

УДК 539.219.3; 539.89

Исследование влияния многократного циклического нагружения давлением на ресурс и сорбционные характеристики композитного сорбента*

В.Н. Зиновьев, И.В. Казанин, В.М. Фомин

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

E-mail: kazanin@itam.nsc.ru, zinoviev@itam.nsc.ru,

Работа посвящена экспериментальному исследованию влияния многократного циклического нагружения давлением на ресурс и сорбционные характеристики композитного сорбента, гранулы которого состоят из селективно проницаемых по отношению к гелию микросфер, в качестве наполнителя и псевдомешита, в качестве пористого связующего. Для проведения исследования был спроектирован и изготовлен экспериментальный стенд, позволяющий моделировать различные режимы работы газоразделительных установок в диапазоне рабочих давлений до 10 МПа. Для гранулированного композитного сорбента выполнены циклические испытания посредством нагружения давлением с контрольными измерениями сорбционной способности сорбента по отношению к гелию. Установлено, что в условиях циклического нагружения в пределах от 1000 циклов и более при давлениях до 10 МПа композитный сорбент сохраняет свою целостность и сорбционные характеристики.

Ключевые слова: композитный сорбент, циклическое нагружение давлением, микросфера, проницаемость, гелий, сорбционные характеристики.

Введение

Создание любого технического объекта с необходимыми эксплуатационными свойствами является важной задачей, решение которой достигается в значительной степени за счет оптимального выбора материала с определенными характеристиками, получаемыми в результате воздействий на него целенаправленных внешних факторов (термических, деформационных, химических и пр.). В последние годы в Институте теоретической и прикладной механики СО РАН была предложена мембранны-сорбционная технология, предназначенная для выделения гелия из природного газа, объединяющая в себе принципы короткоцикловой адсорбции и мембранныго разделения [1]. Основной особенностью этой технологии является применение полых стеклянных микрочастиц — микросфер — в качестве мембранных элементов со стенкой, обладающей селективной

* Работа выполнена в рамках государственного задания ИТПМ СО РАН (№ госрегистрации 121030900260- 6).

проницаемостью по отношению к гелию и являющейся практически непроницаемой для других компонентов гелийсодержащих смесей [2 – 7]. Однако непосредственное применение на практике легкосыпучих мелкодисперсных порошков в качестве сорбентов, в том числе микросфер, сопряжено с целым рядом трудностей и требует применения специальных фильтрующих элементов, обеспечивающих безопасные условия для персонала и надежную работу оборудования. С этой точки зрения значительно более технологичным является применение композитного сорбента в виде гранул, внутри которых микросфера находятся в фиксированном с помощью соответствующего связующего вещества состоянии. Таким образом, эффективность и работоспособность мембранны-сорбционной технологии выделения гелия из природного газа определяется постоянством сорбционных характеристик микросфер или, в конечном итоге, композитного сорбента в процессе его эксплуатации.

В настоящей работе исследуются сорбционные характеристики композитного сорбента, для которого в качестве связующего вещества использовалась гамма-модификация активированного оксида алюминия — псевдобрекомин, а в качестве наполнителя — алюмоциклические микросфера МС-ВП-А9. Активированный оксид алюминия является высокопористым материалом, имеющим полную площадь поверхности пор более $200 \text{ м}^2/\text{г}$, что позволяет эффективно использовать его также и в качестве осушителя, адсорбирующего пары воды [2, 8]. Этот материал получают из гидроксида алюминия путем его дегидроксилирования. Помимо гелиевой проницаемости, сорбционной емкости и т.д. не менее важной характеристикой композитного сорбента является постоянство его эксплуатационных и ресурсных характеристик при длительной работе в циклическом режиме. При этом предполагается, что в ходе элементарного цикла последовательно реализуются операции напуска рабочего газа в адсорбер с сорбентом до давления порядка 10 МПа, выдержки его там в течение времени, необходимого для сорбции гелия, и последующего сброса рабочего газа из адсорбера для разгрузки сорбента. Эксплуатация композитного гранулированного сорбента в условиях циклического нагружения давлением ставит на повестку дня вопросы его надежности и долговечности, то есть обеспечения сохранности его свойств во времени в установленных пределах значений всех параметров, в условиях применения и технического обслуживания [9, 10].

