

УДК 539.217.5

Экспериментальное определение коэффициента гелиевой проницаемости на примере полых микросферических мембран*

В.Н. Зиновьев, И.В. Казанин, В.А. Лебига, А.Ю. Пак, Н.Г. Цибульский, А.С. Верещагин, В.М. Фомин

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

E-mail: zinoviev@itam.nsc.ru, kazaniniv@gmail.com

Работа посвящена исследованию гелиевой проницаемости полых микросферических мембран на примере узкой фракции микросфер МС-В-1Л. В ходе исследований подготовлен экспериментальный стенд для получения сорбционных кривых для различных газов при заданных значениях давления и температуры. Отработана методика проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных с целью определения коэффициента гелиевой проницаемости исследуемого типа полых микросферических мембран. Для выделенной узкой фракции микросфер МС-В-1Л в диапазоне диаметров 35–50 мкм определены величины коэффициента гелиевой проницаемости материала стенок частиц в диапазоне температур от 20 до 110 °С, а также энергия активации процесса сорбции гелия данными микросферами.

Ключевые слова: гелий, микросферы, гелиевая проницаемость, разделение газов, природный газ, мембранно-сорбционный метод.

Введение

Задача разработки эффективных методов выделения гелия из природного газа в настоящее время является актуальной. Это обусловлено тем, что в составе природного газа некоторых месторождений Восточной Сибири присутствует достаточно высокая, порядка 0,2–0,7 % по объему, доля гелия. Последний относится к редким элементам и обладает уникальными свойствами: химической инертностью, малой способностью вступать в ядерные реакции, более высокой по сравнению с другими редкими газами теплопроводностью, более низкой электропроводностью, малой растворимостью в жидкостях, легкостью, низкой (близкой к абсолютному нулю) температурой кипения, нетоксичностью, отсутствием цвета и запаха, невоспламеняемостью в газообразном состоянии и рядом других ценных свойств. Все перечисленные выше свойства, а также то обстоятельство, что гелий относится к невозполняемым на Земле ресурсам, предопределяет необходимость его извлечения из природного газа до момента использования последнего в том или ином качестве (как химическое сырье, источник тепловой энергии и т.п.). В качестве возможной альтернативы криогенному способу извлечения гелия в Институте

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках интеграционного проекта СО РАН П.1.67 и проекта РФФИ совместно с субъектами Российской Федерации № 18-41-540012.

теоретической и прикладной механики СО РАН была предложена мембранно-сорбционная технология его выделения из природного газа, объединяющая в себе короткоцикловую адсорбцию и мембранное разделение [1]. Особенностью данной технологии в отличие от традиционного применения для этой цели плоских или волоконных мембран является использование в качестве мембранных элементов полых синтетических стеклянных микрочастиц, стенка которых обладает высокой селективной проницаемостью по отношению к гелию и при этом остается практически непроницаемой для метана и других компонентов природного газа [1–3].

Применение полых сферических микрочастиц в качестве мембран в установках для выделения гелия дает ряд преимуществ по сравнению с традиционными мембранами, а именно: обеспечиваются надежно контролируемые характеристики микрочастиц по форме, размеру и материалу, существенно увеличивается эффективная поверхность газоразделения и диапазон рабочих давлений установок. Немаловажным фактором является то, что такие мембраны обладают высокой механической прочностью, термостойкостью и химической инертностью.

Как уже было отмечено, ключевым элементом мембранно-сорбционной технологии является использование полых сферических микрочастиц, поэтому важным этапом работы представляется исследование и определение параметров гелиевой проницаемости подобных объектов. Однако в общем случае определение коэффициента гелиевой проницаемости материала представляется затруднительным, что связано с неопределенностью поверхности диффузии и толщины стенки микрочастиц. В работе [3] была предпринята попытка моделирования процесса сорбции гелия полыми стеклянными микросферами с помощью степенного закона фильтрации газа, которая показала, что наилучшее совпадение результатов теоретического моделирования гелиевой проницаемости с экспериментальными данными достигается при показателе степени больше единицы.

