

УДК 66.011

УЧЕТ СОПРОТИВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ТЕЧЕНИИ ПАРОГЕЛИЕВОЙ СМЕСИ ЧЕРЕЗ СЛОЙ ПОРИСТОГО КОМПОЗИТНОГО СОРБЕНТА, СОЗДАННОГО НА ОСНОВЕ МИКРОСФЕР

А. С. Верещагин

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
630090 Новосибирск, Россия
Новосибирский государственный технический университет,
630073 Новосибирск, Россия
E-mail: vereshchag@itam.nsc.ru

В рамках механики многофазных сред получена математическая модель динамики смеси газов, включая гелий и пары воды, в слое покоящегося композитного сорбента, созданного на основе микросфер и пористой матрицы поглотителя влаги из оксида алюминия. Приведен вывод закона сохранения импульса с учетом силы сопротивления слою, описываемой соотношениями фильтрации Форхгеймера, и закона сохранения энергии в рамках однотемпературной нетеплопроводной модели.

Ключевые слова: композитный сорбент, гелий, пары воды, микросферы, мембранно-сорбционный метод.

DOI: 10.15372/PMTF20210208

Введение. Мембранно-сорбционный метод, основанный на селективной проницаемости стенок полых стеклянных микросфер, является перспективным методом выделения гелия из газовой смеси (природного газа). Для реализации этого метода можно использовать подход на основе короткоциклового безнагревной адсорбции (КЦА). При этом в качестве адсорбента может быть использован бифункциональный композитный сорбент на основе микросфер, способный одновременно осушать смесь и извлекать из нее гелий [1]. Для описания процесса одновременного извлечения гелия и паров воды из газовой смеси необходимо создать математическую модель течения газовой смеси метана, гелия и паров воды через покоящийся слой цилиндрических пористых частиц адсорбента с учетом протекания газовой смеси сквозь саму частицу. Движущими силами такого разделения является адсорбция паров воды связующим $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и удержание гелия микросферами, равномерно распределенными внутри адсорбента. Для описания можно использовать модель двойной фильтрации [2, 3]: через слой частиц адсорбента и сквозь саму частицу. В работах [4, 5] найдены коэффициенты фильтрации для обеих сред. Однако характер-

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 20-41-540002 и в рамках государственного задания (номер госрегистрации 121030900260-6).

ные диаметры каналов внутри цилиндрической частицы адсорбента настолько малы, что для описания транспортировки газа по системе каналов внутри адсорбента целесообразнее использовать модель кнудсеновской диффузии. В некоторых приложениях, особенно в случае течений через адсорберы большой протяженности, необходимо учитывать падение давления, обусловленное взаимодействием газового потока и твердых частиц адсорбента. Для отделения адсорбента от сорбировавшихся паров воды необходимо повышать температуру. Из сказанного выше следует, что полученную в [6] модель необходимо дополнить законами сохранения импульса и энергии.

Настоящая работа является продолжением работы [6], в которой рассматривается массообмен между фазами при течении смеси газов метана, гелия и паров воды через слой пористого композитного сорбента, созданного на основе микросфер [1], в изотермическом приближении. Уравнения законов сохранения выводятся аналогично тому, как это сделано в работе [6], в которой используется осреднение по объему. В настоящей работе получены соотношения, описывающие изменения скорости течения и температуры, в рамках односкоростной, однотемпературной модели, которая позволяет учитывать нестационарность, сопротивление слоя, изменения температуры. Далее все условия, налагаемые на систему [6], считаются выполненными, кроме условий для температуры и скорости, которые будут полагаться зависящими от времени и координаты. Также учитывается, что коэффициенты диффузии, проницаемости микросфер, вязкости газов зависят от температуры.

Для вывода соответствующих законов сохранения используется метод осреднения по объему, требующий записи балансных соотношений для макрообъемов в окрестности каждой точки исследуемой области. Следуя [6, 7], определяется “достаточно большой” макрообъем ω в окрестности произвольно выбранной точки ξ внутри адсорбера (рис. 1), который разделяется на свободный объем адсорбера ω_1 и объем цилиндрических гранул ω'_2 с межфазной поверхностью s_{12} . Свободный объем адсорбера представляет собой множество всех точек адсорбера, не занятых цилиндрическими частицами адсорбента. В объеме ω_1 рассматривается смесь, состоящая из трех газов: гелия, метана (или воздуха) и паров воды, способных через межфазную границу s_{12} проникать в объем ω_2 и обратно. Макрообъем ω

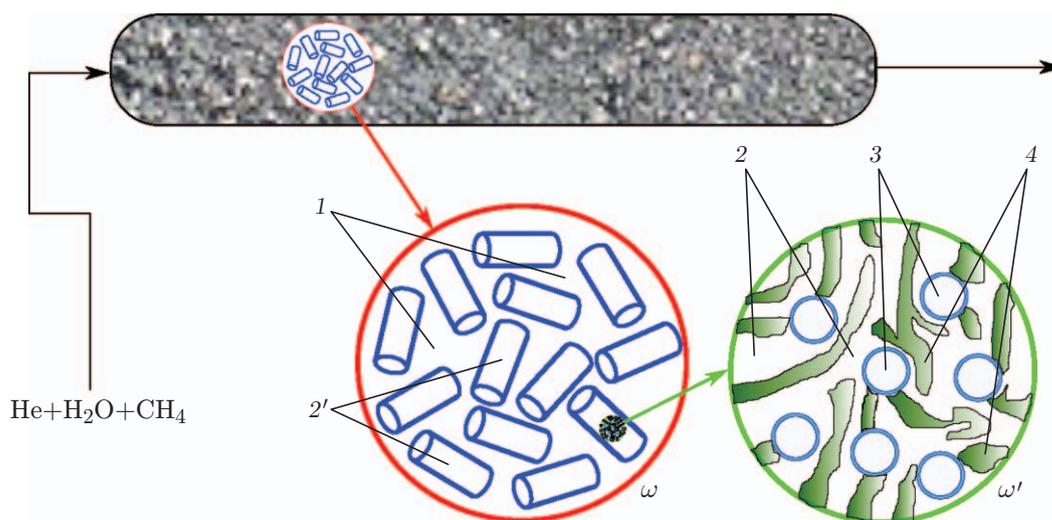


Рис. 1. Структурные уровни модели для описания движения смеси газов через адсорбер с композитным сорбентом:

1 — свободный объем адсорбера, 2 — свободное пространство внутри гранулы, 2' — объем, занятый цилиндрическими гранулами, 3 — объем, занятый микросферами в грануле, 4 — объем, занятый пористой матрицей в грануле

полагается, с одной стороны, достаточно малым, поэтому можно пренебречь изменением параметров среды внутри него, с другой — достаточно большим и содержащим большое количество частиц сорбента. Массообмен через межфазную поверхность s_{12} описывается произведением количества газа, диффундировавшего в одну выделенную частицу сорбента, и их плотности в макрообъеме. Таким образом, возникает задача описания потока газа через поверхность, определяемого диффузией газа внутри цилиндрической пористой частицы с микросферами с учетом поглощения гелия этими микросферами и адсорбции паров воды. Распространение газа внутри пористой цилиндрической частицы адсорбента моделируется с помощью осредненных уравнений диффузии, в которых в качестве макрообъема используется объем ω' , состоящий из трех объемов: транспортного объема ω_2 (поровое пространство внутри адсорбента, по которому распространяется смесь газов путем диффузии), объема, занимаемого микросферами, ω_3 , объема, занимаемого пористой матрицей, ω_4 . Также можно выделить межфазные поверхности: s_{23} , через которую гелий проникает в микросферы, и s_{24} , на которой адсорбируются пары воды. Объемные концентрации фаз в адсорбере обозначаются m , а внутри адсорбента — l . Параметр среды, относящийся к выбранной фазе, обозначается соответствующим нижним индексом 1–4; второй индекс, при его наличии, соответствует газовому компоненту (1 — гелий, 2 — пары воды, 3 — метан (или воздух)). При выводе законов полагается, что параметры среды, определенные в соответствующих областях, зависят от переменной \mathbf{x} , после их осреднения новые величины являются функциями переменной $\boldsymbol{\xi}$ и определены во всей исследуемой области.

1. Закон сохранения импульса. Для определения скорости течения газовой смеси через слой цилиндрических гранул из композитного сорбента необходимо решить задачу о сопротивлении течению. Рассчитать все трехмерные комбинации расположения цилиндрических частиц в пространстве с учетом поглощения ими газа не представляется возможным, поэтому предлагается использовать модель фильтрации Форхгеймера [8]

$$\nabla p = -\frac{\mu}{k} \mathbf{w} - \beta \frac{\rho}{\sqrt{k}} |\mathbf{w}| \mathbf{w} \quad (1)$$

с учетом нестационарности и конвективного переноса, обусловленных характером рассматриваемого течения. В (1) p — давление; μ — вязкость; k , β — первый и второй коэффициенты проницаемости; ρ — плотность; \mathbf{w} — скорость фильтрации, которая связана со скоростью течения выражением

$$\mathbf{w} = (S_{\text{пр}}/S) \mathbf{v} = \alpha_{\text{пр}} \mathbf{v}, \quad (2)$$

S — площадь выбранного элементарного сечения в газе; $S_{\text{пр}}$ — площадь просвета внутри площади S ; $\alpha_{\text{пр}}$ — размер просвета, полагаемый постоянным; \mathbf{v} — скорость течения среды. Оценка коэффициентов фильтрации в законе Форхгеймера для композитного сорбента получена в работе [5].

Осредненный по объему закон сохранения импульса для газовой фазы вне сорбента имеет вид [9]

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_1 \mathbf{v}_1 \rangle^1 + \text{div}_{\boldsymbol{\xi}} \langle \rho_1 \mathbf{v}_1 \otimes \mathbf{v}_1 - \sigma \rangle^1 = -\frac{s_{12}}{\omega} \langle (\rho_1 \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n}) \mathbf{v}_1 \rangle_{s_{12}} + \frac{s_{12}}{\omega} \langle \mathbf{n} \cdot \sigma \rangle_{s_{12}}, \quad (3)$$

где ρ_1 — плотность смеси; \mathbf{v}_1 — скорость течения смеси; σ — тензор напряжения в газовой смеси; ω — объем осреднения; s_{12} — площадь межфазной поверхности между газовой смесью и сорбентом; \mathbf{n} — внешняя единичная нормаль к межфазной границе s_{12} ;

$$\langle \varphi(t, \mathbf{x}) \rangle_1(t, \boldsymbol{\xi}) = \frac{1}{\omega_1(\boldsymbol{\xi})} \int_{\omega_1(\boldsymbol{\xi})} \varphi(t, \mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad \langle \varphi(t, \mathbf{x}) \rangle^1(t, \boldsymbol{\xi}) = \frac{1}{\omega} \int_{\omega_1(\boldsymbol{\xi})} \varphi(t, \mathbf{x}) d\mathbf{x}; \quad (4)$$

$$\langle \varphi(t, \mathbf{x}) \rangle_{s_{12}}(t, \boldsymbol{\xi}) = \frac{1}{s_{12}(\boldsymbol{\xi})} \int_{s_{12}(\boldsymbol{\xi})} \varphi(t, \mathbf{x}) ds, \quad (5)$$