Цель представленной работы состоит в исследовании влияния циклического нагружения гранулированного композитного сорбента давлением в режиме последовательного напуска рабочего газа в адсорбер и сброса из него на целостность и сорбционные свойства сорбента для определения его ресурсных характеристик.

Материалы, экспериментальное оборудование и методика

Испытания гранулированного композитного сорбента на базе синтетических микросфер марки МС-ВП-А9 гр. 5 проводились для лабораторных образцов, описание которых приведено в работе [2], и образцов из полупромышленной партии, изготовленной в условиях реального производства (рис. 1). Гранулы композитного сорбента из полу-промышленной партии имели форму цилиндра диаметром ~ 2 мм и длиной в пределах 10 – 35 мм. Содержание микросфер в сорбенте составляло до 15 % по массе. Ранее, в работах, посвященных изучению гелиевой проницаемости полых микрочастиц и сорбента на их основе [2, 8, 11], было показано, что микросфера в свободном виде и в составе гранулированного сорбента обладают селективной газопроницаемостью, то есть являются проницаемыми для гелия и непроницаемыми для воздуха, метана и т.д.

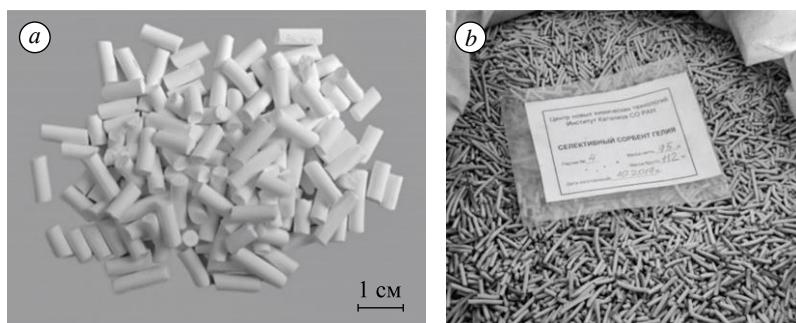


Рис. 1. Композитные сорбенты на базе микросфер МС-ВП-А9 5гр.: лабораторный образец (*a*) и образец из полупромышленной партии (*b*).

В результате засыпки из гранул исследуемого композитного сорбента образовалась среда с насыпной плотностью $\sim 0,42 - 0,47 \text{ г}/\text{см}^3$ и пористостью $\sim 34 \%$ [11].

Экспериментальные результаты и обсуждение

Проведенные ресурсные испытания можно разделить на два этапа. В ходе первого этапа исследования проводились на базе экспериментального стенда, изначально предназначенному для изучения сорбционных характеристик микросфер и сорбентов [2, 11], который был соответствующим образом доработан для автоматизации процессов напуска/сброса газа в адсорбер с целью имитации основных режимов работы сорбента в газоразделительной установке. Данный стенд с объемом адсорбера 560 мл рассчитан на максимальное рабочее давление до 1 Мпа, его схема приведена на рис. 2. Для работы системы напуска/сброса газа в адсорбере в автоматическом режиме стенд был оснащен электромагнитными клапанами ЭМК1 и ЭМК2, предназначенными для управления напуском и сбросом рабочего газа в адсорбере. Включение и выключение этих клапанов осуществлялось через релейный модуль по команде, подаваемой с компьютера с помощью программы управления, которая позволяла задавать последовательность и длительность времени состояния их открытия/закрытия, тем самым моделируя тот или иной процесс работы установки: напуск рабочего газа; удержание газа в адсорбере на время, пропорциональное продолжительности процессов сорбции/десорбции; сброс газа из адсорбера и его продувку. Так как в работе рассматривалось влияние нагрузки давлением на сорбент, без учета каких-либо физико-химических взаимодействий газа и материала сорбента, то в первом приближении в качестве рабочего газа как в ходе первого, так и второго этапов применялся сжатый воздух.

