

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича
Сибирского отделения РАН



На правах рукописи

Верещагин Антон Сергеевич

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПОГЛОЩЕНИЯ ГЕЛИЯ МИКРОСФЕРАМИ И СОРБЕНТОМ НА ИХ ОСНОВЕ

Специальность 01.02.05 —
«Механика жидкости, газа и плазмы»

Диссертация на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
Академик РАН, д-р физ.-мат. наук, профессор
Фомин Василий Михайлович

Новосибирск — 201X

Оглавление

	Стр.
Глава 1. Обзор	3
1.1 Краткий обзор по истории открытия гелия и методам его выделения	3
1.1.1 Криогенный метод извлечения гелия из природного газа . .	6
1.1.2 Мембранный метод для получения гелий-концентрата . . .	7
1.1.3 Адсорбционные методы очистки гелия от примесей	7
1.1.4 Гибридные методы получения чистого гелия	7
1.1.5 Мембранно-сорбционный метод выделения гелия	7
1.2 Обзор по методам осреднения в механике и гетерогенным моделям механики многофазных сред	8
1.2.1 Феноменологическая теория описания многофазных (гетерогенных) сред	8
1.2.2 Использование осреднения по объему для получения основных уравнений механики многофазных (гетерогенных) сред	8
1.2.3 Другие способы осреднения	8
1.3 Микросферы и сорбенты на их основе	9
1.3.1 Геометрия, физические, химические свойства	9
1.3.2 Области применения	9
Список литературы	10

Глава 1. Обзор

1.1 Краткий обзор по истории открытия гелия и методам его выделения

Гелий – второй элемент в таблице Менделеева, самый распространённый изотоп ${}^4\text{He}$ которого имеет среднюю атомную массу 4,0026 а.е.м., был обнаружен в 1968 году независимо учёными Жансеном и Локьером в спектральными методами при исследовании солнечной короны. В 1871 году Кельвин предложил назвать обнаруженное вещество «гелий». В 1895 году Рамзай при исследовании газа, выделенного из минерала клевеита, обнаружил присутствие гелия на Земле. Было установлено, что неопознанная линия спектра D_3 , отвечавшая новому элементу, имела длину волны 5874,9 Å[1].

Гелий относится к группе «инертных» газов. Особые свойства гелия: лёгкость (легче только водород H_2); абсолютная инертность; низкая адсорбционная способность; низкая растворимость в пластовых водах; высокая диффузионная способность и проницаемость, вызванная малым диаметром атомов (2,7 Å). Стоит также отметить сверхтекучесть гелия (He-II) ниже температуру кипения 2,186 К [2].

Гелий имеет огромную ценность из-за своих уникальных свойств. Основные области применения гелия [2—4]:

- сверхпроводимость (включая МРТ) – 29 %;
- воздухоплавание – 16 %;
- сварка и резка металлов – 12 %;
- оптико-волокно – 7 %;
- аналитические цели – 6 %;
- атомная энергетика – 6 %;
- детектирование микротечей – 6 %;
- полупроводники – 5 %;
- ракетная техника – 4 %;
- выплавка металлов – 3 %;
- дыхательные смеси – 2 %;
- другие – 4 %.

Устойчивый рост годового потребления гелия составляет примерно 5 % в год [2].

После использования гелий в следствие своей лёгкости и «текучести» улетучивается в атмосферу, а его утилизация является крайне трудоёмкой. Гелий является невозобновляемым ресурсом, поэтому необходимы эффективные способы выделения и хранения гелия из имеющихся ресурсов этого газа.

Гелий (в основном ^4He) в земной атмосфере (земной гелий) – продукт α -распада тяжелых радиоактивных элементов (U, Th, Ac). Скорость образования гелия мала — за один год 1 т урана, связанного минералами, выделяет около $0,12 \text{ см}^3$ гелия. Далее он остаётся в земной коре (в природном газе) либо рассеивается из атмосферы в космос. Содержание другого стабильного изотопа ^3He крайне мало как в воздухе, так и в природном газе. Соотношения содержания $^3\text{He}/^4\text{He}$ составляет $1,1 \cdot 10^{-6}$ для воздуха и $1,4 \cdot 10^{-7}$ для природного газа [1]. Низкая скорость образования гелия объясняет низкое содержание гелия в природном газе и атмосфере.