φ — скалярная, векторная или тензорная величина, определенная в исследуемой области ω_1 и на межфазной поверхности между первой и второй фазами s_{12} . Первый интеграл в (4) соответствует среднему значению параметра φ внутри объема ω_1 , второй — “размазанному значению” по всему объему ω , а интеграл в (5) — среднему значению на межфазной границе s_{12} . Как и в работе [7], угловые скобки обозначают оператор осреднения величины φ по пространству. Верхний индекс у оператора обозначает осреднение по всей окрестности точки $\boldsymbol{\xi}$ (в данном случае по объему ω), а нижний только по той части объема, которую занимает рассматриваемая фаза (в данном случае по объему ω). Эти два интеграла можно сравнить с насыпной и истинной плотностью сыпучей среды. Порядок индекса (верхнего или нижнего) обозначает номер фазы. В случае когда в качестве нижнего индекса используется обозначение поверхности (например, s_{12}), имеется в виду осреднение по указанной поверхности.

Пренебрегая малыми пульсациями параметров среды внутри объема ω , члены в левой части (3) можно оценить следующим образом [9]:

$$\langle \rho_1 \mathbf{v}_1 \rangle^1 \approx \langle \rho_1 \rangle^1 \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1, \quad \langle \rho_1 \mathbf{v}_1 \otimes \mathbf{v}_1 \rangle^1 \approx \langle \rho_1 \rangle^1 \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 \otimes \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1. \quad (6)$$

Для смеси идеальных газов гелия, паров воды и третьего газа (метана, воздуха) выражение для тензора напряжений имеет вид

$$\sigma = -p_1 I = -(p_{11} + p_{12} + p_{13}) I; \quad (7)$$

$$p_{1i} = \rho_{1i} R_i T \quad (i = 1, 2, 3), \quad (8)$$

где p_1, p_{1i}, ρ_{1i} — полное, парциальное давление и плотность гелия, паров воды и третьего газа в газовой фазе; R_i — газовые постоянные для гелия, паров воды, третьего газа ($i = 1, 2, 3$); I — единичный тензор.

Дивергенцию тензора напряжения в (3) можно записать следующим образом:

$$\operatorname{div}_{\boldsymbol{\xi}} \langle \sigma \rangle^1 = -\nabla_{\boldsymbol{\xi}} \langle p_1 \rangle^1. \quad (9)$$

Слагаемое $s_{12}/\omega \langle \mathbf{n} \cdot \sigma \rangle_{s_{12}}$ представляет собой суммарную силу \mathbf{f}_1 , действующую на частицы композитного сорбента и обусловленную трением газа о его поверхность внутри ω . Эта сила в законе Форхгеймера описывается линейным и квадратичным членами в формуле (1) и уравнивает градиент давления. Поскольку в уравнение (3) согласно (9) входит градиент осредненного давления по ω , необходимо правую часть умножить на объемную концентрацию свободного пространства в адсорбере $m_1 = \omega_1/\omega$. Таким образом, получаем

$$\mathbf{f}_1 = \frac{s_{12}}{\omega} \langle \mathbf{n} \cdot \sigma \rangle_{s_{12}} \approx -\frac{\mu}{k} \alpha_{\text{пр}} m_1 \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 - \beta \alpha_{\text{пр}}^2 \frac{\langle \rho_1 \rangle^1}{\sqrt{k}} |\langle \mathbf{v}_1 \rangle_1| \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1. \quad (10)$$

Первое слагаемое в правой части (3), представляющее собой импульс газовой фазы в объеме ω , приобретенный или потерянный вследствие диффузии газов метана, гелия и паров воды из (внутри) частиц композитного сорбента, может быть аппроксимировано следующим образом:

$$-\frac{s_{12}}{\omega} \langle (\rho_1 \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n}) \mathbf{v}_1 \rangle_{s_{12}} \approx K_1 \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 \quad (11)$$

(K_1 — суммарный массовый поток газов в (из) частицы сорбента).

В итоге закон сохранения импульса для газовой фазы принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_1 \rangle^1 \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 + \operatorname{div}_{\boldsymbol{\xi}} \langle \rho_1 \rangle^1 \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 \otimes \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 = -\nabla_{\boldsymbol{\xi}} \langle p_1 \rangle^1 + \mathbf{f}_1 + K_1 \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1. \quad (12)$$

Исключая из (12) законы сохранения массы, полученные в [6], находим

$$\langle \rho_1 \rangle^1 \left(\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 + \langle \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 \cdot \nabla_{\boldsymbol{\xi}} \rangle \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 \right) = -\nabla_{\boldsymbol{\xi}} \langle p_1 \rangle^1 + \mathbf{f}_1. \quad (13)$$

2. Закон сохранения энергии. Закон сохранения энергии позволяет оценить изменение температуры системы и ее влияние на происходящие процессы. Один из процессов, в результате которого в системе выделяется дополнительная энергия, связан с процессом адсорбции и десорбции паров воды на сорбенте. Исследованию тепловых эффектов при адсорбции паров воды активным оксидом алюминия посвящено большое количество работ (см., например, [10–15]). Однако оценка влияния теплового эффекта при адсорбции паров воды для композитного сорбента показывает, что в режиме постоянной фильтрации и конвективного уноса энергии изменение температуры незначительно: в статическом режиме температура одной гранулы увеличивается на 1 °С при осушке смеси, содержащей столько же воды, сколько ее содержится в воздухе при температуре 35 °С и влажности 100 %. В дальнейшем тепловой эффект адсорбции не учитывается.