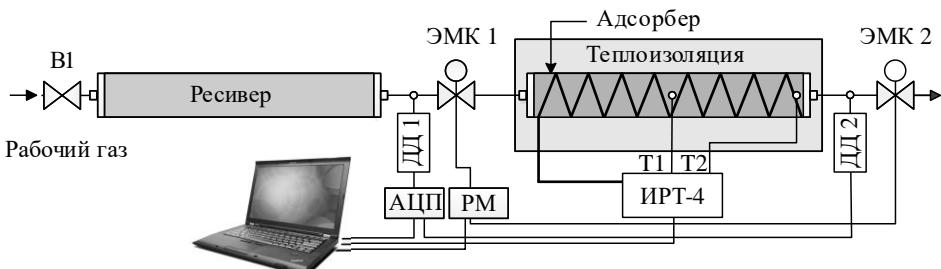
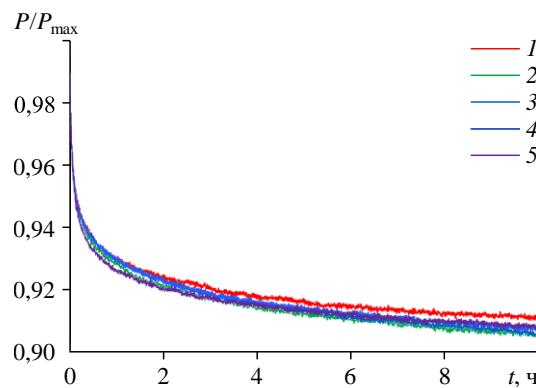


Рис. 2. Схема экспериментального стенда на первом этапе ресурсных испытаний сорбента.



*Рис. 3. Сорбционные кривые гелия для композитного сорбента в нормированном виде после различного количества циклов нагружения N .
 $N = 0$ (1), 2300 (2), 4300 (3), 5300 (4), 10500 (5).*

Затем сорбент проходил испытание заданным количеством циклов заполнения адсорбера воздухом до установленной величины давления и его последующего сброса до атмосферного значения. После испытания в адсорбере с сорбентом определялся свободный объем, изменение которого может являться косвенным признаком разрушения в нем части полых микрочастиц, и проводилось контрольное определение текущих сорбционных характеристик сорбента по отношению к гелию. Далее выполнялось следующее испытание сорбента заданным количеством циклических нагрузений давлением. Длительность одного цикла составляла 20 секунд, из которых время напуска газа в адсорбер занимало 3 с, время удержания — 8 с, сброс давления — 6 с, пауза между циклами — 2 с. Указанные времена были выбраны с учетом предварительных тестовых экспериментов и заведомо обеспечивали достижение рабочего давления в адсорбере при напуске газа и удалении рабочего газа из адсорбера при сбросе.

На первом этапе проводились испытания лабораторного образца избирательно проницаемого для гелия композитного сорбента на основе микросфер МС-ВП-А9 гр. 5 с суммарным количеством рабочих циклов нагружения более 10 000 при давлении 1 МПа (длительность одного цикла равнялась 20 секундам, что для 1000 циклов составляло около 5,5 часов). Через определенное количество циклов нагружения проводились контрольные эксперименты по определению сорбционных характеристик сорбента по отношению к гелию при температуре 90 °С. Как следует из графиков, приведенных на рис. 3, сорбционные характеристики сорбента в ходе испытаний практически не изменились. При этом величина свободного объема в адсорбере с сорбентом оставалась неизменной в пределах погрешностей измерений (см. табл. 1), а внешний осмотр образцов композитного сорбента не выявил никаких видимых признаков разрушения гранул [12].

Таким образом, в ходе первого этапа была разработана и протестирована система автоматизации, написана программа управления и отлажена методика проведения ресурсных испытаний композитного сорбента посредством циклического нагружения образца давлением. Кроме того, на основании результатов, полученных в ходе первого

Таблица 1
Влияние числа циклов нагружения на величину свободного объема адсорбера (низкое давление)

Количество циклов нагружения	0	1300	2300	3300	4300	5300	10500
Свободный объем, мл	463	463	469	468	465	466	465