В работе [5] автор обосновывает вариант извлечения гелия из воздуха на основе криогенного метода. На сегодняшний день на Земле гелий добывают в основном из природного газа, т.к. содержание гелия в атмосфере ничтожно мало, и такой подход требует больших энергетических затрат рис. 1.1.

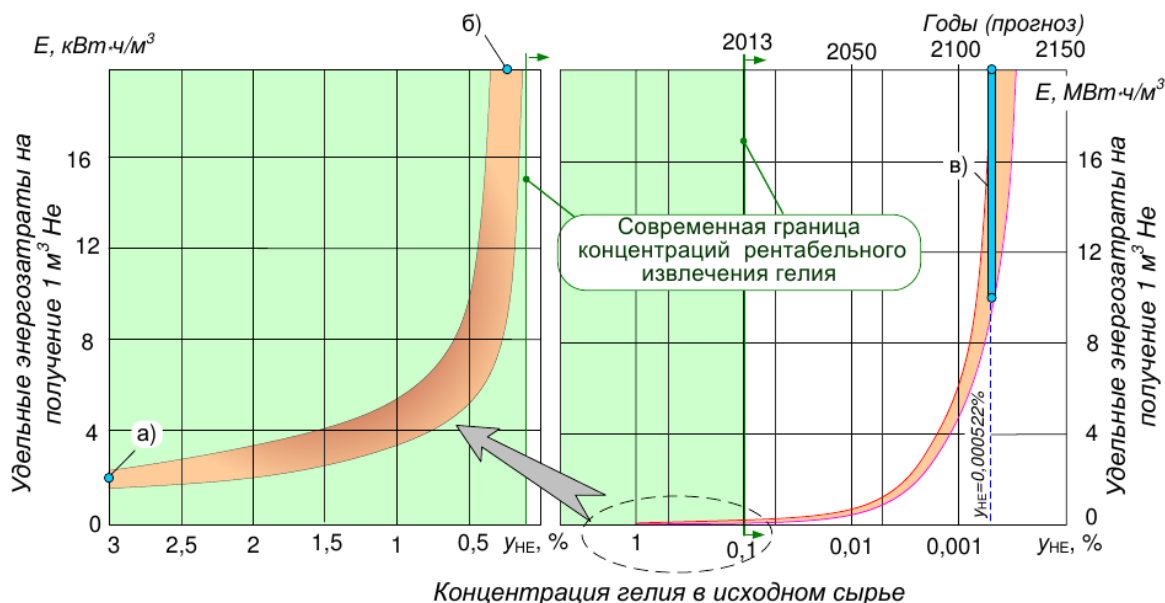


Рисунок 1.1 — Расход энергии на извлечение гелия криогенными методами в зависимости от состава исходного сырья. Вариант в) описывает энергозатраты при добыче гелия из воздуха [5].

Месторождения природного газа по содержанию гелия делятся на несколько основных типов (Таблица 1). Содержание гелия в месторождении коррелирует с возрастом продуктивных отложений [6].

Таблица 1 — Классификация природных газов по гелиеносности [6]

Преобладающие интервалы концентрации гелия, %	Гелиесодержание в газах	$^3\text{He}/^4\text{He}$
< 0,005	Весьма низкое	$10^{-7}-10^{-6}$
0,005-0,009	Низкое	$10^{-7}-10^{-6}$
0,010-0,049	Пониженное	10^{-7}
0,050-0,099	Повышенное	10^{-8}
0,100-1,000	Высокое	10^{-8}
> 1,000	Очень высокое	$10^{-8}-10^{-6}$

Достаточно обширное описание сырьевой базы гелия содержится в литературе [4; 6]. Нужно сказать, что основная добыча гелия ведётся в США (70 % от мировой), а выделения гелия из природного газа становится целесообразным при его содержании в смеси больше либо равном 0,1 %.