Рассматривается однотемпературная модель, предполагающая, что температуры газовой и твердой фаз совпадают и изменяются лишь за счет ускорения (замедления) течения газов или их сжатия (расширения). Эффектами теплопроводности также пренебрегается.

Осредненный закон сохранения энергии для газовой фазы в объеме ω_1 без учета теплопроводности имеет вид [9]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^3 \langle \rho_{1i} E_{1i} \rangle^1 + \operatorname{div}_{\boldsymbol{\xi}} \left\langle \sum_{i=1}^3 \rho_{1i} E_{1i} \mathbf{v}_1 - \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}_1 \right\rangle^1 &= \\ &= \frac{s_{12}}{\omega} \left\langle \sum_{i=1}^3 \rho_{1i} E_{1i} \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n} \right\rangle_{s_{12}} - \frac{s_{12}}{\omega} \langle (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n} \rangle_{s_{12}}, \quad (14) \\ E_{1i} &= C_V^i T + \mathbf{v}_1^2 / 2 \quad (i = 1, 2, 3), \end{aligned}$$

где E_{1i} — полная энергия гелия, паров воды и третьего газа; C_V^i — удельная теплопроводность при постоянном объеме гелия, паров воды и третьего газа; T — температура.

По сути, осредненные уравнения законов сохранения энергии для остальных фаз имеют такой же вид. Для построения уравнения, описывающего смесь в целом, необходимо сложить уравнения энергии, соответствующие всем фазам, при этом необходимо учесть мощность силы \mathbf{f}_1 взаимодействия газа и покоящихся гранул, совершающей работу по перемещению газа со скоростью \mathbf{v}_1 .

Выражение $\frac{s_{12}}{\omega} \left\langle \sum_{i=1}^3 \rho_{1i} E_{1i} \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n} \right\rangle_{s_{12}}$ определяет потерю полной энергии газовой фазы

вследствие массового потока газа внутрь частицы. Поскольку рассматривается однотемпературная модель, внутренние энергии газа в частицах адсорбента и в газовой фазе внутри объема ω одинаковы и при сложении сокращаются. Будем полагать, что газ, попадающий из газовой фазы в частицу и наоборот, покоится на границе фаз и ускоряется вследствие взаимодействия с соседними частицами (в газовой фазе) и кнудсеновской диффузии (внутри гранулы адсорбента). Таким образом, поток кинетической энергии равен нулю.

Мощность силы \mathbf{f}_1 взаимодействия газа и гранул, равная

$$-\frac{s_{12}}{\omega} \langle (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n} \rangle_{s_{12}},$$

является средней по объему мощностью силы реакции опоры. Эта сила направлена противоположно потоку и вынуждает гранулы покоиться. Такой же вывод сделан в работе [16] на основе инвариантности модели многофазных сред относительно преобразования Галилея.

С учетом сделанных предположений суммарное осредненное уравнение закона сохранения энергии имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{i=1}^3 \langle \rho_{1i} E_{1i} \rangle + U_p \right) + \operatorname{div}_{\boldsymbol{\xi}} \left\langle \sum_{i=1}^3 \rho_{1i} E_{1i} \mathbf{v}_1 - \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}_1 \right\rangle^1 = -\frac{s_{12}}{\omega} \langle (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n} \rangle_{s_{12}}, \quad (15)$$

$$U_p = U_{22} + U_{231} + U_{42} + U_{232} + U_{24}, \quad \rho_1 = \sum_{i=1}^3 \rho_{1i},$$

где U_p — суммарная полная энергия газовых фаз, содержащихся внутри цилиндрических частиц в объеме ω , отнесенная к этому объему; U_{22} , U_{231} , U_{42} , U_{232} , U_{24} — внутренние энергии газовой фазы, гелия внутри микросфер, адсорбированных паров воды, твердой оболочки микросфер (стеклофазы), связующего вещества соответственно ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), отнесенные к объему ω .

В соответствии с [6] внутри ω для произвольной точки адсорбера \mathbf{x} имеется n_g цилиндрических частиц адсорбента, внутри которых газ распределен неравномерно и характеризуется параметрами $\rho_{2i}(t, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})$ ($i = 1, 2, 3$), $\rho_{31}(t, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})$, $\rho_{42}(t, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})$ ($\boldsymbol{\xi} \in V_p$; V_p — множество точек, характеризующее геометрию частицы адсорбента). В силу симметричных условий заполнения достаточно принять

$$V_p = \{ \boldsymbol{\xi} = (z, r) \in \mathbb{R}^2: 0 \leq z \leq L_p, 0 \leq r \leq R_p \},$$

где L_p , R_p — длина и радиус частицы адсорбента. При этом объем V_p равен объему цилиндрической частицы, т. е. $\pi R_p^2 L_p$.

