



# Стекланные шарики для солнечного газа

Солнечный газ гелий обладает уникальными свойствами, благодаря которым он применим во многих областях науки и техники. Однако выделение гелия из природного газа требует колоссальных затрат. Сибирские ученые предлагают эффективный способ предварительного обогащения газа с помощью микросферического материала из отходов ТЭЦ. Эта технология позволит значительно снизить себестоимость чистого гелия

**Ключевые слова:** обогащение гелием, природный газ, математическое моделирование, ценосферы, избирательная проницаемость, разделение газов.  
**Key words:** helium enrichment, natural gas, mathematic simulation, cenospheres, selective permeability, gas separation

**Х**имический элемент с порядковым номером 2 – гелий – в обычных условиях существует в виде газа, который обладает непревзойденной химической инертностью. Среди всех известных веществ у него самая низкая растворимость в жидкостях, самая высокая теплопроводность и наименьшая температура конденсации. Кроме того, он самый легкий среди негорючих газов. Благодаря этим уникальным свойствам гелий незаменим в технике сверхнизких температур и высоких давлений; он также широко применяется в металлургии, медицине, производстве синтетических материалов и других самых разных областях науки и техники.

Запасы гелия на Земле огромны. Он содержится в атмосфере, океане, в земной коре. Однако повсюду он находится в смеси с другими газами, а концентрация его невысока. На нашей планете большая часть гелия содержится в ископаемом природном газе, из которого его и добывают. Месторождение газа считается богатым гелием, если его объемная доля превышает 0,5% (для сравнения, в атмосферном воздухе она в тысячи раз меньше). В настоящее время во всем мире для промышленного выделения гелия из природного газа используют криогенную технологию, основанную на методе низкотемпературной конденсации и последующей ректификации компонентов. Очищенный гелий сжижают и помещают в специальные хранилища или сразу же используют по назначению.

Работы при сверхнизких температурах требуют особых морозостойчивых материалов и сложной конструкции контрольно-измерительной аппаратуры, поэтому строительство гелиевых заводов весьма дорогостоящее мероприятие. Другой недостаток криогенного способа получения гелия – большие энергетические затраты на охлаждение и сжижение компонентов природного газа.

Актуальность совершенствования основного способа промышленного получения гелия несомненна. В мире постоянно обсуждаются идеи более экономичных технологий, которые не требовали бы низкотемпературных условий производства.

## Требуется сортировщик молекул

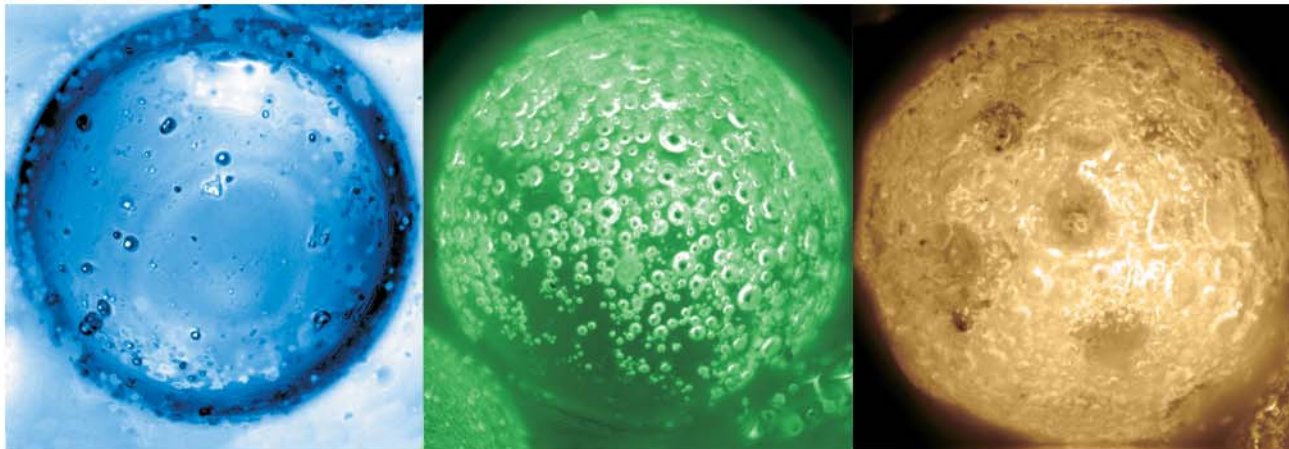
Одна из наиболее перспективных идей отделения гелия без использования низких температур связана с давним открытием того, что молекулы легких газов способны *диффундировать* (просачиваться) сквозь кристаллическую решетку различных материалов. Например, водород исключительно легко проникает сквозь пластинки из металла палладия; на основе этого знания реализован способ разделения водородсодержащей газовой смеси в сепараторе с тонкостенными палладиевыми мембранами.