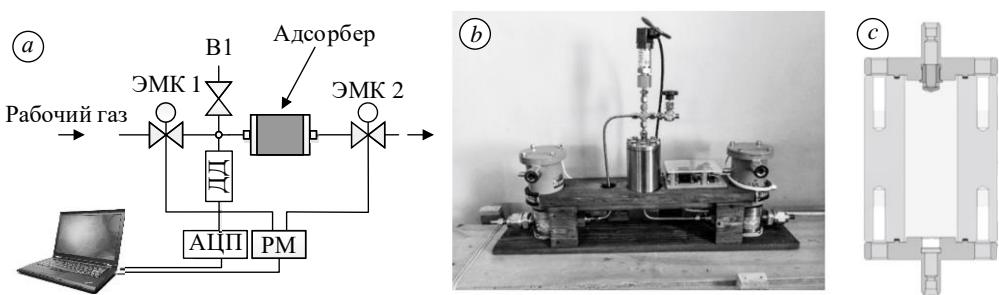


Рис. 4. Схема (а) и фотография (б) экспериментального стенда, вид адсорбера (с) для случая высоких рабочих давлений.

этапа, было установлено, что при данных условиях умеренного нагружения давлением (до 1 МПа) исследуемый композитный сорбент сохраняет свои сорбционные параметры и механическую целостность гранул.

Для проведения второго этапа исследований был спроектирован и изготовлен новый экспериментальный стенд, позволяющий моделировать режимы работы газоразделяльной установки (напуск, сброс, удержание рабочего газа в адсорбере и его продувку) при более высоких — до 16 МПа — рабочих давлениях [12]. Это соответствует предполагаемым реальным условиям эксплуатации сорбента при рабочих режимах на промышленных установках, работающих с использованием мембранны-сорбционной технологии выделения гелия из природного газа. Принципиальная схема стенда приведена на рис. 4а, а его фотография — на рис. 4б. Адсорбер с внутренним объемом 65 мл состоит из трех частей: корпус и два торцевых фланца (см. рис. 4с). На внутренней части входного фланца, установлен специальный штуцер, который перенаправляет входную струю газа в стороны при напуске в адсорбер во избежание ее прямого воздействия на сорбент. Кроме того, на входе и выходе адсорбера устанавливались фильтрующие элементы из пористой меди ЭФ-2 для предотвращения попадания частичек сорбента в трубопроводы. После засыпки сорбента внутрь адсорбера в нем остается некоторый зазор между сорбентом и входным фланцем (см. рис. 4б, 4с), в результате чего образуется свободная верхняя граница, которая может перемещаться в адсорбере при напуске и сбросе газа. Относительно ресурса сорбента это является наиболее тяжелым вариантом эксплуатации, так как при этом в результате трения гранул между собой может происходить его частичное разрушение и образование пыли, отрицательно влияющей на работу стенда.

Методика проведения ресурсных испытаний композитного сорбента на втором этапе была аналогичной первому этапу.

Характерные циклограммы изменения давления в адсорбере с композитным сорбентом, измеренные в самом начале циклического режима испытаний при нагружении до 10 МПа, представлены на рис. 5. Из рисунка видно, что напуск воздуха до рабочего уровня давления и его сброс до атмосферного значения происходит достаточно быстро, о чем свидетельствуют практически вертикальные фронты нарастания и падения давления на циклограмме.

Рис. 5. Пример циклограммы давления в адсорбере с сорбентом при циклическом нагружении до 10 Мпа.

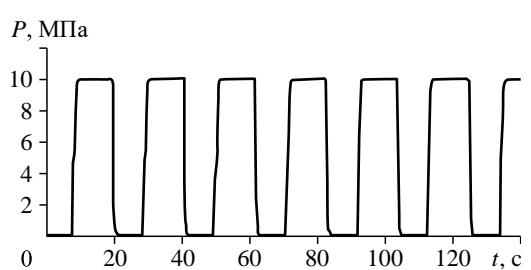


Таблица 2

Влияние числа циклов нагружения на величину свободного объема адсорбера (высокое давление)

Давление нагружения, МПа	0	1	2,5	5	7,5	10
Количество циклов нагружения	0	1000	500	250	500	1000
Свободный объем, мл	55,9	55,8	55,8	55,9	55,8	58,3

Как следует из табл. 2, величина свободного объема в адсорбере, измеренная после экспериментов при последовательном повышении давления 0,1, 2,5, 5 и 7,5 МПа, остается практически неизменной, что свидетельствует о сохранении целостности сорбента (здесь учтен свободный объем подводящих трасс).