Простой метод оценки диффузионных свойств полых микрочастиц с целью определения их сорбционных характеристик был рассмотрен на примере гелиевой проницаемости ценосфер, получаемых из зол уноса, образующихся в результате сжигания угля [4]. Однако однозначного определения коэффициента гелиевой проницаемости для микрочастиц в этой работе добиться не удалось в силу неопределенности поверхности диффузии и толщины стенки ценосфер, поскольку контролировать эти параметры в исследуемом образце не представляется возможным. В итоге вместо этих параметров использовались средняя величина геометрической поверхности для сфер одинакового диаметра, определяемая на основании гранулометрического анализа распределения реальных сфер по диаметру, и некоторая расчетная эффективная толщина стенки, получаемая из равенства приблизительно оцениваемых плотностей ценосфер реального образца и модельных сфер равного диаметра.

Цель настоящей работы заключается в разработке метода определения коэффициента гелиевой проницаемости для синтетических стеклянных микросфер и его зависимости от температуры, а также оценки на основе этих данных энергии активации сорбции гелия микросферами.

Микросферы

Полые стеклянные микросферы, производимые в промышленности, представляют собой легкий сыпучий дисперсный материал белого цвета, состоящий из отдельных частиц, из физических свойств которых можно выделить сферическую форму, низкую плотность, термостабильность и химическую инертность. Отдельно следует отметить высокую гидростатическую прочность микросфер: они могут выдерживать давления до ста и более атмосфер. К мало исследованной области относится представляющая особый интерес тонкая структура внутреннего строения стенки микросфер, в то время как химический состав материала микросфер изучен довольно подробно. Различная избирательная

проницаемость материала стенки по отношению к определенным газам и наличие поло-го пространства внутри частицы позволяют использовать микросферы в процессах раз-деления смесей газов.

В представленной работе исследуются синтетические полые микросферы из натрий-борсиликатного стекла марки МС-В-1Л, произведенные в ОАО «НПО Стеклопластик». Исследование гранулометрического состава микросфер методом лазерной дифракции показало, что микросферы изучаемого типа представляют собой полидисперсный мате-риал, размер частиц которого варьируется в широком диапазоне по диаметру — от 5 до 240 мкм. При этом распределение по диаметру является мономодальным с максимумом в районе 50–60 мкм и степенью полидисперсности $\Pi = 0,66$ (Π — отношение среднечис-ленного диаметра частиц к среднеобъемному диаметру), показывающей, насколько рас-сматриваемая фракция отлична от монодисперсной, для которой степень полидисперс-ности $\Pi = 1$. По сведениям производителя, одной из отличительных особенностей синтетических микросфер является фиксированная толщина стенки для всех частиц партии, полученной из известного материала при заданных производственных условиях. Это делает микросферы синтетического типа наиболее подходящими для проведения мо-дельных экспериментов и исследований.

На рис. 1 представлено изображение микросфер МС-В-1Л, полученное с помощью электронного микроскопа. Частицы обладают практически идеальной сферической фор-мой и гладкой поверхностью (рис. 1а). На изображении видно, что некоторые частицы имеют поврежденную оболочку. Это дает возможность видеть скол стенок микросфер (рис. 1б). Толщина стенок составляет 1 мкм, что соответствует заявленной производителем величине (рис. 1с).

В ранее выполненных работах по данной теме не представлялось возможным опреде-ление коэффициента гелиевой проницаемости материала частиц в связи с неопределен-ностью поверхности диффузии и толщины стенки частиц. Вместо него авторами предла-галось определять удельную гелиевую проницаемость, на основании которой при неко-торых допущениях может быть оценен и коэффициент гелиевой проницаемости [1, 5]. В настоящей работе предлагается использовать узкую фракцию синтетических микро-сфер с контролируемыми геометрическими размерами, то есть близкую к монодисперс-ной. Для выделения узкой фракции из исходных микросфер типа МС-В-1Л применялся ситовый анализатор А30 производства ООО «Вибротехник». Этот прибор представляет