Известно, что гелий хорошо проникает через кварцевое стекло. Но кварц – минерал очень тугоплавкий, поэтому изготовление тонких кварцевых трубок или пластин – весьма трудоемкая операция, а их хрупкость



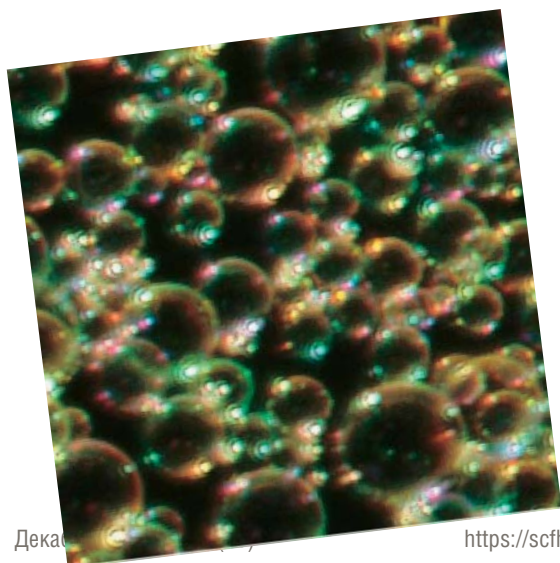
ВЕРЕЩАГИН Антон Сергеевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института теоретической и прикладной механики СО РАН (Новосибирск)

**Наиболее богатые гелием месторождения природного газа находятся в США. Этой стране принадлежит основная доля производства (около 85% от мирового) и потребления этого газа. Перспективы России в добыче гелия связаны с газовыми месторождениями Восточной Сибири, крупнейшим из которых является Собинское (Республика Эвенкия)**



Основу ценосфер составляет алюмосиликатная стеклофаза с переменным содержанием оксидов железа, магния и кальция. В стекло вкраплены кристаллические фазы – силикатный минерал муллит и кварц. Тончайшие иглы муллита выполняют роль своеобразной арматуры, повышающей прочностные характеристики стеклянной оболочки. Кварц образует своего рода каналы, по которым сквозь стенку ценосферы просачиваются молекулы легких газов. *Оптическая микроскопия. Фото предоставлены А. Г. Аншицем (Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск)*

**Микросферы – это полые тонкостенные стеклянные частицы диаметром от нескольких микрон до миллиметра. Изготовление синтетических микросфер с заданными свойствами обходится весьма дорого; их используют в производстве высокотехнологичного оборудования. Но существует и более доступная разновидность микросфер – так называемые ценосферы, являющиеся побочным продуктом сжигания угля на тепловых электростанциях. При сгорании угольной пыли температура достигает 1200–1700 °С. В этих условиях минеральная компонента (зола) расплавляется, образуя мельчайшие капли. Они уносятся газовым потоком, постепенно раздуваясь за счет расширения захваченных газовых включений, и в итоге застывают, сохраняя форму. Размеры получающихся таким образом сферических частиц составляют 5–400 мкм, а толщина их стенки 2–30 мкм. Низкая плотность (0,3–0,7 г/см<sup>3</sup>), значительная механическая прочность и термическая стабильность, прекрасные теплоизолирующие свойства, устойчивость к химически агрессивным средам, и наконец, дешевизна – благодаря всем этим качествам порошки из ценосфер широко используются в качестве наполнителя при производстве строительных материалов. Многообразие свойств ценосфер позволяет находить все новые направления их практического применения. Изучением ценосфер и исследованием создаваемых на их основе новых материалов и технологий занимаются в Институте химии и химической технологии СО РАН (Красноярск)**



Дорогостоящие прозрачные синтетические микросферы типа МСВ-1Л имеют диаметр 10–90 мкм и среднюю толщину оболочки около 1 мкм. Они могут использоваться при давлении до 45 атм и температуре не выше 650 °С. *Фотография предоставлена В. Н. Зиновьевым*