Месторождения газа в Восточной Сибири располагают значительными гелиеносными ресурсами углеводородов и являются идеальной базой для создания газоперерабатывающего, гелиевого и газохимического кластера для получения продукции с высокой добавленной стоимостью и создания необходимых и достаточных условий для динамичного экономического и социального развития территорий Сибири и Дальнего Востока. Подготовленные к промышленному освоению запасы природного газа Собинского, Ковыктинского и Чаяндинского месторождений составляют около 3 трлн. н. м³ (с гелиесодержанием от 0,2 % до 0,6 %). Прогнозные оценки освоения этих и других месторождений показывают, что Россия в ближайшем будущем может стать одним из крупнейших производителей и поставщиков гелия на внутренний и мировой рынок и одновременно удовлетворить потребности стран Юго-Восточной Азии и Тихоокеанского региона в природном газе.

Подготовка и комплексная переработка гелиеносного природного газа с целью выделения гелия, других ценных компонентов, и последующей доставки природного газа по газотранспортным сетям от месторождений к потребителям является актуальной научной и технологической задачей. Решение этой задачи и стро-

ительство газотранспортной системы «Сила Сибири», объединяющей Иркутский и Якутский центры газодобычи, станет в конечном итоге важным шагом в создании единой системы газоснабжения России. К настоящему времени для разделения газов используется три основных метода: криогенный, мембранный и адсорбционный.

1.1.1 Криогенный метод извлечения гелия из природного газа

В настоящее время в промышленном масштабе гелий извлекают из природного газа с помощью криогенной технологии, физическую основу которой составляет конденсация углеводородных фракций, являющихся основными компонентами природного газа. В результате выделения небольших объемов гелия из природного газа требуются высокие энергетических и капитальных затрат [5; 7].

ОАО «НПО «Гелиймаш» было разработано и выпущено подавляющее большинство криогенных гелиевых установок, работающих в России и странах ближнего зарубежья. Всего, начиная с первого гелиевого ожижителя, выпущенного в 60-е годы XX века, предприятием было поставлено около ста криогенных гелиевых установок различной производительности для научных центров, промышленных предприятий, исследовательских комплексов, больниц, нужд предприятий оборонного комплекса. На базе турбодетандеров собственной разработки с использованием результатов экспериментальных и теоретических работ были созданы криогенные гелиевые установки КГУ-500/4,5-140, КГУ-1600/3,8, КГУ-600/20, ориентированные, как на ожижительных, так и на рефрижераторный режимы на различных температурных уровнях от 3,8 К до 20 К. «НПО «Гелиймаш» создал гелиевые ожижители производительностью 700 л/ч по жидкому гелию для крупнейшего гелиевого центра Европы – Оренбургского гелиевого завода. Одна из последних криогенных гелиевых установок была поставлена Корпорации «ТВЭЛ» для тестирования сверхпроводящих элементов, предназначенных для европейского международного проекта термоядерного реактора ИТЭР в Кадараше. Создан ожижитель производительностью 200 л/ч, ведутся работы по созданию гелиевого ожижителя производительностью 1100 л/ч для СКО международного проекта NICA в ОИЯИ (Дубна). В крупных ожижителях гелия применены одноступенчатые жидкостно-паровые турбодетандеры вместо дроссельных вентилей,

что позволило значительно увеличить производительность установок. Аналогичными турбодетандерами оснащены три ожижителя гелия, которые более шести лет успешно работают в г. Оренбурге, а также крупный ожижитель гелия в Российском научном центре «Курчатовский институт» (Москва). ПАО «ГАЗПРОМ» – ОАО «НПО «Гелиймаш» в период 1980 – 1995 гг реализовали крупномасштабные российские технологии (до 10 млн. $\text{нм}^3/\text{год}$) по выделению, очистке и ожижению гелия. Все мощности по ожижению гелия на ОГЗ реализованы с помощью технологий и оборудования НПО «Гелиймаш» [8].

