

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСИИ НОРМАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИУСА ПОЛОСТИ НА МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОГЛОЩЕНИЯ ГЕЛИЯ МИКРОСФЕРАМИ

В работе проведено теоретическое исследование процесса поглощения гелия полыми проницаемыми твердыми частицами (микросферами). На основе предположения неравномерного распределения радиуса полости частиц получена математическая модель процесса. Показано, что различие кривых сорбции не значительно для исследуемых диапазонов начальных данных в рамках нормального распределения радиусов полостей микросфер.

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

### Введение

Для обогащения и извлечения гелия из природного газа в промышленных масштабах могут быть использованы мембранные установки, в которых в качестве проницаемых для гелия элементов используются кварцевые или полимерные полые волокна. Наиболее подходящим материалом для извлечения гелия из природного газа может быть кварцевое стекло, которое является проницаемым для гелия и практически абсолютно непроницаемым для других компонент природного газа. Однако даже при повышенных температурах (до 400 °С) такие установки имеют малую производительность, а стеклянные волокна – хрупкий материал. Использование полимеров в качестве мембранных элементов не устраняет основной недостаток таких систем – малую производительность.

Имеется принципиальная возможность улучшить характеристики установок, если в качестве мембран использовать полые стеклянные микросферы, тем самым можно значительно увеличит площадь поверхности, через которую происходит процесс разделения компонент газовой смеси. Обычно, полые стеклянные микросферы, производимые в промышленности, представляют собой сыпучий порошок белого цвета, состоящий из отдельных полых частиц сферической

формы размером в пределах от 10 до 200 мкм с толщиной стенок от 1 до 30 мкм. Из свойств микросфер можно выделить низкую плотность, термостабильность, химическую инертность и высокую гидростатическую прочность.

В работе [1] были проведены попытки установить коэффициент проницаемости полых сферических частиц (микросфер) по отношению к гелию в предположении, что все частицы одинаковы по физическим и геометрическим свойствам. Было показано, что предложенная математическая модель не может хорошо описать эксперимент в рамках сделанных предположений.

Один из вопросов, возникающих в процессе математического моделирования, – влияние такого параметра, как неоднородность распределения частиц по размерам на кривую сорбции гелия. Целью данной работы является изучить влияние дисперсии нормального распределения радиуса полости частиц на вид кривой сорбции гелия микросферами.

### Математическая модель поглощения гелия микросферами с различным радиусом полости

Пронумеруем все микросферы в заданном объеме. Задача поглощения гелия  $i$ -й микросферой сводится к решению уравне-

ния (такой же закон использовался в работе [1])

$$\frac{dM_i(t)}{dt} = \frac{C_m S_i}{vd} (p_e(t) - p_i(t)), \quad (1)$$

здесь  $M_i(t)$  – масса гелия внутри  $i$ -й микросферы, как функция от времени  $t$ ;  $C_m$  – коэффициент проницаемости материала стенки микросферы, одинаковый для всех частиц объема;  $S_i$  – площадь поверхности  $i$ -й микросферы, через которую происходит массообмен;  $d$  – толщина стенки микросферы, одинаковая для всех частиц;  $p_e(t)$ ,  $p_i(t)$  – давление гелия снаружи и внутри  $i$ -й микросферы соответственно.

В уравнении (1) подразумевается закон проницаемости газа сквозь стенки микросфер, который является следствием таких явлений, как мгновенная диффузия или фильтрация гелия сквозь стенку частицы [2; 3].

Рассмотрим процесс проникновения гелия в частицы на примере закрытого сосуда объемом  $V$ , заполненного  $k$  микросферами с внутренней полостью радиусом  $r_i$  ( $i = 1, \dots, k$ ).

