова Т. С., Сорокин Л. М., Певзнер Б. З. и др.** Влияние дефектов кристаллической структуры на диффузию гелия в кварце // Физика твердого тела. 2003. Т. 45, № 10. С. 1818–1824.
7. **Верещагин А. С.** Оценка влияния дисперсии нормального распределения радиуса полости на моделирование процесса поглощения гелия микросферами // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Сер. Физика. 2011. Т. 6, № 2. С. 24–27.
8. **Верещагин С. Н., Куртеева Л. И., Аншиц А. Г.** Содержание частиц различного размера и плотности в концентратах пеносфер летучих зол от сжигания углей Кузнецкого бассейна // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16. С. 529–536.

*Поступила в редакцию 18/VI 2012 г.,  
в окончательном варианте — 4/X 2012 г.*

---