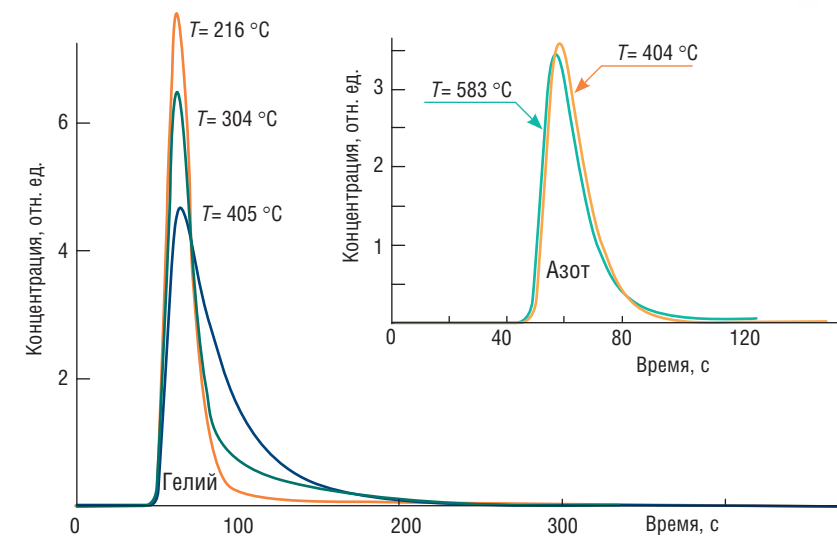
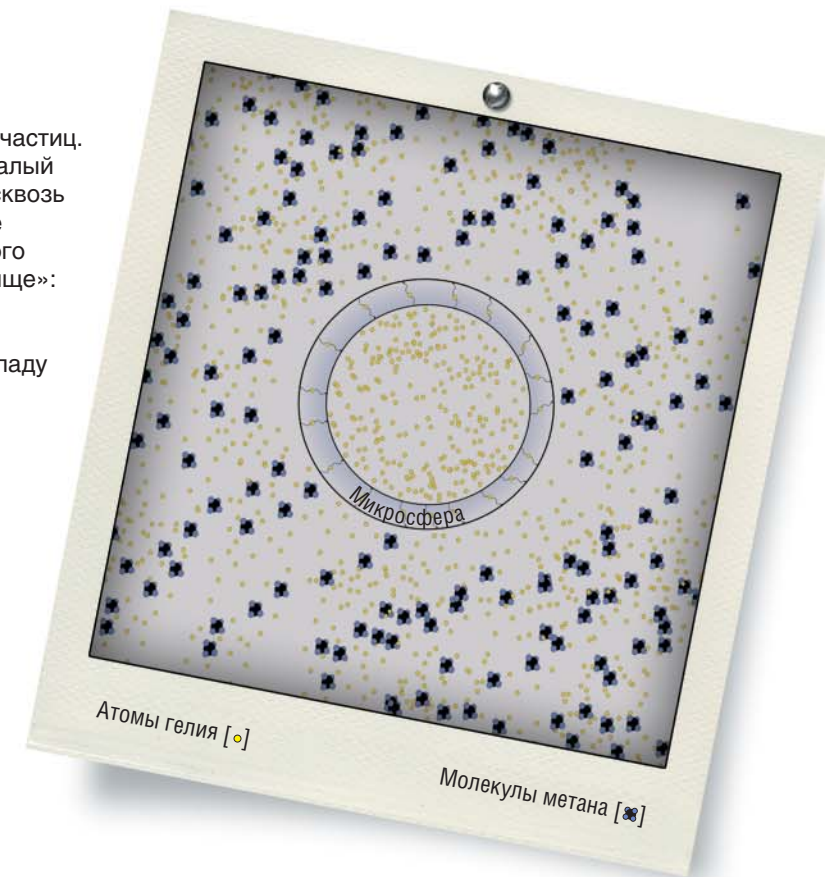
Оболочка микросфер проницаема не для всех частиц. Одноатомные молекулы гелия имеют самый малый размер (около 0,2 нм) и легко просачиваются сквозь стенку. Диффузия идет интенсивнее при более высоком давлении. Молекулы метана (основного компонента природного газа) почти вдвое «толще»: они не могут проникнуть внутрь. Интенсивность диффузионного потока гелия в первом приближении пропорциональна перепаду парциальных давлений

ставит под сомнение надежность сепарационных агрегатов на такой основе. Поэтому до недавних пор предлагаемые технические решения не могли серьезно конкурировать с криогенной технологией ни по производительности, ни по капитальным затратам.