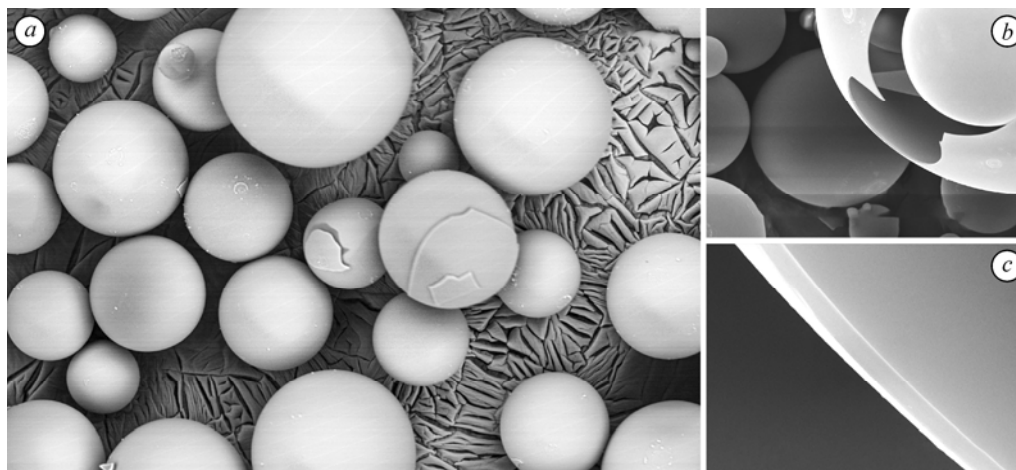


Рис. 1. Фотографии микросфер МС-В-1Л.

a — общая фотография микросфер при увеличении 500X, *b* — изображение частиц с поврежденной оболочкой, *c* — изображение скола стенки микросфер.

собой систему сит с ячейками различного размера, которые устанавливаются на столе с электрическим виброприводом. После просеивания микросфер через систему двух сит с размером ячеек 50 и 63 мкм была получена узкая фракция, имеющая мономодальное распределение по диаметру с максимумом около 45 мкм. Тот факт, что полученная узкая фракция содержит частицы размером меньше размера ячейки нижнего сита, может объясняться тем, что в процессе просеивания и взаимодействия друг с другом микросферы электризуются и притягиваются к друг другу, в результате чего микросферы малого размера остаются в выделяемой фракции. При этом оказалось, что значения среднечисленного, среднеповерхностного и среднеобъемного диаметров приблизительно одинаковы, о чем свидетельствует степень полидисперсности $\Pi = 0,95$, и практически совпадают с максимумом распределения. То обстоятельство, что в области 10 мкм от максимума распределения сосредоточено более 75 % микросфер (по диаметру, поверхности диффузии и объему поглощения), а также наличие у синтетических микросфер известной фиксированной толщины стенки делают возможным непосредственно и более корректно определять коэффициент гелиевой проницаемости материала стенки микросфер.

Экспериментальное оборудование

Для проведения экспериментов по изучению гелиевой проницаемости различных типов полых микрочастиц по отношению к гелию был подготовлен специальный экспериментальный стенд (рис. 2), оснащенный автоматизированной системой терморегулирования. Характеристики стенда позволяют проводить исследования с легкосыпучими типами сорбентов и получать кинетические кривые сорбции при давлениях до 10 атмосфер и температурах от 20 до 150 °С.

Основу стенда составляют емкости ресивера и адсорбера объемом $0,55 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ каждая, выполненные из нержавеющей стали. В ресивере проводится подготовка газовой смеси заданной концентрации. Давление в нем отслеживается датчиком давления ДД1. Ресивер через вентиль В2 соединен трассой с теплоизолированным адсорбером, заполняемым изучаемыми микросферами. Давление в адсорбере контролируется датчиком ДД2. Внутри адсорбера с торцов расположены фильтры, необходимые для предотвращения попадания исследуемых сыпучих сорбентов в подводящие трассы и запорно-измерительную аппаратуру. Для контроля температуры адсорбера на его внешней поверхности установлены две термопары: Т1 — в центральной части емкости и Т2 — у торцевого фланца. Нагрев адсорбера осуществляется с помощью омического ленточного нагревателя. Адсорбер с нагревателем и термопарами помещен в теплоизолированный контейнер, в котором в качестве теплоизолятора используется базальтовое волокно. Электрический нагреватель через управляющее реле подключен к лабораторному автотрансформатору, с помощью которого задается напряжение на нагревателе и, соответственно, интенсивность нагрева адсорбера. Термопары Т1 и Т2 и управляющее реле подключены