Для расчета U_p необходимо знать удельную массу каждой фазы M_{2i} , M_{31} , M_{42} , M_{32} , M_4 относительно ω , а следовательно, интегрировать по V_p . Таким образом, имеем

$$M_{2i} = \frac{n_g}{\omega} \int_{V_p} \rho_{2i} dV(\boldsymbol{\xi}) = \frac{m_2}{V_p} \int_{V_p} \rho_{2i} dV(\boldsymbol{\xi}) \quad (i = 1, 2, 3); \quad (16)$$

$$M_{31} = \frac{m_2}{V_p} \int_{V_p} \rho_{31} dV(\boldsymbol{\xi}), \quad M_{42} = \alpha_{24} \frac{m_2}{V_p} \int_{V_p} \rho_{42} dV(\boldsymbol{\xi}); \quad (17)$$

$$M_{32} = \frac{n_g}{\omega} \rho_{30} l_{32} V_p = \rho_{30} l_{32} m_2, \quad M_4 = \frac{n_g}{\omega} \rho_{40} l_4 V_p = \rho_{40} l_4 m_2, \quad (18)$$

где ρ_{30} , ρ_{40} — плотность материала стенки микросферы (стеклофаза) и связующего ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) соответственно; α_{24} — удельная площадь поверхности, на которой происходит процесс адсорбции; $m_2 = \omega'_2/\omega$ — объемная концентрация цилиндрических частиц адсорбента в адсорбере; l_{32} , l_4 — объемные концентрации стенок микросфер (без полостей) и матрицы связующего в адсорбенте; $dV(\boldsymbol{\xi}) = 2\pi r dr dz$ — объем элементарного параллелепипеда в цилиндрической системе координат в окрестности точки $\boldsymbol{\xi} = (z, r)$ внутри V_p . Из формул (16)–(18) следует, что в рамках предположений о равномерном распределении адсорбента по колонке и одинаковой пористости внутри него величины M_{32} и M_4 являются константами.

Поскольку рассматривается однотемпературная модель, в рамках которой температура внутри объема ω для различных фаз не различается, а теплопроводность отсутствует, внутренние энергии находятся из следующих выражений:

$$U_{22} = \sum_{i=1}^3 M_{2i} C_V^i \langle T \rangle_1, \quad U_{231} = M_{31} C_V^1 \langle T \rangle_1, \quad U_{42} = M_{42} C_V^2 \langle T \rangle_1; \quad (19)$$

$$U_{32} = \rho_{30} l_{32} m_2 C_{3S} \langle T \rangle_1, \quad U_{24} = \rho_{40} l_4 m_2 C_{4S} \langle T \rangle_1 \quad (20)$$

(C_{3S} , C_{4S} — удельные теплоемкости материала микросферы (стеклофаза) и связующего (γ - Al_2O_3)).

Пренебрегая малыми пульсациями параметров внутри ω , первое слагаемое в (15) представим в виде

$$\langle \rho_{1i} E_{1i} \rangle^1 \approx \langle \rho_{1i} \rangle^1 (C_V^i \langle T \rangle_1 + \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1^2 / 2). \quad (21)$$

Выражение внутри оператора $\text{div}_{\boldsymbol{\xi}}$ в (15) упрощается следующим образом:

$$\left\langle \sum_{i=1}^3 \rho_{1i} E_{1i} \mathbf{v}_1 - \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}_1 \right\rangle^1 \approx \left[\sum_{i=1}^3 \langle \rho_{1i} \rangle^1 \left(C_V^i \langle T \rangle_1 + \frac{\langle \mathbf{v}_1 \rangle_1^2}{2} \right) + \langle p_1 \rangle^1 \right] \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1. \quad (22)$$

Используя (7), (8) и пренебрегая пульсациями параметров в объеме ω , получаем

$$\langle p_1 \rangle^1 = \sum_{i=1}^3 \langle \rho_{1i} R_i T \rangle^1 \approx \sum_{i=1}^3 \langle \rho_{1i} \rangle^1 R_i \langle T \rangle_1. \quad (23)$$

Мощность силы сопротивления \mathbf{f}_1 можно оценить следующим образом:

$$-\frac{s_{12}}{\omega} \langle (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n} \rangle_{s_{12}} \approx \mathbf{f}_1 \cdot \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1. \quad (24)$$

С учетом (19)–(23) закон сохранения энергии принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} (U_1 + U_2 + E_{k1}) + \text{div}_{\boldsymbol{\xi}} (U_1 + E_{k1} + \langle p_1 \rangle^1) \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 = \mathbf{f}_1 \cdot \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1, \quad (25)$$

где

$$U_1 = \sum_{i=1}^3 \langle \rho_{1i} \rangle^1 C_V^i \langle T \rangle_1, \quad E_{k1} = \sum_{i=1}^3 \langle \rho_{1i} \rangle^1 \frac{\langle \mathbf{v}_1 \rangle_1^2}{2}; \quad (26)$$

$$U_2 = \left(\sum_{i=1}^3 M_{2i} C_V^i + M_{31} C_V^1 + M_{42} C_V^2 + \rho_{30} l_{32} m_2 C_{3S} + \rho_{40} l_4 m_2 C_{4S} \right) \langle T \rangle_1, \quad (27)$$

U_1 , U_2 — удельная внутренняя энергия системы соответствующих фаз; E_{k1} — кинетическая энергия газовой фазы.

Для получения уравнения, описывающего динамику температуры, необходимо из уравнения (25) с помощью закона сохранения импульса в виде (13), скалярно умноженного на $\langle \mathbf{v}_1 \rangle_1$, исключить кинетическую энергию E_{k1} и с помощью законов сохранения масс, полученных в [6], производные от плотности. В результате получаем уравнение

$$\rho_V \frac{\partial}{\partial t} \langle T \rangle_1 + \rho_{1V} (\langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 \cdot \nabla_{\boldsymbol{\xi}}) \langle T \rangle_1 + \langle p_1 \rangle^1 \text{div}_{\boldsymbol{\xi}} \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 = -K_1 \frac{\langle \mathbf{v}_1 \rangle_1^2}{2}, \quad (28)$$

где

$$\rho_{1V} = \sum_{i=1}^3 \langle \rho_{1i} \rangle^1 C_V^i, \quad \rho_{2V} = \sum_{i=1}^3 M_{2i} C_V^i + M_{31} C_V^1 + M_{42} C_V^2 + M_{32} C_{3S} + M_4 C_{4s}, \quad (29)$$

$$\rho_V = \rho_{1V} + \rho_{2V};$$

$$K_1 = \sum_{i=1}^3 K_{1i}, \quad (30)$$

K_{1i} — массовые потоки газов в (из) гранулы сорбента [6].

