УДК 533.15

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОГЛОЩЕНИЯ ГЕЛИЯ МИКРОСФЕРАМИ И КОМПОЗИТНЫМ СОРБЕНТОМ НА ИХ ОСНОВЕ

А. С. Верещагин\*,\*\*\*, В. М. Фомин\*,\*\*,\*\*\*,

- В. Н. Зиновьев\*, И. В. Казанин\*,\*\*, А. Ю. Пак\*,
- В. А. Лебига\*,\*\*,\*\*\*
- \* 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-mails: vereshchag@itam.nsc.ru, fomin@itam.nsc.ru, zinoviev@itam.nsc.ru,

kazaniniv@gmail.com, pak@itam.nsc.ru, lebiga@itam.nsc.ru

Разрабатывается математический аппарат для описания сорбции гелия микросферами при их дисперсионном распределении. Выводится аналитическое решение исследуемой задачи и на его основе проводится разложение экспериментальных зависимостей степени поглощения гелия микросферами от времени на гармоники, что позволяет выполнить анализ временны́х характеристик сорбционного процесса.

Ключевые слова: гелий, природный газ, микросферы, разделение, математическое моделирование, гармоники, обыкновенные дифференциальные уравнения, матричная экспонента.

DOI: 10.15372/PMTF20210306

Введение. Мембранно-сорбционный метод выделения гелия из смесей является новым подходом, предлагаемым авторами данной работы [1–3]. Суть метода заключается в использовании специальных сорбентов, представляющих собой замкнутые микросферические мембраны, избирательно проницаемые для гелия и практически непроницаемые для других газов. Под действием разности парциальных давлений гелия внутри и вне микросфер гелий селективно поглощается ими во внутреннюю полость и может быть извлечен из них путем создания обратного градиента парциального давления [4].

Экспериментальное изучение проницаемости микросфер для гелия проводится с использованием разработанной в [5, 6] методики, аналогичной методике, предложенной в [7]. В емкость, заполненную микросферами или сорбентом на их основе, подается гелий.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Новосибирской области (код проекта 20-41-540002) и в рамках государственного задания (номер госрегистрации 121030900260-6).

<sup>©</sup> Верещагин А. С., Фомин В. М., Зиновьев В. Н., Казанин И. В., Пак А. Ю., Лебига В. А., 2021

Со временем гелий диффундирует внутрь микросфер, давление в свободном объеме реактора регистрируется датчиком. По характеру падения давления можно оценить коэффициент проницаемости стенки микросфер. Однако в ходе анализа возникает ряд трудностей, поскольку геометрические и физические параметры микросфер могут различаться.

Одним из перспективных направлений исследования является создание композитного сорбента из связующего, способного удерживать пары воды, и микросфер, поглощающих гелий [8]. Сорбент представляет собой цилиндрические гранулы достаточно большого размера по сравнению с микросферами, использующимися в промышленных реакторах. В процессе изготовления композитного сорбента стенки микросфер модифицируются, вследствие чего коэффициент проницаемости может существенно измениться.

Для описания процесса поглощения гелия разработана математическая модель поглощения гелия микросферами с учетом их дисперсионного распределения по размерам и коэффициентам проницаемости [9] и показано, что такие зависимости описываются интегральным уравнением Вольтерры второго рода.

Анализ зависимостей поглощения гелия микросферами можно проводить, используя такие параметры, как размер микросферы, толщина стенки, плотность материала стенки, размер полости и т. д., которые определяются косвенно по данным измерений и обработки фотографий, полученных с помощью электронного микроскопа [6]. Данная задача называется прямой. Обратная задача состоит в определении параметров сорбента по экспериментальным сорбционным зависимостям. Такой подход развивается в работе [10], где при описании процесса поглощения гелия дисперсными засыпками из микросфер и композитным сорбентом сорбционный объем делится на части, различающиеся скоростью сорбции.