Справедливы следующие соотношения для давлений гелия вне частиц и внутри:

$$\begin{aligned} p_e(t) &= \frac{M_e(t)}{V_e} R_1 T, \\ p_i(t) &= \frac{M_i(t)}{V_i} R_1 T \end{aligned} \quad (2)$$

$(i = 1, \dots, k),$

где  $M_e(t)$  – масса гелия в свободном объеме, как функция от времени;  $V_e$  – свободный объем, не занятый частицами;  $k$  – количество микросфер в объеме  $V$ ;  $V_i$  – объем полости  $i$ -й микросферы;  $R_1$  – газовая постоянная для гелия;  $T$  – температура в системе.

Подставляя выражение (2) в (1) и используя очевидные соотношения объема и площади сферы для полости частицы

$$V_i = 4/3\pi r_i^3, \quad S_i = 4\pi r_i^2,$$

получим следующее дифференциальное уравнение, описывающее процесс поглощения гелия  $i$ -й частицей:

$$\begin{aligned} \frac{dM_i(t)}{dt} &= \\ &= \frac{3C_m R_1 T}{vd} \frac{1}{r_i} \left( \frac{4/3\pi r_i^3}{V_e} M_e(t) - M_i(t) \right) \end{aligned} \quad (3)$$

$(i = 1, \dots, k).$

Добавление к этому соотношению закона сохранения массы в сосуде замыкает математическую модель из  $k + 1$  уравнений

$$\sum_{i=1}^k M_i(t) + M_e(t) = M_0, \quad (4)$$

где  $M_0$  – общая масса гелия в сосуде.

Для упрощения дальнейших выкладок проведем обезразмеривание уравнений. Пусть  $M_e = M_0 M'_e$ ,  $M_i = M_0 M'_i$  ( $i = 1, \dots, k$ ),  $t = \tau t'$ . Тогда уравнения (3) и (4) будут иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{dM'_i(t')}{dt'} &= \\ &= \frac{r_0}{r_i} \left( \frac{4/3\pi r_i^3}{V_e} M'_e(t') - M'_i(t') \right) \end{aligned} \quad (5)$$

$(i = 1, \dots, k),$

$$\sum_{i=1}^k M'_i(t') + M'_e(t') = 1, \quad (6)$$

здесь  $\tau = \frac{vd r_0}{3C_m R_1 T}$  для некоторого  $r_0$ .

Уравнения (5) представляют обыкновенные дифференциальные уравнения на  $M'_i(t')$ , решение которых с учетом начальных условий  $M'_i(0) = 0$  ( $i = 1, \dots, k$ ), записываются в виде

$$\begin{aligned} M'_i(t') &= \\ &= \frac{4/3\pi r_0^3}{V_e} \left( \frac{r_i}{r_0} \right)^2 \int_0^{t'} M'_e(s) e^{r_0/r_i(s-t')} ds \end{aligned} \quad (7)$$

$(i = 1, \dots, k).$

Просуммировав все уравнения (7) по  $i$  и учитывая соотношение (6), получаем следующее выражение на  $M'_e(t')$ :

$$\begin{aligned} 1 - M'_e(t') &= \\ &= \frac{4/3\pi r_0^3}{V_e} \int_0^{t'} M'_e(s) S_k(s-t') ds, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$S_k(u) = \sum_{i=1}^k \left( \frac{r_i}{r_0} \right)^2 e^{-\frac{r_0}{r_i} u}. \quad (9)$$

### Основные уравнения с учетом нормального распределения

Предположим, что  $r_i$  распределены по нормальному закону со средним значением  $r_0$  и дисперсией  $\sigma$  такой, что количество частиц с радиусом полости  $r_i$  за пределами отрезка

$$r_1 \leq r_i \leq r_2 \quad (10)$$

пренебрежимо мало. В этом случае, используя закон больших чисел и закон для плотности нормального распределения [4], можно считать, что при  $k \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} \frac{S_k(u)}{k} &\rightarrow S(u) = \\ &= \frac{r_0}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{r_1/r_0}^{r_2/r_0} r'^2 e^{-\frac{u}{r_0^2} \frac{(r'-1)^2}{2\sigma^2}} dr'. \end{aligned} \quad (11)$$

В формуле (11) строго математически должно стоять интегрирование от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Однако, учитывая предположение (10), можно обосновать выбор дисперсии  $\sigma$  такой, что плотность нормального распределения вне этого отрезка не будет оказывать большого влияния на значение интеграла. В то же время из физических соображений радиус полости не может принимать отрицательные значения, поэтому такая запись имеет право на существование.