3. Обсуждение результатов. В данной работе приведен вывод законов сохранения импульса и энергии, описывающих динамику смеси гелия, паров воды и третьего газа в среде цилиндрических частиц композитного сорбента, созданного на основе микросфер и способного улавливать гелий и адсорбировать пары воды.

Как и в работе [6], для более наглядной записи полученных уравнений выполним замены

$$\langle \rho_{1i} \rangle^1 \rightarrow \rho_{1i}, \quad \langle \rho_{2i} \rangle^2 \rightarrow \rho_{2i}, \quad \langle \rho_{31} \rangle^3 \rightarrow \rho_{31}, \quad \langle \rho_{42} \rangle_{s_{42}} \rightarrow \rho_{42}, \quad \langle \mathbf{v}_1 \rangle_1 \rightarrow \mathbf{v}_1, \\ \langle T \rangle_1 \rightarrow T,$$

при этом функции ρ_{1i} ($i = 1, 2, 3$), \mathbf{v}_1 , T являются функциями аргументов (t, \mathbf{x}) , где t — время; $\mathbf{x} \in \Omega$; Ω — множество точек в пространстве, определяющее геометрию адсорбера. Параметры ρ_{2i} являются функциями аргументов $(t, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})$, где дополнительная переменная $\boldsymbol{\xi}$ является координатой точки внутри частицы адсорбента V_p . Величина $\rho_{2i}(t, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})$ характеризует состояние всех частиц адсорбента, попадающих в объем ω , являющийся окрестностью точки \mathbf{x} .

Искомые уравнения представим в дивергентной форме

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_1 \mathbf{v}_1) + \operatorname{div}_{\mathbf{x}} (\rho_1 \mathbf{v}_1 \otimes \mathbf{v}_1 + p_1 I) = \mathbf{f}_1 + K_1 \mathbf{v}_1, \\ \frac{\partial}{\partial t} (U_1 + U_2 + E_{k1}) + \operatorname{div}_{\mathbf{x}} (U_1 + E_{k1} + p_1) \mathbf{v}_1 = \mathbf{f}_1 \cdot \mathbf{v}_1 \quad (31)$$

и недивергентной форме

$$\rho_1 \left(\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{v}_1 + (\mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{x}}) \mathbf{v}_1 \right) = -\nabla_{\mathbf{x}} p_1 + \mathbf{f}_1, \\ \rho_V \frac{\partial}{\partial t} T + \rho_{1V} (\mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{x}}) T + p_1 \operatorname{div}_{\mathbf{x}} \mathbf{v}_1 = -K_1 \frac{v_1^2}{2}, \quad (32)$$

где

$$\rho_1 = \sum_{i=1}^3 \rho_{1i}, \quad p_1 = \sum_{i=1}^3 \rho_{1i} R_i T, \quad \mathbf{f}_1 = -\frac{\mu}{k} \alpha_{\text{пр}} m_1 \mathbf{v}_1 - \beta \alpha_{\text{пр}}^2 \frac{\rho_1}{\sqrt{k}} |\mathbf{v}_1| \mathbf{v}_1, \\ \rho_{1V} = \sum_{i=1}^3 \rho_{1i} C_V^i, \quad \rho_{2V} = \sum_{i=1}^3 M_{2i} C_V^i + M_{31} C_V^1 + M_{42} C_V^2 + M_{32} C_{3S} + M_4 C_{4s}, \\ \rho_V = \rho_{1V} + \rho_{2V}, \\ U_1 = \rho_{1V} T, \quad U_2 = \rho_{2V} T, \quad E_{k1} = \rho_1 \mathbf{v}_1^2 / 2.$$

Величины M_{2i} ($i = 1, 2, 3$), M_{31} , M_{42} , M_{32} , M_4 определены соотношениями (16)–(18).

Дополнительно необходимо привести соотношения, описывающие влияние температуры на коэффициенты, входящие в модель: коэффициенты кнудсеновской диффузии газов в сорбенте D_i [17], коэффициент проницаемости стенок микросфер C_m [18], коэффициент вязкости μ_i [19]:

$$D_i = \frac{1}{3} d_p \sqrt{\frac{8}{\pi} R_i T}, \quad C_m = A_q e^{-E_a/(RT)}, \quad \mu_i = \mu_i^0 \frac{T_0 + C_i}{T + C_i} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad (i = 1, 2, 3), \quad (33)$$

где d_p — диаметр пор; A_q — предэкспоненциальный множитель; E_a — энергия активации; R — газовая постоянная; C_i , μ_i^0 — константа Сазерленда и вязкость i -го газа при температуре T_0 ($i = 1, 2, 3$).