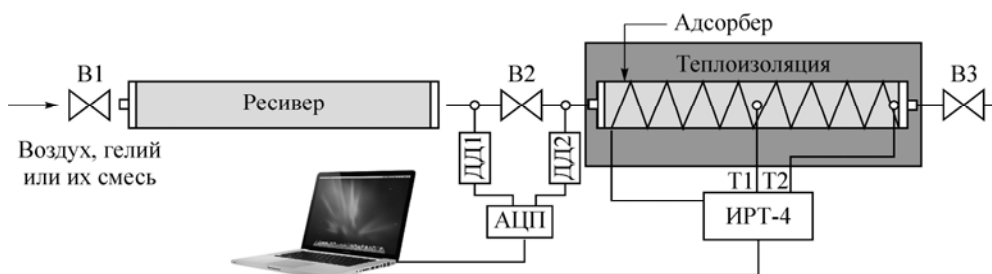
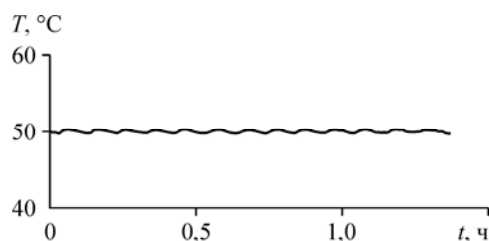


Рис. 2. Схема экспериментального стенда.

Рис. 3. Пример работы системы терморегулирования для поддержания заданной температуры в адсорбере.



к измерителю-регулятору температуры ИРТ-4, что позволяет поддерживать температуру в адсорбере, равную заданному значению.

Таким образом, нижний предел температуры исследуемого сорбента, возможный в проводимых экспериментах, близок к комнатной температуре — около 20 °C. Верхнее ограничение определяется температурой разрушения материала нетканых фильтров и составляет 150 °C.

Настройка системы терморегулирования позволяет обеспечивать требуемую точность поддержания температуры адсорбера. Как показано на рис. 3, отклонение температуры в рабочем режиме от заданного значения в течение длительного времени не превышало половины градуса, что позволяло рассматривать течение исследуемого процесса сорбции гелия микросферами при заданной постоянной температуре.

Испытание на герметичность

Первоначально на экспериментальном стенде была проведена проверка герметичности адсорбера и непроницаемости микросфер по отношению к воздуху, рассматриваемому в качестве рабочей среды. Эксперимент проводился при начальных давлениях в системе 0,75 и 0,8 МПа и температурах 20 и 50 °C соответственно. Из результатов эксперимента (см. рис. 4) следует, что давление, наблюдаемое в течение длительного промежутка времени, остается практически неизменным, а малые его колебания при температуре 50 °C вызваны особенностями работы системы терморегулирования. Это обстоятельство свидетельствует о том, что исследуемые микросферы являются практически непроницаемыми для воздуха и адсорбер обеспечивает достаточную герметичность.