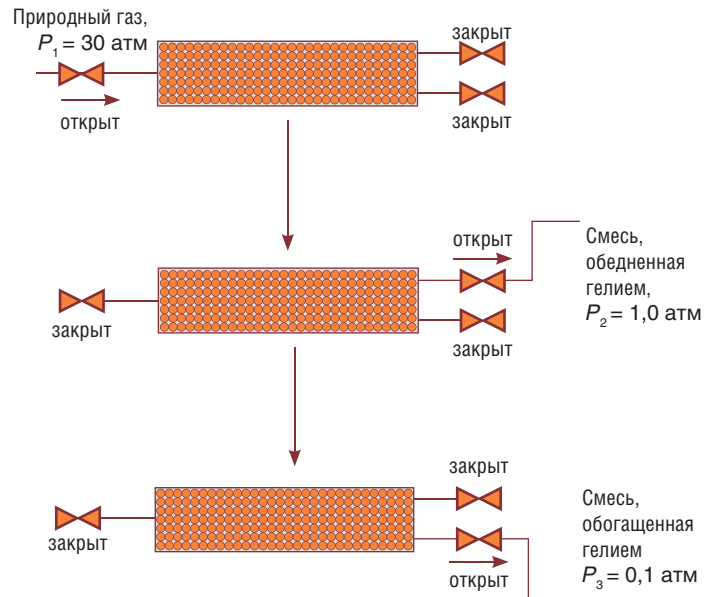
Возобновление интереса специалистов к «теплым» способам концентрирования гелия связано с результатами научных исследований свойств наполнителей стройматериалов, проводимых в Институте химии и химической технологии СО РАН (Красноярск). Конкретно речь идет о так называемых *ценосферах* – тонкостенных стеклянных шариках микроскопического размера, являющихся продуктами попутной переработки зольных компонентов угольной пыли.

Изучение фазового состава вещества ценосфер показало наличие в нем кристаллической фазы кварца, следовательно, их стенки проницаемы для гелия. Это навело ученых из Института теоретической и прикладной механики СО РАН (Новосибирск) на мысль о возможном разделении гелийсодержащего газа с помощью этих микрочастиц.

Чтобы проверить эту гипотезу, в институте исследовали проницаемость различных газов внутрь ценосфер. Результаты хроматографических опытов свидетельствуют о том, что из компонентов природного газа только гелий способен проникать сквозь оболочку ценосфер.



Суть хроматографического анализа – различение веществ по неодинаковой способности их молекул проникать в микрочастицы твердого материала и временно сорбироваться (удерживаться) в них. В эксперименте на вход колонны, заполненной порошком ценосфер, подают короткий импульс исследуемого газа, и с этого момента регистрируется зависимость его концентрации на выходе от времени. Изменение формы и высоты сигнала от гелия с ростом температуры указывает на увеличение проницаемости ценосфер. Для других исследованных газов (азота, метана и др.) такого эффекта не обнаружено



**Этап I:** заполнение колонны газовой смесью. Смесью подается внутрь колонны под высоким давлением. Как только волна давления достигает середины колонны, вход перекрывают. В течение паузы микросферы постепенно наполняются гелием

**Этап II:** откачивание смеси, обедненной гелием. Выход колонны открывают, газовую смесь быстро откачивают, понижая давление снаружи микросфер, и выход перекрывают. В течение последующей паузы микросферы постепенно освобождаются от гелия

**Этап III:** выход смеси, обогащенной гелием. Выход вновь открывают, и из колонны выкачивают обогащенный гелием газ. По завершении процесса выход закрывают, и колонна готова к началу следующего цикла

Рабочий цикл концентратора гелия состоит из трех этапов.

Если за один цикл приемлемой концентрации гелия достичь не удастся, обогащенную гелием смесь можно вновь вернуть в разделительную колонну для осуществления повторного цикла с целью дальнейшего концентрирования.

Для обеспечения непрерывного процесса обогащения газовой смеси также можно организовать каскад из нескольких колонн, работающих параллельно, со сдвигом по времени.

Комбинация этих режимов (последовательного и параллельного) работы колонн позволяет добиться высокого коэффициента обогащения природного газа гелием для последующей эффективной ректификации

Следующий уровень исследований – количественные эксперименты. Надо было выяснить, в какой мере температура, состав и давление газа влияют на проницаемость микросфер. Поток гелия рассчитывали по скорости изменения давления снаружи микросфер, а внутреннее давление газа оценивали из баланса вещества.

## От эксперимента к технологии

На основе полученной в ходе экспериментов информации изобретатели предложили схему концентрирования гелия в заполненной микросферами колонне. Процесс осуществляется в три этапа: закачка исходной смеси при высоком давлении и абсорбция гелия микросферами, быстрое вакуумирование или продувка колонны с последующей десорбцией гелия из микросфер при низком давлении, выкачивание газа, обогащенного полезным продуктом.