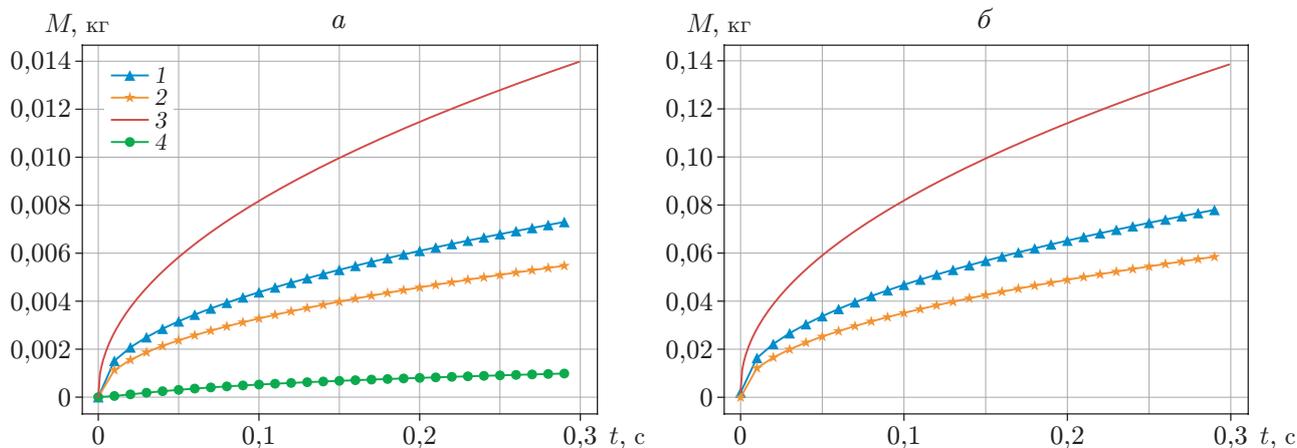


Рис. 2. Распределения массы гелия (а) и воздуха (б) внутри адсорбера в течение эксперимента:

1 — в свободном объеме адсорбера, 2 — диффундировавший в свободный объем гранул, 3 — суммарная масса в адсорбере, 4 — удерживаемый микросферами

Методы определения вязкости газовой смеси описаны, например, в [20–22].

Апробация данной модели проводилась для одномерного течения гелий-воздушной смеси через слой покоящихся гранул, при этом использовался конечно-разностный метод. Рассматривалось нестационарное изотермическое течение гелий-воздушной смеси заданной концентрации с учетом нестационарного закона Форхгеймера.

На входе в адсорбер длиной L при температуре T подается смесь с заданными значениями плотности гелия и воздуха ρ_{11}^0, ρ_{12}^0 и фиксированного расхода Q_0 . Коэффициент проницаемости микросфер C_m считается заданным, а вязкости μ_i и коэффициенты диффузии D_i ($i = 1, 2$) рассчитываются по формулам (33). Вязкость газовой смеси рассчитывается с помощью метода Уилке [21]. Разработанный численный алгоритм позволяет, используя полученную математическую модель, рассчитать динамику смеси внутри адсорбера. В расчетах принимались следующие значения параметров: $\mu_1^0 = 1860 \cdot 10^{-8}$ Па·с, $\mu_2^0 = 1720 \cdot 10^{-8}$ Па·с, $C_1 = 83,0$ К, $C_2 = 111,0$ К, $T_0 = 273,15$ К, $L_p = 0,009$ м, $R_p = 0,0015$ м, $d_p = 5 \cdot 10^{-10}$ м, $k = 1,67 \cdot 10^{-10}$ м², $\beta = 2,51$, $m_1 = 0,40$, $m_2 = 0,60$, $\alpha_{пр} = 0,40$, $l_2 = 0,50$, $l_3 = 0,10$, $l_{31} = 0,09$, $l_{32} = 0,01$, $l_4 = 0,40$, $R = 8,31$ Дж/(моль·К), $R_1 = 2077,5$ м²/(с²·К), $R_2 = 296,8$ м²/(с²·К), $T = 300$ К, $C_m = 10^{-15}$ кг·м/(м²·с·Па), $L = 1$ м, $\rho_{11}^0 = 0,02$ кг/м³, $\rho_{12}^0 = 0,2$ кг/м³, $Q_0 = 0,3$ кг/с/м², $t_0 = 0,30$ с.

Результаты расчета течения смеси гелия и воздуха через слой покоящегося сорбента с учетом диффузии газов внутрь гранул и адсорбции гелия микросферами представлены на рис. 2–4. Видно, что результаты расчета качественно описывают поведение параметров исследуемой модели.

Заключение. В рамках механики многофазных сред получена математическая модель движения смеси газов, включая гелий и пары воды, в слое покоящегося композитного сорбента, созданного на основе микросфер и пористой матрицы поглотителя влаги из оксида алюминия. Приведен вывод закона сохранения импульса с учетом силы сопротивления слою, описываемой соотношениями фильтрации Форхгеймера и закона сохранения энергии в рамках однотемпературной нетеплопроводной модели. Для одномерного нестационарного случая прохождения гелий-воздушной смеси через слой гранулированного сорбента с учетом поглощения гелия микросферами проведен пробный расчет, результаты которого качественно описывают поведение параметров исследуемой модели.

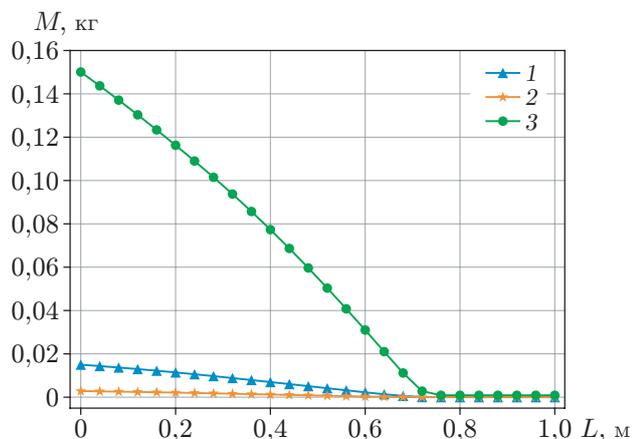


Рис. 3

Рис. 3. Распределение массы компонентов смеси газов, диффундировавших в частицы, в фиксированный момент времени t_0 :