[9]

1.1.2 Мембранный метод для получения гелий-концентрата

1.1.3 Адсорбционные методы очистки гелия от примесей

1.1.4 Гибридные методы получения чистого гелия

1.1.5 Мембранно-сорбционный метод выделения гелия

1.2 Обзор по методам осреднения в механике и гетерогенным моделям механики многофазных сред

1.2.1 Феноменологическая теория описания многофазных (гетерогенных) сред

Литература [10; 11]

1.2.2 Использование осреднения по объему для получения основных уравнений механики многофазных (гетерогенных) сред

Литература [11—15]

1.2.3 Другие способы осреднения

Нужно добавить методы осреднения с помощью функции Грина на линейных систем диф. уравнений

1.3 Микросферы и сорбенты на их основе

1.3.1 Геометрия, физические, химические свойства

1.3.2 Области применения

Список литературы

1. *Фастовский В. Г.* Инертные газы / В. Г. Фастовский, А. Е. Ровинский, Ю. В. Петровский. — Изд. 2-е. — М. : Атомиздат, 1972. — 352 с.
2. *Якуцени В. П.* Традиционные и перспективные области применения гелия / В. П. Якуцени // Нефтегазовая геология. Теория и практика. — 2009. — Т. 4, № 1. — С. 1—13.
3. *Якуцени В. П.* Историко-аналитический обзор законодательного обеспечения эффективного использования и сохранения ресурсов гелия в США / В. П. Якуцени // Нефтегазовая геология. Теория и практика. — 2008. — Т. 3, № 4. — С. 1—9.
4. Комплексный реинжиниринг процессов хозяйственного освоения ресурсов гелия на Востоке России / В. А. Крюков [и др.]. — Новосибирск : ИЭОПП СО РАН, 2012. — 184 с.
5. *Симоненко Ю. М.* Криогенные методы получения гелия из атмосферы / Ю. М. Симоненко // Холодильная техника и технология. — 2014. — Т. 50, № 2. — С. 64—70.
6. *Якуцени В. П.* Сырьевая база гелия в мире и перспективы развития гелиевой промышленности / В. П. Якуцени // Нефтегазовая геология. Теория и практика. — 2014. — Т. 4, № 2. — С. 1—24.
7. *Андреев И. Л.* Гелиевая промышленность в России и мировой опыт создания и эксплуатации гелиевого оборудования / И. Л. Андреев // Хим. нефт. машиностр. — 1995. — Т. 2. — С. 16—22.
8. ОГ-1000 - Ожижитель гелия [Электронный ресурс]. — URL: <http://geliymash.ru/products/kriogennye-gelievye-ozhizhiteli-i-refrizheratory-og-1000.php> (дата обр. 10.08.2017).
9. *Степанов В. В.* Оптимизационные технико-экономические исследования энерготехнологических установок производства СПГ и электроэнергии с извлечением гелия / В. В. Степанов. — Ирк., 2009. — 26 с. — URL: <http://dlib.rsl.ru/viewer/01003472846> (дата обр. 11.08.2017).

10. *Рахматулин Х. А.* Основы газодинамики взаимопроникающих движений сжимаемых сред / Х. А. Рахматулин // Прикладная математика и механика. — 1956. — Т. 20, № 2. — С. 184—195.
11. *Нигматулин Р. И.* Динамика многофазных сред. Часть I. / Р. И. Нигматулин. — М.: Наука. Гл. ред. физ-мат лит., 1987.
12. *Нигматулин Р. И.* Механика сплошной среды. Кинематика. Динамика. Термодинамика. Статистическая динамика / Р. И. Нигматулин. — М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 640 с.
13. *Николаевский В. Н.* Пространственное осреднение и теория турбулентности / В. Н. Николаевский. — М. : АН СССР, 1961. — 69 с.
14. *Николаевский В. Н.* Собрание трудов. Геомеханика. Том 2. Земная кора. Нелинейная сейсмика. Вихри и ураганы / В. Н. Николаевский. — М.-Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Итститут компьютерных исследований, 2010. — 560 с.
15. *Whitaker S.* The Method of Volume Averaging / S. Whitaker. — Springer Science+Business Media Dordrecht, 1999. — С. 220.