Целью настоящей работы является исследование временны́х сорбционных зависимостей степени поглощения гелия микросферами или композитным сорбентом на их основе и их анализ.

1. Математическая модель сорбции гелия микросферами. Рассмотрим адсорбер — замкнутый объем, заполненный полыми микросферами или сорбентом на их основе. Полагается, что микросферы имеют различную геометрию, а материал, из которого они изготовлены, обладает различной проницаемостью для гелия. Для того чтобы процесс сорбции и десорбции происходил в каждой точке адсорбера одинаково, необходимо, чтобы микросферы были хорошо перемешаны и равномерно распределены в пространстве.

Микросферы разделяют адсорбер на два непересекающихся объема:  $V_1$  — свободный объем, не занятый частицами, и  $V_2$  — объем, занятый микросферами или сорбентом на их основе. В свою очередь объем  $V_2$  состоит из сорбционного объема (объема всех полостей микросфер)  $V_{21}$  и объема, занятого твердой оболочкой микросфер и (в случае композитного сорбента) материалом связующего.

Считается, что при подаче в адсорбер гелия с заданным давлением газ равномерно распределяется по всему свободному объему V<sub>1</sub>, так как характерное время поглощения гелия микросферами значительно больше времени равномерного распределения газа внутри адсорбера.

Рассматривается следующий закон поглощения гелия микросферами, основанный на модели растворения — диффузии [11]:

$$j_m = \frac{C_m S\gamma}{d} \, (p_1 - p_{21}). \tag{1}$$

Здесь  $j_m$  — массовый поток газа в единичную микросферу;  $C_m$  — коэффициент проницаемости материала микросферы; S — площадь поверхности микросферы;  $\gamma$  — отношение радиуса полости микросферы к ее радиусу; d — толщина стенки микросферы;  $p_1$  — давление газа в свободном объеме;  $p_{21}$  — давление газа в полости микросферы. Из формулы (1) следует, что при  $p_1 > p_{21}$  происходит процесс поглощения гелия (сорбция), при  $p_1 < p_{21}$  — процесс выделения гелия (десорбция). Массовый поток будет равен нулю, в случае если давления достигнут равновесного значения  $p_{\infty}$ . Равновесное давление определяется отношением сорбционного объема и свободного объема в адсорбере [9].

Целью эксперимента является регистрация изменения давления гелия в свободном объеме адсорбера в процессе его поглощения и выделения микросферами при стремлении к равновесной величине.

Математическая модель строится для более общего случая, когда в начальный момент времени в микросферах и свободном объеме может находиться гелий. При интерпретации экспериментальных данных полагается, что адсорбер и микросферы изначально вакуумированы, т. е. в микросферах отсутствует остаточное давление гелия. Для описания процесса сорбции гелия в такой системе все микросферы, содержащиеся в адсорбере, необходимо обозначить  $(1, \ldots, N)$  и ввести характерную проницаемость *j*-й частицы (размерность секунда в минус первой степени), определяющую величину мгновенного массового потока гелия в микросферу, с помощью формулы

$$\beta_j = \frac{C_m^j S_j \gamma_j}{V_j d_j} R_1 T \qquad (j = \overline{1, N}),$$

где  $C_m^j$  — коэффициент проницаемости материала *j*-й микросферы для гелия, кг/(с · м<sup>2</sup> · Па);  $S_j$  — площадь поверхности *j*-й микросферы, м<sup>2</sup>;  $d_j$  — толщина стенки *j*-й микросферы, м;  $\gamma_j$  — отношение радиуса полости микросферы к ее радиусу для *j*-й микросферы;  $V_j$  — внутренний объем *j*-й микросферы, м<sup>3</sup>;  $R_1$  — газовая постоянная для гелия, Дж/(К · кг); T — температура, К.