Однако после 1000 циклов испытаний при давлении 10 МПа было обнаружено, что величина свободного объема несколько увеличилась, приблизительно на 4 %. Кроме того, как следует из рис. 6а, характер циклограмм тоже меняется с течением времени, что выражается в виде увеличения остаточного давления в адсорбере. Это видно из сравнения детальных графиков циклограммы на рис. 6б, 6с, соответствующих началу (относительно времени $t_1 = 50$ с, рис. 6б) и концу (относительно $t_2 = 5,5$ ч, рис. 6с) испытаний. Кроме того, следует особо отметить часть циклограммы в моменты времени 2,1, 3,25, 3,8 и 5,5 ч. На этих участках имеет место значительное увеличение остаточного давления газа в адсорбере при процессе сброса: от 0,7–0,9 МПа до максимального значения 8 МПа, когда фактически уже произошло нарушение работы установки. Как будет показано ниже, данное обстоятельство было вызвано большим количеством пылевого налета и частиц гранул композитного сорбента, наличие которых приводило к частичному перекрытию фильтрующего элемента выходного канала адсорбера, в результате чего давление рабочего газа не снижалось до атмосферного значения при сбросе газа из адсорбера. Если на рис. 6б остаточное давление после сброса воздуха возвращается к начальному значению, равному атмосферному, и форма фронта его падения имеет вертикальный вид, то на рис. 6с фронт падения давления при сбросе существенно

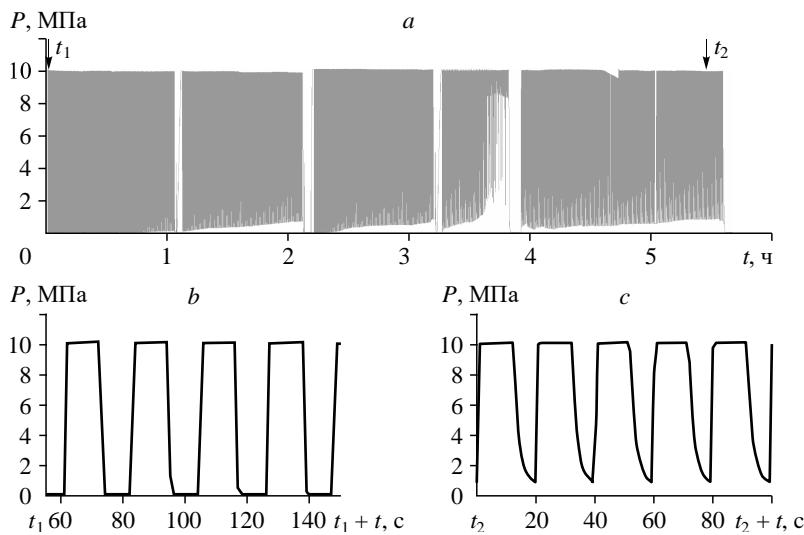


Рис. 6. Циклограмма давления в адсорбере с сорбентом при циклическом нагружении до 10 МПа (1000 циклов):
а — общий вид, б — в начале испытаний, с — в конце испытаний.

отличен от вертикального вида и остаточное давление при этом превышает атмосферное значение приблизительно на 0,9 МПа.

После проведения 400 циклов нагружения давлением до 10 МПа сорбент был извлечен из адсорбера для визуальной оценки его состояния. Внешний осмотр образцов композитного сорбента не выявил каких-либо заметных признаков разрушения гранул (рис. 7a), хотя при этом на гранулах и стенках адсорбера наблюдалось незначительное присутствие пылевого налета. После 1000 циклов нагружения давлением количество пылевого налета на сорбенте и стенках адсорбера существенно увеличилось и имело место разрушение некоторых гранул (рис. 7b). При этом на штуцере выходного фланца адсорбера было обнаружено значительное скопление пыли (см. рис. 7c), которое и являлось причиной изменения формы циклограмм при сбросе давления, препятствуя выходу рабочего газа из адсорбера.