Если для окончательной очистки гелия от примесей потребуется последующая криогенная обработка газа, то ее себестоимость будет уже в разы меньше.

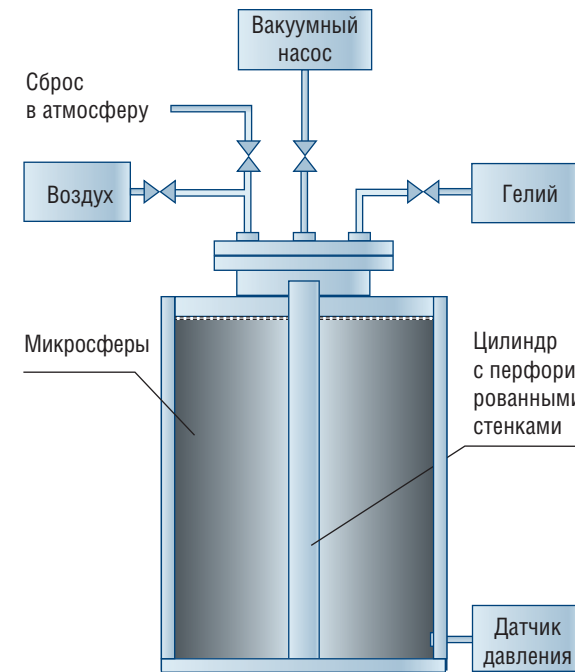
Воплощение предложенной идеи в промышленном масштабе требует инженерных расчетов обогатительной установки. На выход гелия могут влиять не только исходная его концентрация, температура, давление на входе и выходе разделительной колонны, но также ее габариты и расположение, фракция и плотность упаковки микросфер и много других факторов. Необходимо также испытать разные режимы функционирования каскада колонн и определить условия достижения оптимальных параметров процесса.

Для решения этого вопроса на основе уравнений механики многофазных сред создана математическая модель движения гелийсодержащей смеси в колонне сквозь слой избирательно проницаемых микросфер.

Важный этап – верификация математической модели и ее вычислительных схем. Было проведено сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными, полученными на специально созданном в лаборатории испытательном стенде. Оно подтвердило правильность математического описания протекающих физических процессов и позволило уточнить числовые значения их параметров.

Первые проведенные численные расчеты рабочего цикла в заполненной ценосферами колонне промышленных размеров продемонстрировали возможность десятикратного обогащения смеси, содержащей изначально 1% гелия. И столь высокая эффективность – не предел. Нужны дальнейшие теоретические расчеты и экспериментальная апробация.

Вскоре предстоит испытания ценосфер для практического извлечения гелия из природного газа, добываемого в Сибири. На опытном производстве уже конструируют пилотную установку, пригодную к работе в реальных условиях. И, кажется, вот-вот наступит то время, когда гелий из сибирских месторождений станет обогащать нашу страну.



Основной элемент испытательного стенда, созданного в Институте прикладной и теоретической механики СО РАН, представляет собой мини-прототип одиночной гелийотделительной колонны. Он предназначен для изучения процесса концентрирования гелия в контролируемых условиях. Это необходимо для определения параметров математической модели, которая используется для оптимизации процесса и проектирования обогатительного оборудования



### Литература

Долгушев С.В., Фомин В.М. Гелий: его значение в промышленности, современные и перспективные способы производства. Новосибирск, 2003. 23 с. (Препринт ИТПМ СО РАН; 5 – 2003).

Безотходные отходы // НАУКА из первых рук. 2009. № 6 (30). С. 94–95.

Верещагин А.С., Верещагин С.Н., Фомин В.М. Математическое моделирование движения импульса концентрации гелия по колонке, заполненной ценосферами // ПМТФ. 2007. Т. 48, № 3. С. 92–102.

Верещагин С.Н., Куртеева Л.И., Рабчевская А.А. и др. Использование ценосфер летучих зол от сжигания каменных углей для процессов диффузионного разделения газов // Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов: Тр. Всерос. конф. М., 2002.

Верещагин А.С., Зиновьев В.Н., Пак А.Ю. и др. Оценка коэффициента проницаемости стенок микросфер // Вестн. НГУ. Сер. Физика. 2010. Т. 5, вып. 2. С. 8–16.

Долгушев С.В., Фомин В.М. Циклическое обогащение гелием природного газа в колонке со стеклянными микросферами // Вычислительная механика сплошных сред – Computational Continuum Mechanics. 2008. № 4

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта СО РАН № 12 и комплексного проекта СО РАН – NSC № 143 при поддержке грантов Президента РФ (МК-4276.2010.1) и администрации Новосибирской области