Методика проведения эксперимента

Эксперименты по определению коэффициента гелиевой проницаемости микросфер проводились на экспериментальном стенде (рис. 2) по методике, которая детально описывалась в работе [2]. В ней предварительно вакуумировался адсорбер вместе с исследуемым сорбентом, нагретом до заданной температуры. После этого в ресивер напускался газ

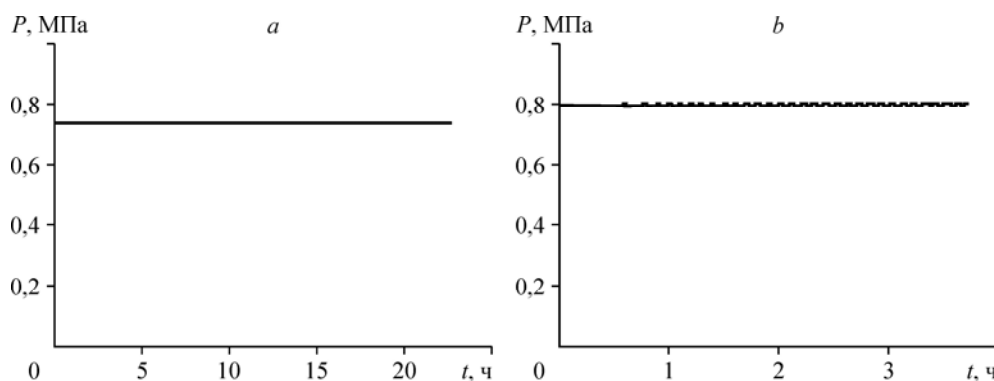


Рис. 4. Проверка на непроницаемость микросфер и герметичность адсорбера.
 $t = 20$ (a), 50 (b) °C.

до требуемого значения давления и открывался вентиль В2 до выравнивания давлений в ресивере и адсорбере. Затем вентиль перекрывался и в течение некоторого промежутка времени в адсорбере измерялось давление при ранее заданном значении температуры. По окончании эксперимента для удаления остаточного гелия из внутреннего объема микросфер адсорбер вакуумировался и в течение нескольких часов продувался слабым потоком воздуха при температуре адсорбера около 100 °С.

Методика расчета гелиевой проницаемости и коэффициента гелиевой проницаемости полых микросферических частиц

Расчет параметров, характеризующих газовую проницаемость микросфер, основан на измерении падения давления в зависимости от времени, которое происходит в результате диффузии газа внутрь частиц. Для количественного описания процесса проникновения газа внутрь микросфер использовалось базовое уравнение диффузии газов через мембрану [3–5]:

$$J = \frac{dn}{dt} = \frac{KS}{d}(P_{\text{out}} - P_{\text{in}}) = Q_{\text{sp}}m(P_{\text{out}} - P_{\text{in}}), \quad (1)$$

где J — диффузионный поток, моль/с; n — количество вещества, моль; t — время, с; K — коэффициент гелиевой проницаемости материала стенки, моль/(м·с·Па); S — поверхность диффузии, м²; d — толщина мембраны, м; P_{out} — давление газа с наружной стороны мембраны, Па; P_{in} — давление газа с внутренней стороны мембраны, Па; m — масса сорбента, г; Q_{sp} — удельная гелиевая проницаемость, моль/(с·г·Па).

Если в качестве мембран используются не плоские пластины с известными геометрическими размерами [5], а полые сферические частицы, то определение коэффициента газовой проницаемости материала стенки может представлять значительные затруднения. Это связано с неопределенностью в нахождении поверхности диффузии для микросфер различного диаметра и толщины стенки микросфер. По этой причине в экспериментах подобного рода обычно определяется значение удельной газовой проницаемости частиц. Поскольку в настоящих экспериментах благодаря выделению узкой фракции микросфер МС-В-1Л поверхность диффузии определена, а толщина стенки известна, то становится возможным непосредственное определение коэффициента гелиевой проницаемости материала микросфер.