Количество микросфер  $k$  в заданном объеме можно оценить, исходя из суммарного объема полостей микросфер  $V_{in}$

$$V_{in} = \sum_{i=1}^k 4/3\pi r_i^3.$$

Используя закон больших чисел, также можно переписать последнюю формулу через плотность нормального распределения [4], откуда количество частиц  $k$  запишется в виде

$$k = \frac{V_{in}}{4/3\pi r_0^3 \left(1 + 3\frac{\sigma^2}{r_0^2}\right)}. \quad (12)$$

Таким образом уравнения (8), (9) с учетом (11), (12) принимают вид

$$\begin{aligned} 1 - M'_e(t') &= \\ &= \frac{1}{1 + 3\left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^2} \frac{V_{in}}{V_e} \int_0^{t'} M'_e(s) S(s - t') ds, \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$S(u) = \frac{r_0}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{r_1/r_0}^{r_2/r_0} r'^2 e^{-\frac{u}{r_0^2} \frac{(r'-1)^2}{2\sigma^2}} dr'. \quad (14)$$

Видно, что решение задачи поглощения гелия микросферами в рамках предположения (13), у которых радиус полости распределен по нормальному закону, определяется двумя безразмерными параметрами:

$\frac{V_{in}}{V_e}$ ,  $\frac{\sigma}{r_0}$  (границы интегрирования являются условными, как было отмечено выше).

Дальнейшее исследование предлагается провести численно на примере данных реального эксперимента.

### Численное моделирование исследования влияния дисперсии на процесс сорбции гелия микросферами

Рассматривается эксперимент, в котором заданы следующие значения параметров:  $r_1 = 4 \cdot 10^{-6}$  м,  $r_2 = 44 \cdot 10^{-6}$  м,  $r_0 = 24 \cdot 10^{-6}$  м,  $\sigma = 4 \cdot 10^{-7} \div 7 \cdot 10^{-6}$  м,  $V_e/V_{in} = 1,4$ .

Уравнения (13), (14) решались численно. На рисунке слева изображены плотность нормального распределения радиуса полости микросферы и зависимость падения давления гелия в колонке в процессе сорбции гелия для различных значений дисперсии  $\sigma$  распределения радиуса полости частиц. На рисунке справа видно, что отличие крайних кривых – не более 10%. Таким образом, характер падения не сильно зависит от дисперсии нормального распределения.

Одно из возможных объяснений, что на данном диапазоне дисперсий эффективная площадь сорбции гелия меняется слабо, несмотря на большое различие в кривых плотности (см. рисунок).

Общая площадь сорбции (в предположении тонкой стенки) может быть вычислена как сумма площадей всех полостей по формуле