Для микросфер, имеющих один и тот же коэффициент  $\beta$ , процесс поглощения происходит одинаково [9], поэтому они разбиваются на группы  $H_i$   $(i = \overline{1, n})$ . Частицы k и lсодержатся в одной группе только при  $\beta_k = \beta_l$ . Каждой группе  $H_i$  ставится в соответствие  $\alpha_i$  — безразмерный удельный внутренний объем полостей всех микросфер, входящих в эту группу:

$$\alpha_i = V_{21}^i / V_{12}$$

где  $V_{21}^i$  — суммарный внутренний объем всех полостей, входящих в группу i, м<sup>3</sup>;  $V_1$  — свободный объем адсорбера, м<sup>3</sup>.

Математическая модель поглощения гелия группами микросфер при постоянной температуре [9] задается уравнениями

$$\frac{dM_{21}^{i}(t)}{dt} = K_{i}(p_{1}(t) - p_{21}^{i}(t)) \qquad (i = \overline{1, n});$$
(2)

$$\sum_{i=1}^{n} M_{21}^{i}(t) + M_{1}(t) = M_{0}$$
(3)

при начальных условиях

 $M_{21}^i\big|_{t=0} = M_{21,0}^i, \qquad M_1\big|_{t=0} = M_{1,0}$ 

и дополнительных соотношениях

$$p_1(t) = \frac{M_1(t)}{V_1} R_1 T, \qquad p_{21}^i(t) = \frac{M_{21}^i(t)}{V_{21}^i} R_1 T \quad (i = 1, \dots, n).$$

Здесь  $M_{21}^i(t), M_1(t)$  — масса гелия, поглощенного *i*-й группой микросфер и находящегося в свободном объеме адсорбера в момент времени  $t; p_{21}^i(t), p_1(t)$  — давление гелия в полости

*i*-й группы микросфер и в свободном объеме адсорбера в момент времени  $t; M_{21,0}^i, M_{1,0}$  — начальная масса гелия, поглощенного *i*-й группой микросфер и находящегося в свободном объеме адсорбера;  $M_0$  — общая масса гелия в адсорбере;  $K_i$  — константа, зависящая от параметров микросфер *i*-й группы.

2. Аналитическое решение системы дифференциальных уравнений, описывающей поглощение гелия микросферами. Система уравнений (2), (3) относительно неизвестных функций  $M_{21}^i(t)$   $(i = \overline{1, n})$  записывается в матричном виде

$$\frac{dM(t)}{dt} = AM(t) + f, \qquad M\big|_{t=0} = b,$$
(4)

где M(t), f, b — вектор-столбцы размерностью n:

$$M(t) = \begin{pmatrix} M_{21}^{1}(t) \\ M_{21}^{2}(t) \\ \vdots \\ M_{21}^{n}(t) \end{pmatrix}, \quad f = \begin{pmatrix} M_{0}\alpha_{1}\beta_{1} \\ M_{0}\alpha_{2}\beta_{2} \\ \vdots \\ M_{0}\alpha_{n}\beta_{n} \end{pmatrix}, \quad b = \begin{pmatrix} M_{21,0} \\ M_{21,0}^{2} \\ \vdots \\ M_{21,0}^{2} \end{pmatrix},$$

A — матрица размерностью  $n \times n$ :

$$A = \begin{pmatrix} -(1+\alpha_1)\beta_1 & -\alpha_1\beta_1 & \cdots & -\alpha_1\beta_1 \\ -\alpha_2\beta_2 & -(1+\alpha_2)\beta_2 & \cdots & -\alpha_2\beta_2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -\alpha_n\beta_n & -\alpha_n\beta_n & \cdots & -(1+\alpha_n)\beta_n \end{pmatrix}.$$

Система обыкновенных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами (4) допускает решение

$$M(t) = e^{tA} b + \int_{0}^{t} e^{(t-\tau)A} f d\tau,$$
(5)

где <br/>е $^{tA}$ — матричная экспонента матрицы <br/> A [12].