Аналитическое решение уравнения (1) с начальными условиями $t = 0$, $P_{\text{out}} = P_0$, $P_{\text{in}} = 0$ может быть получено в виде

$$P_{\text{out}} = \frac{B}{A} + \left(P_0' - \frac{B}{A} \right) e^{-At}, \quad (2)$$

где P_0' — давление в адсорбере в начальный момент времени, A и B — параметры, связанные с удельной проницаемостью и внутренним объемом микросфер. Значения A , B и P_0' определялись из трехпараметрической нелинейной регрессии с последующим вычислением величины удельной гелиевой проницаемости Q_{sp} , записанной в следующем виде:

$$Q_{\text{sp}} = \left(A - \frac{B}{P_0'} \right) \frac{V_{\text{out}}}{mRT_0}, \quad (3)$$

$$V_{\text{in}} = \left(\frac{AP_0'}{B} - 1 \right) V_{\text{out}}, \quad (4)$$

$$K = Qd/S, \quad (5)$$

где V_{out} — свободный от микросфер объем адсорбера, м^3 ; V_{in} — суммарный внутренний объем микросфер, м^3 ; R — универсальная газовая постоянная; T_0 — температура газа.

Сравнение величины начального давления P_0' , полученного из аппроксимации данных давления, измеряемого в процессе сорбции, с начальным давлением P_0 в эксперименте во всех случаях давало близкие значения, что является дополнительным критерием корректности аппроксимации процесса сорбции.

Определение коэффициента гелиевой проницаемости

Для определения коэффициента гелиевой проницаемости микросфер были проведены эксперименты для температур в диапазоне от 20 до 110 °С. Продолжительность каждого эксперимента составляла около 100 часов. В результате был получен ряд сорбционных кривых изменения давления гелия в адсорбере в зависимости от времени при различных температурах (рис. 5). Из рисунка видно, что для всех кривых давление в адсорбере монотонно убывает с течением времени, что связано с поглощением гелия за счет его проникновения во внутренний объем микросфер. При этом темпы сорбции падают с течением времени в связи с уменьшением перепада парциальных давлений гелия снаружи и внутри микросфер. Вследствие этого давление стремится к некоторому равновесному значению, величина которого определяется соотношением между свободным объемом в адсорбере и суммарным внутренним объемом микросфер, а также начальным соотношением парциальных давлений гелия в этих объемах. С увеличением температуры происходит существенное увеличение темпов процессов сорбции, что находит свое отражение в уменьшении времени, требуемого для достижения равновесного соотношения парциальных давлений гелия в адсорбере и микросферах. Если при температуре 20 °С даже по истечении 100 часов давление еще было далеко от своего равновесного значения, то при температуре 110 °С для достижения равновесия потребовалось около 20 часов.

После проведения экспериментов для экспоненциальной аппроксимации кинетических кривых сорбции гелия микросферами, полученных при различной температуре адсорбера, применялось аналитическое решение уравнения диффузии (2). Полученные коэффициенты использовались в выражениях (3)–(5) для вычисления удельной гелиевой проницаемости и коэффициента гелиевой проницаемости материала стенки микросфер в зависимости от температуры. Значения параметров приведены в таблице.

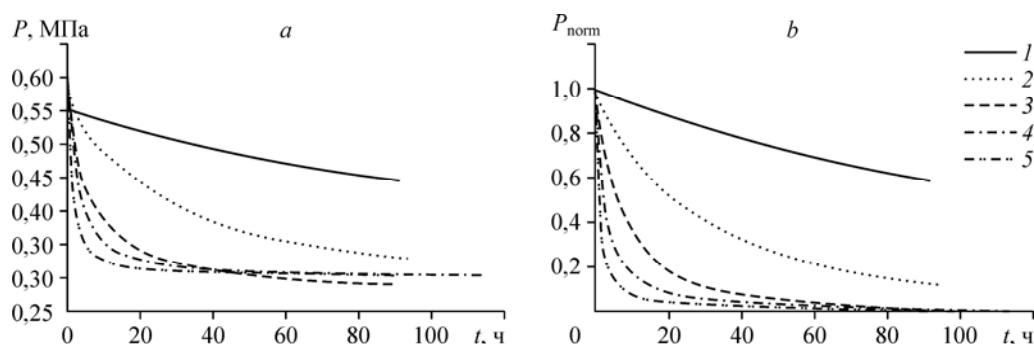


Рис. 5. Изменение давления в свободном объеме адсорбера при различных температурах в размерном (а) и нормированном (б) виде.
 $T = 20$ (1), 50 (2), 70 (3), 90 (4), 110 (5) °С.