В то же время, сорбционные кривые композитного сорбента по отношению к гелию при температуре ~ 20 °С, полученные после различного количества циклов нагружения давлением и приведенные на рис. 8 в нормированном по перепаду давления виде (используется выражение $P_{\text{норм}} = (P_{\text{текущее}} - P_{\text{равновесное}})/(P_{\text{начальное}} - P_{\text{равновесное}})$), не имеют каких-либо значимых изменений, что свидетельствует о сохранении сорбционных характеристик сорбентом.

По всей видимости, причиной появления пылевого налета и частичного разрушения сорбента является наличие высоконапорной струи газа, которая формируется после открытия ЭМК1 при напуске газа в адсорбер и интенсивно воздействует на сорбент. При относительно низких давлениях (до 5 МПа), влияние струи незначительно и пылевой налет почти не образуется. С увеличением давления до 7,5 МПа и выше взаимодействие струи с сорбентом усиливается, что приводит к увеличению образования количества пыли и частичному разрушению гранул сорбента и, следовательно, к нарушению работы стенда. Для устранения этого нежелательного явления были предприняты меры по уменьшению воздействия высоконапорной струи на сорбент. С этой целью между композитным гранулированным сорбентом и обоими фланцами были уложены два слоя металлической вынообразной стальной стружки в качестве демпфера, как показано на рис. 9.

Таким образом, происходит поджатие сорбента между входным и выходным фланцами адсорбера, которое препятствует относительному перемещению гранул при напуске и сбросе газа. При этом продолжительность одного цикла испытаний была увеличена до 25 с для обеспечения гарантированного сброса рабочего газа до атмосферного давления, время сброса давления было изменено с 6 до 10 с, пауза между циклами — с 2 до 3 с.



Рис. 7. Фотографии композитного сорбента после 400 (a) и 1000 (b, c) циклов нагружения.

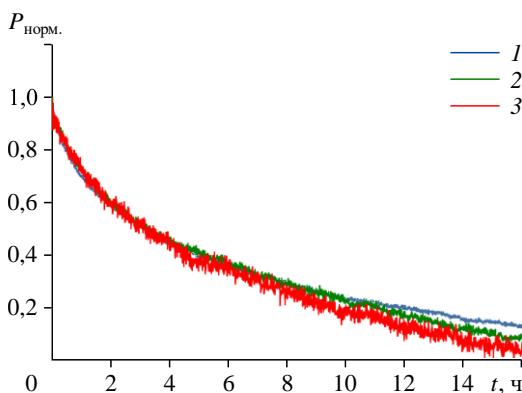


Рис. 8. Влияние числа циклов нагружения N на сорбционные кривые композитного сорбента по отношению к гелию.

1 — $N = 0$, 2 — $N = 500$, $P = 2,5$ МПа, 3 — $N = 250$, $P = 5$ МПа, 4 — $N = 1000$, $P = 10$ МПа.



Рис. 9. Фотография демпфирующего слоя из металлической стружки в адсорбере.

Как следует из рис. 10, в результате предпринятых мер характерный вид циклограмм изменился в лучшую сторону. Это выражается в форме вертикального характера фронтов нарастания и спада давления в адсорбере и неизменного вида остаточного давления как в начале (относительно $t_1 = 50$ с, рис. 10b), так и в конце (относительно $t_2 = 7$ час, рис. 10c) испытаний из 1000 циклов нагружения давлением до 10 МПа. Об этом также свидетельствуют фотографии фланцев адсорбера, демпферов из вынонообразной стальной стружки и композитного сорбента после 1000 циклов нагружения давлением до 10 МПа, представленные на рис. 11. На поверхностях фланцев и демпферов (рис. 11a) незаметно никаких признаков пылевого налета. На рис. 11b представлена фотография гранул композитного сорбента после проведения этих ресурсных испытаний, на которой также нет никаких следов налета пыли.