В случае если матрица Aимее<br/>тnразличных собственных чисел, она допускает разложение

$$A = TDT^{-1}, (6)$$

где T — неособая матрица размерностью  $n \times n$ , составленная из собственных векторов матрицы A по столбцам; D — диагональная матрица из вещественных собственных чисел  $\lambda_i$   $(i = \overline{1, n})$ .

В данном случае матричная экспонента имеет вид [12]

$$e^{tA} = T \begin{pmatrix} e^{t\lambda_1} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & e^{t\lambda_2} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & e^{t\lambda_n} \end{pmatrix} T^{-1}$$

а решение (5) преобразуется следующим образом:

$$M(t) = T \begin{pmatrix} e^{t\lambda_1} & \cdots & 0\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ 0 & \cdots & e^{t\lambda_n} \end{pmatrix} T^{-1}b + T \begin{pmatrix} -\frac{1 - e^{t\lambda_1}}{\lambda_1} & \cdots & 0\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ 0 & \cdots & -\frac{1 - e^{t\lambda_n}}{\lambda_n} \end{pmatrix} T^{-1}f.$$
(7)

Таким образом, в случае если матрица A допускает разложения вида (6), из (7) следует, что M(t) представляет собой линейную комбинацию экспонент  $e^{t\lambda_i}$   $(i = \overline{1, n})$  и констант, так как T, b, f — матрицы с постоянными коэффициентами. В этом случае искомая зависимость массы гелия от времени в свободном объеме адсорбера  $M_1(t)$  является также суммой гармоник  $e^{t\lambda_i}$   $(i = \overline{1, n})$  и констант, так как  $M_1(t)$  и  $M_{21}^i(t)$   $(i = \overline{1, n})$  связаны законом сохранения массы (3).

Покажем, что матрица A имеет n различных вещественных отрицательных собственных значений.

**3. Анализ матрицы** *A* на наличие собственных значений. Характеристический многочлен *χ*(*λ*) матрицы *A* имеет вид

$$\chi(\lambda) = \det \left(A - \lambda E\right) = \begin{vmatrix} -(1 + \alpha_1)\beta_1 - \lambda & \cdots & -\alpha_1\beta_1 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ -\alpha_n\beta_n & \cdots & -(1 + \alpha_n)\beta_n - \lambda \end{vmatrix}.$$
(8)

Алгоритм вычисления определителя, стоящего в правой части соотношения (8), состоит из двух основных шагов.

1. Используя свойство неизменности определителя при выполнении операции со строками, вычитаем из строки с номером i + 1 строку с номером i, умноженную на  $\alpha_{i+1}\beta_{i+1}/\alpha_i/\beta_i$ .

2. С помощью формулы разложения по столбцу вычисляем определитель полученной после первого шага трехдиагональной матрицы.

После подстановки полученного выражения  $\chi(\lambda)$  в характеристическое уравнение  $\chi(\lambda) = 0$  и сокращения на множитель  $(\lambda + \beta_1)(\lambda + \beta_2) \cdots (\lambda + \beta_n)$  получаем уравнение для нахождения собственных чисел

$$\frac{\alpha_1\beta_1}{\beta_1+\lambda} + \frac{\alpha_2\beta_2}{\beta_2+\lambda} + \ldots + \frac{\alpha_n\beta_n}{\beta_n+\lambda} + 1 = 0.$$
(9)

Обозначим функцию, стоящую в левой части уравнения (9), через  $y(\lambda)$  и опишем ее основные свойства.

1. Областью определения  $X = (-\infty, +\infty) \setminus \{-\beta_1, \dots, -\beta_n\}$  является вся вещественная ось, за исключением конечного числа точек  $\beta_i$   $(i = \overline{1, n})$ .