Таблица
Удельная гелиевая проницаемость и коэффициент гелиевой проницаемости

$T, ^\circ\text{C}$	$Q_{sp}, \text{ моль}/(\text{Па}\cdot\text{с}\cdot\text{г})$	$K, \text{ моль}/(\text{м}\cdot\text{с}\cdot\text{Па})$
20	$1,5\cdot 10^{-15}$	$7,7\cdot 10^{-22}$
50	$5,9\cdot 10^{-15}$	$3,1\cdot 10^{-21}$
70	$1,7\cdot 10^{-14}$	$8,6\cdot 10^{-21}$
90	$4,2\cdot 10^{-14}$	$2,2\cdot 10^{-20}$
110	$1,0\cdot 10^{-13}$	$5,3\cdot 10^{-20}$

Следует отметить, что применение вышеизложенной методики расчета коэффициента гелиевой проницаемости для полых микросферических частиц позволило получить для узкой фракции микросфер хорошее совпадение аппроксимирующих экспоненциальных кривых с экспериментальными данными, как это показано на рис. 6 на примере двух температур адсорбера. При этом средняя относительная ошибка аппроксимаций, представленных на рисунке для температур адсорбера 20 и 50 °С, составила 0,1 и 0,5 % соответственно. Это обстоятельство демонстрирует эффективность предлагаемой методики, тогда как в работе [3], где проводилось исследование широкой фракции микросфер МС-В-1Л, имело место существенное расхождение между экспериментальными данными и результатами предложенной математической модели проникновения газа во внутренний объем микросфер.

Из таблицы видно, что повышение температуры адсорбера приводит к заметному росту как удельной гелиевой проницаемости, так и коэффициента гелиевой проницаемости микросфер. На рис. 7 на примере для коэффициента гелиевой проницаемости показано, что это увеличение хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью.

Таким образом, с помощью отработанной методики проведения экспериментов и обработки результатов измерений для узкой фракции микросфер МС-В-1Л получены сорбционные кривые в диапазоне температур 20 ÷ 110 °С и вычислены значения удельной гелиевой проницаемости и коэффициента гелиевой проницаемости материала частиц. Показано, что при увеличении температуры с 20 до 110 °С наблюдается рост темпов исследуемых процессов сорбции более чем в 50 раз.

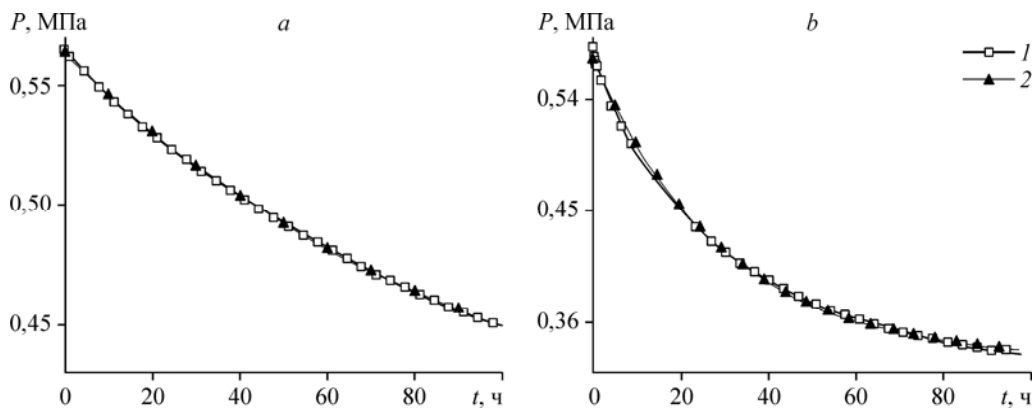


Рис. 6. Экспериментальные данные процесса сорбции гелия микросферами и их аппроксимация экспоненциальной зависимостью.
 $t = 20$ (a), 50 (b) °С; 1 — данные эксперимента, 2 — аппроксимация.