На рис. 12 сравниваются нормированные сорбционные кривые по отношению к гелию для одного и того же композитного сорбента, полученные после различного количества

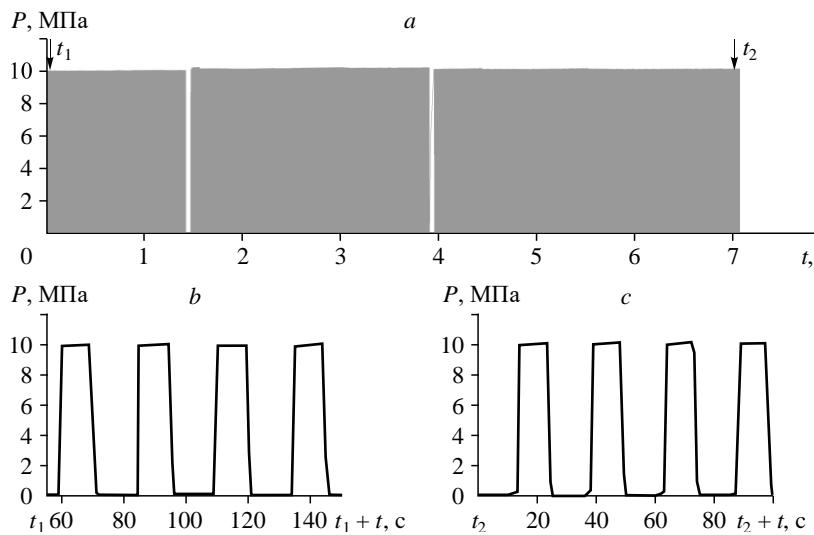


Рис. 10. Циклограмма изменения давления в адсорбере с сорбентом при наличии демпфера: а — общий вид, б — в начале испытаний, в — в конце испытаний.

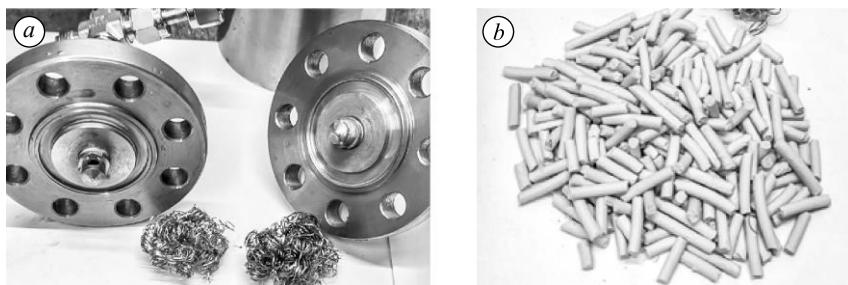


Рис. 11. Фотографии фланцев, демпферов (а) и композитного сорбента (б) после 1000 циклов нагружения давлением 10 МПа.

Рис. 12. Сорбционные кривые композитного сорбента по отношению к гелию после ресурсных испытаний с демпфером.

1 — $N = 0$, 2 — $N = 1000$, $P = 10$ МПа,
3 — $N = 1000$, $P = 10$ МПа
и при наличии демпфера.

циклов нагружения давлением 10 МПа как с демпфером, так и без него. Видно, что наличие демпферов из стальной стружки не ухудшает темпы сорбции, что свидетельствует о сохранении сорбционных характеристик сорбента.

О сохранении целостности сорбента также свидетельствуют данные о величине свободного объема адсорбера, измеренного до и после 1000 циклов испытаний при давлении 10 МПа, который остается практически неизменным (см. табл. 3, здесь учтен свободный объем подводящих трасс). Некоторое увеличение свободного объема в адсорбере, по сравнению с данными табл. 2, объясняется необходимостью размещения демпфирующих элементов из стальной стружки за счет уменьшения количества сорбента.

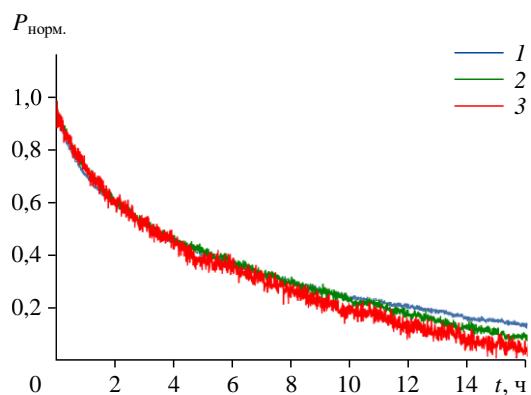


Таблица 3
Изменение свободного объема адсорбера в ходе ресурсных испытаний при наличии демпфера

Давление нагружения, МПа	—	10
Количество циклов нагружения	0	1000
Свободный объем, мл	59	58,6

Заключение

Спроектирован и изготовлен специальный экспериментальный стенд для проведения ресурсных испытаний сорбентов в диапазоне рабочих давлений до 16 МПа, который позволяет моделировать различные режимы работы газоразделительной установки (напуск, сброс, удержание рабочего газа в адсорбере и его продувку).