2. Функция  $y(\lambda)$  непрерывна и убывает на области определения, так как

$$\frac{ly}{l\lambda} < 0 \qquad \forall \lambda \in X.$$

 $\begin{array}{l} 3. \ \lim_{\lambda \to -\infty} y(\lambda) = 1 - 0, \ \lim_{\lambda \to +\infty} y(\lambda) = 1 + 0. \\ 4. \ \lim_{\lambda \to -\beta_i = 0} y(\lambda) = -\infty, \ \lim_{\lambda \to -\beta_i + 0} y(\lambda) = +\infty \ (i = \overline{1, n} \,). \end{array}$ 

Качественно поведение зависимости  $y(\lambda)$  показано на рис. 1, из которого следует, что если упорядочить все параметры  $\beta_i$  по убыванию, то уравнение (9) имеет *n* отрицательных корней  $\lambda_i$ , удовлетворяющих неравенству

$$\lambda_1 < -\beta_1 < \lambda_2 < -\beta_2 < \ldots < \lambda_n < -\beta_n < 0.$$

Следовательно, матрица A всегда имеет n вещественных отрицательных собственных значений, и разложение (6) обоснованно.



Рис. 1. Качественная зависимость  $y(\lambda)$ 

4. Разложение зависимости массы гелия в свободном объеме от времени по гармоникам. В работе [9] показано, что между равновесным значением массы гелия, не поглощенного микросферами, *M*<sub>1,∞</sub> и суммарной массой гелия в адсорбере *M*<sub>0</sub> существует зависимость

$$M_{1,\infty} = \frac{M_0}{1 + \alpha_0},$$
 (10)

где  $\alpha_0 = \sum_{i=1}^n \alpha_i$  — суммарный удельный внутренний объем микросфер.

Таким образом, с использованием выводов, сделанных в п. 2, и формулы (10) получаем

$$M_1(t) = \sum_{i=1}^n a_i \,\mathrm{e}^{\lambda_i t} + \frac{M_0}{1 + \alpha_0},\tag{11}$$

где  $a_i$   $(i = \overline{1, n})$  — амплитуда *i*-й гармоники;  $\lambda_i$  — скорость поглощения гелия *i*-й гармоникой, обусловленная засыпкой.

При t = 0 уравнение (11) принимает вид

$$\sum_{i=1}^{n} a_i = M_{1,0} - \frac{M_0}{1 + \alpha_0} = M_{1,0} - M_{1,\infty}.$$
(12)

Отсюда можно сделать вывод, что отношения  $a_i/(M_{1,0}-M_{1,\infty})$   $(i=\overline{1,n})$  являются удельными сорбционными емкостями *i*-х гармоник.

В случае если сорбция происходит в изначально пустые микросферы  $(M_{21,0}^i = 0)$ , начальная масса в свободном объеме адсорбера равна общей массе гелия в системе  $(M_{1,0} = M_0)$ , и уравнение (12) преобразуется к виду

$$\sum_{i=1}^{n} a_i = \frac{\alpha_0}{1 + \alpha_0} M_0.$$

5. Разложение экспериментальных зависимостей степени поглощения гелия микросферами от времени на гармоники и их анализ. Для анализа экспериментальных данных выбраны временные зависимости степени поглощения гелия микросферами различного типа и композитным сорбентом на их основе, полученные при сорбции в изначально вакуумированные частицы. Используемые временные сорбционные зависимости