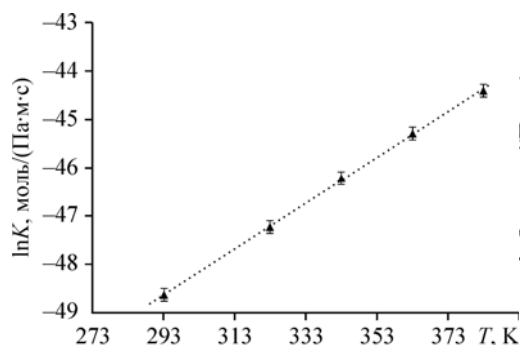


Рис. 7. Зависимость коэффициента гелиевой проницаемости от температуры.

Символы — микросферы МС-В-1Л.

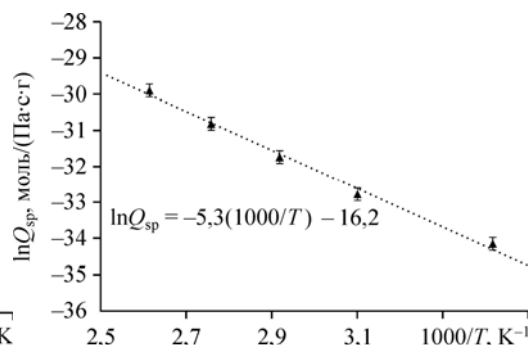


Рис. 8. Определение энергии активации E_a .

Символы — микросферы МС-В-1Л.

Полученные данные изменения удельной гелиевой проницаемости в зависимости от температуры могут быть использованы для определения величины важной характеристики процесса сорбции — энергии активации сорбции E_a микросферами. Как известно, удельная гелиевая проницаемость описывается выражением [5]

$$Q_{sp} = A_q e^{-E_a/(RT)}, \quad (6)$$

где T — абсолютная температура, A_q — предэкспоненциальный множитель, R — универсальная газовая постоянная.

Как следует из рис. 8, зависимость изменения величины $\ln Q_{sp}$ от обратной температуры имеет линейный вид, и из нее можно определить значение энергии активации E_a сорбции гелия данными микросферами на основании формулы (6) в виде произведения тангенса угла наклона аппроксимирующей прямой и универсальной газовой постоянной R . Как известно из монографии [5], энергия активации E_a процесса сорбции гелия для различных стекол лежит в пределах от 20 до 60 кДж/моль. Полученное в настоящей работе из экспериментальных результатов значение энергии активации составляет $E_a = 43,9 \pm 6,3$ кДж/моль, что удовлетворительно согласуется с указанными пределами.

Выводы

Разработана и апробирована методика оценки коэффициента гелиевой проницаемости и энергии активации для полых микросферических мембран. Впервые на примере узкой фракции микросфер типа МС-В-1Л на основании предложенной методики получены обоснованные значения коэффициента гелиевой проницаемости для полых микросферических мембран в интервале температур 20–110 °С. На примере исследуемого типа микросфер экспериментально показана возможность определения величины энергии активации сорбции гелия полыми сферическими частицами.

Список литературы

1. 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.

2. **Казанин И.В., Зиновьев В.Н., Лебига В.А., Пак А.Ю., Верещагин А.С., Фомин В.М.** О совместном выделении паров воды и гелия из природного газа // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23, № 5. С. 771–777.
3. **Верещагин А.С., Зиновьев В.Н., Пак А.Ю., Казанин И.В., Фомина А.Ф., Лебига В.А., Фомин В.М.** Оценка коэффициентов проницаемости стенок микросфер // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2010. Т. 5, № 2. С. 8–16.
4. **Черных Я.Ю., Верещагин С.Н.** Исследование гелиевой проницаемости узкой фракции цеолитов энергетических зол // Журн. Сибирского федерального ун-та. Химия. 2011. Т. 4, № 2. С. 135–147.
5. **Беррер Р.** Диффузия в твердых телах. М.: Гос. изд-во иностр. лит., 1948. 504 с.

Статья поступила в редакцию 6 июля 2018 г.