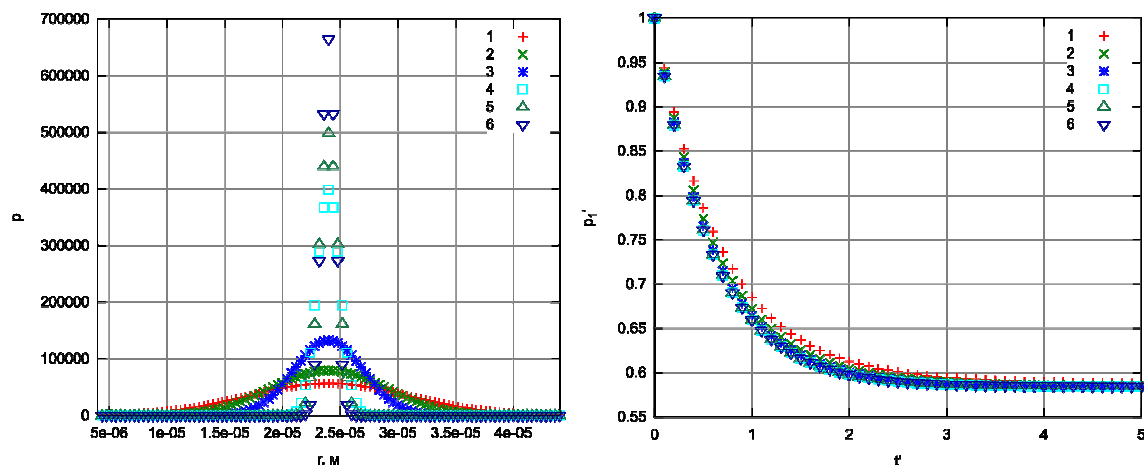
$$S_{in}^k = \sum_{i=1}^k 4\pi r_i^2.$$

Используя закон больших чисел и плотность нормального распределения [4], можно оценить эту величину при  $k \rightarrow \infty$

$$\frac{S_{in}^k}{k} \rightarrow S_{in}^{(1)} = 4\pi(\sigma^2 + r_0^2). \quad (15)$$

Отсюда эффективная площадь сорбции составляет (используются формулы (12) и (15))

$$S_{in} = kS_{in}^{(1)} = \frac{3V_{in}}{r_0} \left(1 - \frac{2}{3 + \left(\frac{r_0}{\sigma}\right)^2}\right). \quad (16)$$



Плотность нормального распределения радиуса полости микросферы (слева) и зависимость падения давления гелия в колонке в процессе сорбции гелия для различных значений дисперсии  $\sigma$  распределения радиуса полости частиц (справа)

Таким образом, в исследуемом диапазоне дисперсий  $\sigma = 4 \cdot 10^{-7} \div 7 \cdot 10^{-6}$  м и для заданного среднего радиуса полости  $r_0 = 24 \cdot 10^{-6}$  м эффективная площадь сорбции лежит в диапазоне

$$0,864 \cdot \frac{3V_{in}}{r_0} \leq S_{in} \leq 0,999 \cdot \frac{3V_{in}}{r_0},$$

что говорит об отличии примерно на 13 %.

### Заключение

В результате исследования получены уравнения сорбции гелия микросферами в предположении нормального распределения размеров полостей частиц. Показано, что дисперсия нормального распределения слабо влияет на характер кривой сорбции в рассматриваемом диапазоне дисперсий.

### Список литературы

1. Верещагин А. С., Зиновьев В. Н., Пак А. Ю. и др. Оценка коэффициента проницаемости стенок микросфер // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2010. Т. 5, вып. 2. С. 6–15.
2. Barrer R. M. Diffusion in and through Solids. Cambridge: Univ. Press, 1951.
3. Сулейманов Б. А. Особенности фильтрации гетерогенных систем. М.; Ижевск, 2006. 356 с.
4. Чернова Н. И. Теория вероятностей: Учеб. пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2007. 160 с.

Материал поступил в редколлегию 27.10.2010

A. S. Vereshchagin

### INFLUENCE OF ALTERATION OF VARIANCE OF NORMAL DISTRIBUTION OF MICROSPHERE CAVITY RADIUS ON THE PROCESS OF HELIUM SORPTION BY MICROSPHERES

Theoretical investigation of the process of helium sorption by hollow permeable solid particles (microspheres) is done. Mathematical model of the process is derived under the assumption of uneven distribution of radius of microsphere cavity. It's shown that the rate of sorption changes insignificantly for investigated ranges of initial data within normal distribution of microsphere cavity radius.

*Keywords:* helium, permeability, microsphere, mathematical model, normal distribution.