Сорбент	<i>T</i> , °C	i	Сорбционные параметры					
			$\beta$ , ч <sup>-1</sup>	$\lambda, \mathbf{u}^{-1}$	a'	$\alpha$	$\alpha_0$	$\varepsilon, \%$
Микросферы МС-ВП-А9 широкой фракции	110	$\begin{array}{c} 1\\ 2\\ 3\end{array}$	$1,440 \\ 0,376 \\ 0,068$	$-1,\!826 \\ -0,\!538 \\ -0,\!076$	$0,45 \\ 0,43 \\ 0,12$	$0,226 \\ 0,571 \\ 0,249$	1,047	0,63
Микросферы МС-ВП-А9 узкой фракции (50 ÷ 63 мкм)	27	$\begin{array}{c}1\\2\\3\\4\end{array}$	$1,610 \\ 0,097 \\ 0,030 \\ 0,005$	$-0,613 \\ -0,101 \\ -0,031 \\ -0,007$	$0,02 \\ 0,09 \\ 0,36 \\ 0,53$	$0,006 \\ 0,036 \\ 0,171 \\ 0,523$	0,736	0,30
Микросферы МС-ВП-А9 широкой фракции	27	$\begin{array}{c} 1\\ 2\\ 3\end{array}$	$0,357 \\ 0,023 \\ 0,003$	$-0,363 \\ -0,026 \\ -0,005$	$0,02 \\ 0,27 \\ 0,71$	$0,015 \\ 0,121 \\ 0,746$	0,882	0,59
Композитный сорбент на основе микросфер МС-ВП-А9 широкой фракции	27	$\begin{array}{c}1\\2\\3\\4\end{array}$	$\begin{array}{c} 6,348 \\ 1,423 \\ 0,233 \\ 0,014 \end{array}$	$-6,633 \\ -1,473 \\ -0,238 \\ -0,015$	$0,28 \\ 0,25 \\ 0,13 \\ 0,34$	$0,045 \\ 0,037 \\ 0,021 \\ 0,057$	0,159	0,11
Микросферы МС-В-1Л широкой фракции		$\begin{array}{c} 1\\ 2\end{array}$	$0,216 \\ 0,010$	${-0,218 \atop -0,017}$	$\substack{0,03\\0,97}$	$0,010 \\ 0,750$	0,760	0,34
Микросферы МС-В-1Л узкой фракции (50 ÷ 63 мкм)	20	$\begin{array}{c} 1\\ 2\end{array}$	$0,151 \\ 0,006$	$-0,151 \\ -0,009$	$0,03 \\ 0,97$	$0,003 \\ 0,504$	0,507	0,35
Композитный сорбент на основе микросфер МС-В-1Л широкой фракции		$\begin{array}{c} 1\\ 2\\ 3\end{array}$	$5,193 \\ 0,599 \\ 0,011$	$ \begin{vmatrix} -5,621 \\ -0,622 \\ -0,012 \end{vmatrix} $	$0,39 \\ 0,24 \\ 0,37$	$0,082 \\ 0,041 \\ 0,083$	0,206	0,46

Значения сорбционных параметров для микросфер МС-ВП-А9, МС-В-1Л и композитных сорбентов на их основе

гелия получены с помощью метода, описанного в [6, 8]. В указанных экспериментах с использованием подхода, изложенного в [10], микросферы были разделены на n групп, для каждой из которых определялись сорбционные параметры  $\beta_i$  и  $\alpha_i$  (см. таблицу). Следует отметить, что в природе не существует двух микросфер, для которых параметр  $\beta$  одинаков. В рассматриваемом случае каждое значение является решением обратной задачи и согласно [10] и таблице группы формируются в окрестности значений  $\beta$  одного порядка, однако такое поведение требует дальнейшего исследования.

С использованием полученных табличных данных и решения характеристического уравнения (9) вычислены собственные значения  $\lambda_i$   $(i = \overline{1, n})$ . Коэффициенты  $a_i$  в (11) получены с помощью метода наименьших квадратов и экспериментальных данных. Экспериментальные данные и их аппроксимационные значения удобно представить в безразмерном виде [6]

$$M_1'(t) = \frac{M_1(t) - M_{1,\infty}}{M_0 - M_{1,\infty}}.$$
(13)

Представление (13) позволяет проводить оценку и сравнивать скорости установления равновесного давления для различных сорбентов. Далее вместо коэффициентов  $a_i$  представлены удельные сорбционные емкости (см. (12)):

$$a'_i = a_i / \sum_{j=1}^n a_j \qquad (i = \overline{1, n}).$$

Экспериментальные данные, результаты аппроксимации и полученные гармоники приведены на рис. 2, 3 и в таблице. Помимо данных о гармониках в таблице также приведены значения удельного сорбционного объема исследуемого образца  $\alpha_0$ , определенного в (10), и относительные погрешности аппроксимации экспериментальных данных  $\varepsilon$ , вычисленные по формуле

$$\varepsilon = \max_{1 \leqslant s \leqslant m} \frac{|M_1(t_s) - M_{1,s}^e|}{M_{1,s}^e} \tag{14}$$