Для образцов композитного сорбента на базе микросфер МС-ВП-А9 гр. 5 из полу-промышленной партии проведены два различных ресурсных испытания по 1000 циклов нагружения давлением 10 МПа. В первом случае имела место засыпка сорбента со свободной границей. Было показано, что в результате многократного наполнения и сброса

газа из адсорбера происходит дополнительное взаимодействие гранул между собой и стенками адсорбера, приводящее к их частичному разрушению и образованию в адсорбере пылевого налета. Во втором варианте использовался демпфер из вынонообразной стальной стружки, с помощью которого осуществлялось поджатие сорбента между входным и выходным фланцами адсорбера, препятствовавшее относительному перемещению гранул при напуске и сбросе газа, а также дополнительно снижавшее воздействие струи газа на сорбент при наполнении адсорбера. По результатам испытаний при указанных условиях нагружения установлено, что наличие демпфера сохраняет неизменными сорбционные характеристики сорбента и предотвращает разрушение гранул композитного сорбента.

Список литературы

1. Патент 2508156 РФ, МПК⁵¹ B01D 53/02. Способ разделения многокомпонентной парогазовой смеси / Фомин В.М., Зиновьев В.Н., Казанин И.В., Лебига В.А., Пак А.Ю., Верещагин А.С., Фомина А.Ф., Аншиц А.Г., Булучевский Е.А., Лавренов А.В.; патентообладатель ИТПМ СО РАН. № 2012118350/05; заявл. 03.05.2012; опубл. 27.02.2014. 8 с.: ил.
2. 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 // Инж.-физ. журн. 2016. Т. 89, № 1. С. 24–36.
3. 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. 855–864.
4. Черных Я.Ю., Верещагин С.Н. Исследование гелиевой проницаемости узкой фракции ценосфер энергетических зол // Журн. Сибирского федерального ун-та. 2011. Т. 4, № 2. С. 135–147.
5. Трофимов А.Н., Плешков Л.В., Байков А.В., Стогова И.В. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Ч. 1. О размерах промышленных полых стеклянных микросфер // Пластические массы. 2020. № 11–12. С. 15–19.
6. Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых А.Е. Синтез мономерных функциональных полимерных микросфер для иммунодиагностических исследований // Успехи химии. 1996. Т. 65, № 2. С. 178–192.
7. Трофимов А.Н., Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А., Шалгунов С.И., Соколов В.И., Харламова К.И., Дергунова Е.Р. Получение и переработка полимерных композиционных материалов с полыми стеклянными сферами и разными типами дисперсных структур // Пластические массы. 2023. № 11–12. С. 8–12.
8. Зиновьев В.Н., Казанин И.В., Лебига В.А., Пак А.Ю., Верещагин А.С., Фомин В.М. О совместном выделении паров воды и геля из природного газа // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23, № 5. С. 771–777.
9. ГОСТ Р 27.102-2021. Надежность в технике: надежность объекта. Термины и определения. М.: Российский институт стандартов, 2021. 36 с.
10. Голосман Е.З., Ефремов В.Н. Промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода // Катализ в промышленности. 2012. № 5. С. 36–55.
11. Zinov'yev V.N., Kazanin I.V., Lebiga V.A., Pak A.Y., Vereshchagin A.S., Fomin V.M. Sorption and transport characteristics of composite sorbent // AIP Conf. Proceedings. AIP Publishing LLC. 2017. Vol. 1893. P. 020016-1–020016-9.
12. Kazanin I.V., Zinoviev V.N., Fomin V.M. Investigation of the effect of cyclical loading by pressure on the resource and sorption characteristics of the composite sorbent // AIP Conf. Proceedings. AIP Publishing, 2023. Vol. 2504. P. 030021-1–030021-6.

Статья поступила в редакцию 10 мая 2023 г.,
после доработки — 29 октября 2023 г.,
принята к публикации 21 ноября 2023 г.