1 — гелий в свободном объеме гранул, 2 — гелий, удержанный микросферами, 3 — воздух в свободном объеме гранул

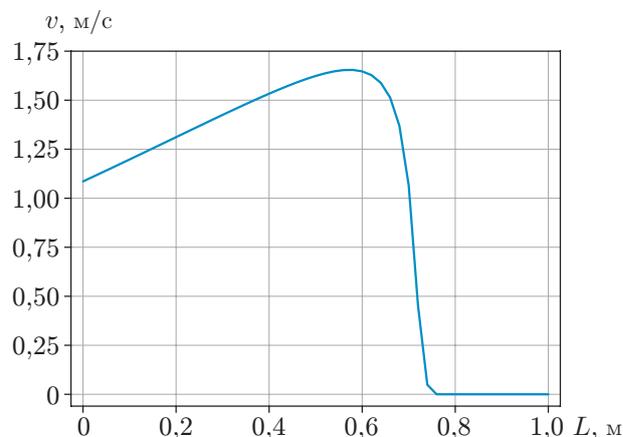


Рис. 4

Рис. 4. Распределение скорости течения газа по длине слоя в фиксированный момент времени t_0

Автор выражает благодарность В. М. Фомину за критические замечания и полезные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Зиновьев В. Н., Казанин И. В., Лебига В. А.** О совместном выделении паров воды и гелия из природного газа // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23, № 5. С. 771–777.
2. **Баренблатт Г. И., Лобковский Л. И., Нигматулин Р. И.** Математическая модель истечения газа из газонасыщенного льда и газогидратов // Докл. АН. 2016. Т. 470, № 4. С. 458–461.
3. **Лобковский Л. И., Рамазанов М. М.** К теории фильтрации в среде с двойной пористостью // Докл. АН. 2019. Т. 484, № 3. С. 348–351.
4. **Kazanin I. V., Zinoviev V. N., Pak A. Y.** Determination of helium permeability of sorbents based on hollow microspheric particles // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2125. 030007.
5. **Tsibulsky N. G., Zinovyev V. N., Lebiga V. A.** Experimental determination of the coefficient of gas permeability of a porous binder of composite sorbent // AIP Conf. Proc. 2018. V. 2027. 040073.
6. **Верещагин А. С., Зиновьев В. Н., Казанин И. В.** Модель адсорбции гелия и паров воды пористым композитным сорбентом на основе микросфер // Докл. АН. Физика. Техн. науки. 2020. Т. 490, № 1. С. 18–23.
7. **Нигматулин Р. И.** Динамика многофазных сред. М.: Наука. 1987. Ч. 1.
8. **Forchheimer P.** Wasserbewegung durch Boden Zeit // Z. Deutsch Ing. 1901. Bd 45. S. 1782–1788.
9. **Верещагин А. С., Фомин В. М.** Математическая модель движения смеси газов и полых избирательно проницаемых микросфер // ПМТФ. 2015. Т. 56, № 5. С. 5–17.
10. **Hendriksen B. A., Pearce D. R., Rudham R.** Heats of adsorption of water on α - and γ -alumina // J. Catalysis. 1972. V. 24, iss. 1. P. 82–87.

11. **Desai R., Hussain M., Ruthven D. M.** Adsorption of water vapour on activated alumina. 1. Equilibrium behaviour // *Canad. J. Chem. Engng.* 1992. V. 70, N 4. P. 699–706.
12. **Serbezov A.** Adsorption equilibrium of water vapor on F-200 activated alumina // *J. Chem. Engng Data.* 2003. V. 48, N 2. P. 421–425.
13. **Yun Fei Shi, Xiang Jun Liu, Hui Jiao Nie, Yin Shu Liu.** The water adsorption isotherm models on activated alumina // *Mech. Electric. Tech. Appl. Mech. Materials. IV.* 2012. V. 229. P. 100–104.
14. **Castro Ricardo H. R., Quach D. V.** Analysis of anhydrous and hydrated surface energies of gamma-Al₂O₃ by water adsorption microcalorimetry // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116, N 46. P. 24726–24733.
15. **Никифоров И. А., Кривонос А. А.** Моделирование осушки природного газа при давлениях 20–25 МПа алюмогелем и цеолитом NaA 4A // *Изв. Саратов. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2017. Т. 17, № 2. С. 166–169.
16. **Ковалев Ю. М., Куропатенко В. Ф.** Анализ инвариантности относительно преобразования Галилея некоторых математических моделей многокомпонентных сред // *Вестн. Юж.-Урал. гос. ун-та. Сер. Мат. моделирование и программирование.* 2012. Вып. 13. С. 69–73.
17. **Кельцев Н. В.** Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984.
18. **Зиновьев В. Н., Казанин И. В., Лебига В. А.** Экспериментальное определение коэффициента гелиевой проницаемости на примере полых микросферических мембран // *Теплофизика и аэромеханика.* 2018. Т. 25, № 6. С. 855–865.
19. **Голубев И. Ф.** Вязкость газов и газовых смесей. М.: Физматгиз, 1959.
20. **Graham T.** On the motion of gases // *Philos. Trans.* 1846. V. 136. P. 531–573.
21. **Wilke C. R.** A viscosity equation for gas mixtures // *J. Chem. Phys.* 1950. V. 18, iss. 4. P. 517–519.
22. **Davidson T. A.** A simple and accurate method for calculating viscosity of gaseous mixtures // *Bureau Mines.* 1993. N 9456. P. 69–73.

*Поступила в редакцию 21/IV 2020 г.,
после доработки — 8/VI 2020 г.
Принята к публикации 29/VI 2020 г.*