(m — число экспериментальных точек;  $t_s$  — время;  $M_{1,s}^e$  — экспериментально определенное значение массы гелия в адсорбере в момент времени  $t_s$   $(s = \overline{1, m})$ ).

Анализ гармоник позволяет оценить временной вклад выбранной группы микросфер, соответствующей указанной гармонике, и ее сорбционный объем. На рис. 2, 3 начальная высота соответствует вкладу гармоники в сорбционный объем исследуемого образца (в таблице ей соответствует величина a'), а величина коэффициента по модулю (в таблице  $\lambda$ ) соответствует скорости сорбции гелия в этот объем. Пары параметров ( $\beta, \alpha$ ) и ( $\lambda, a'$ ), описывающие выбранную гармонику, различаются тем, что первая характеризует группу микросфер без учета влияния других групп, а вторая — с учетом вклада других групп.

Анализируя данные, представленные в таблице и на рис. 2, 3, можно сделать следующие выводы.

Из таблицы следует, что все рассматриваемые сорбционные зависимости с большой точностью описываются предложенной моделью (относительная погрешность  $\varepsilon$ , вычисленная по формуле (14), не превышает 1 %).

Сравнение значений  $\alpha_0$  для микросфер МС-ВП-А9 и МС-В-1Л (см. таблицу) показало, что выделение узкой фракции из широкой уменьшает удельный сорбционный объем вследствие отделения мелких микросфер, изначально занимающих пустоты в исходной партии широкой фракции.

В случае микросфер МС-ВП-А9 широкой фракции (см. таблицу) при нагревании коэффициенты проницаемости групп микросфер  $\beta_i$  увеличились на один порядок, при этом произошло перераспределение удельного внутреннего объема a'. Величина проницаемости наиболее быстрой гармоники в случае микросфер МС-ВП-А9 при температуре 27 °C увеличилась с  $\beta = 0.357 \text{ ч}^{-1}$  до  $\beta = 1.440 \text{ ч}^{-1}$ , а соответствующий ей удельный сорбционный объем a' уменьшился на 25 %.

В случае композитного сорбента на основе микросфер (см. таблицу) происходит существенное уменьшение сорбционного объема  $\alpha_0$ : приблизительно в 3,5–5,0 раз относительно исходных образцов обоих типов (МС-ВП-А9, МС-В-1Л широкой фракции), при этом сорбционный объем a' распределяется практически равномерно по всем гармоникам, а скорость сорбции  $\beta$  увеличивается на порядок. На рис. 2,*г*, 3,*в* видно, что для композитного сорбента МС-ВП-А9 быстрые (с большим по модулю значением  $\lambda$ ) гармоники стремятся к нулю в течение 20 ч, а МС-В-1Л — в течение 10 ч с начала эксперимента, что в обоих случаях соответствует заполняемости сорбционного объема приблизительно на 67 %.

Заключение. В работе получено аналитическое решение задачи о сорбции гелия микросферами при их дисперсном распределении. Показано, что функция, описывающая массу гелия в свободном объеме адсорбера, разлагается на сумму убывающих экспонент и константы, при этом количество гармоник равно числу групп микросфер, участвующих в процессе сорбции. Показано, что результаты, полученные по представленной модели сорбции гелия микросферами, количественно и качественно хорошо согласуются с экспериментальными данными.



Рис. 2. Разложение временны́х сорбционных зависимостей на гармоники для сорбента на основе микросфер МС-ВП-А9: a — широкая фракция при температуре 110 °C, б — узкая фракция (50 ÷ 63 мкм), e — широкая фракция при температуре 27 °C, e — композитный сорбент на основе широкой фракции микросфер; 1-4 — номера соответствующих гармоник в разложении; точки — экспериментальные данные



Рис. 3. Разложение временны́х сорбционных зависимостей на гармоники для сорбента на основе микросфер МС-В-1Л:

a — широкая фракция, б<br/> — узкая фракция (50  $\div$  63 мкм), <br/> e — композитный сорбент на основе широкой фракции микросфер; <br/>1–3 — номера соответствующих гармоник в разложении; точки — экспериментальные данные

С использованием временны́х сорбционных зависимостей для микросфер МС-ВП-А9, МС-В-1Л и композитного сорбента на их основе показано, что в комплексе с результатами других работ полученное решение позволяет описать процесс поглощения гелия выбранными группами микросфер и выполнить их качественный и количественный анализ.

## ЛИТЕРАТУРА

- Пат. 2012118350 РФ, МПК В 01 D 53/02. Способ разделения многокомпонентной парогазовой смеси / В. М. Фомин, В. Н. Зиновьев, И. В. Казанин, В. А. Лебига, А. Ю. Пак, А. С. Верещагин, А. Ф. Фомина, А. Г. Аншиц, Е. А. Булучевский, А. В. Лавренов. Опубл. 03.05.2012, Бюл. № 6.
- Пат. 2291740 РФ, МПК В 01 D 69/12, В 01 D 61/00, В 01 D 53/22. Система и способ разделения газовой смеси / В. П. Фомичев, В. М. Фомин, Л. Н. Пузырев, С. В. Долгушев, А. С. Верещагин, А. Г. Аншиц. Опубл. 24.02.2005.
- 3. Пат. 2161527 РФ, МПК<sup>7</sup> В 01 D 53/22, В 01 D 61/00. Способ разделения газовой смеси / С. В. Долгушев, В. М. Фомин, В. П. Фомичев. Опубл. 17.01.2000.
- 4. Верещагин А. С. Стеклянные шарики для солнечного газа // Наука из первых рук. 2010. Т. 5. С. 32–37.
- 5. Верещагин А. С., Зиновьев В. Н., Фомин В. М. и др. Оценка коэффициента проницаемости стенок микросфер // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Сер. Физика. 2010. Т. 5, № 2. С. 8–16.
- 6. Казанин И. В., Зиновьев В. Н., Пак А. Ю. и др. Проницаемость полых микросферических мембран по отношению к гелию // Инж.-физ. журн. 2016. Т. 89, № 1. С. 24–36.
- Tsugawa R. T., Moen I., Roberts P. E., et al. Permeation of helium and hydrogen from glass-microsphere laser targets // J. Appl. Phys. 1976. V. 47, N 5. P. 1987–1993.
- 8. Зиновьев В. Н., Казанин И. В., Лебига В. А. и др. О совместном выделении паров воды и гелия из природного газа // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 5, № 23. С. 771–777.
- Верещагин А. С., Казанин И. В., Зиновьев В. Н. и др. Математическая модель проницаемости микросфер с учетом их дисперсионного распределения // ПМТФ. 2013. Т. 54, № 2. С. 88–96.
- 10. Верещагин А. С., Зиновьев В. Н., Фомин В. М. и др. Определение гелиевой проницаемости микросферических мембран по экспериментальной временной зависимости поглощения ими гелия // Инж.-физ. журн. 2019. Т. 92, № 4. С. 1059–1064.
- 11. Barrer R. M. Diffusion in and through solids. Cambridge: Univ. Press, 1951. (Cambridge ser. phys. chem.).
- 12. Годунов С. К. Обыкновенные дифференциальные уравнения с постоянными коэффициентами. Новосибирск: Изд-во Новосиб. гос. ун-та, 1994.

Поступила в редакцию 4/II 2021 г., после доработки — 26/II 2021 г. Принята к публикации 1/III 2021 г.