

## ОБОГАЩЕНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА ГЕЛИЕМ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ДИФфуЗИОННО-СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ В СЛОЕ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР

С.В. Долгушев, В.М. Фомин

*Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия*

Проведено численное исследование динамики заполнения колонки с плотным слоем полых стеклянных микросфер метано-гелиевой смесью при ступенчатом и плавном повышении давления на входе. Оболочки микросфер из кварцевого стекла являются проницаемыми для гелия и не пропускают метан. Расчеты выполнены в одномерном изотермическом приближении при различных значениях радиуса микросфер, толщины их оболочки и температуры. Численно решались уравнения, описывающие динамику газовой смеси и кинетику поглощения гелия микросферами. Соотношение скорости заполнения колонки газом и скорости поглощения гелия отдельными микросферами определяет режим процесса. В случае медленного движения волны давления (малая скорость заполнения колонки) имеет место равновесный (волновой) режим. При быстром заполнении колонки, когда характерные времена заполнения колонки смесью и процесса насыщения микросфер гелием существенно различаются, режим работы колонки является неравновесным. Полученные результаты предполагается использовать при разработке некриогенных методов обогащения природного газа гелием и разделения смесей.

## HELIUM ENRICHMENT OF NATURAL GAS IN NON-STEADY DIFFUSION-SORPTION PROCESSES IN THE BED OF GLASS MICROSPHERES

S.V. Dolgushev and V.M. Fomin

*Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS, Novosibirsk, 630090, Russia*

A numerical study of the dynamics of filling a column containing a packed bed of hollow glass microspheres with a methane-helium mixture is carried out for cases of stepwise and smooth pressure rise at the column entrance. The quartz glass shells of microspheres are permeable to helium and impermeable to methane. Computations are performed in one-dimensional isothermal approximation for different values of the microsphere radius, shell thickness and temperature. The equations governing the gas mixture dynamics and helium sorption by microspheres are solved numerically. The relation between the rate of column filling with a gas and the rate of helium sorption by individual microspheres defines the regime of the process. In the case of the slow movement of a pressure wave (low rate of column filling), an equilibrium (wave) regime takes place. In the case of rapid column filling when the characteristic time of column filling with the mixture and the time of microsphere saturation with helium are considerably different, the operation regime of the column appears to be non-equilibrium. The results obtained are supposed to be used for the development of non-cryogenic methods of natural gas enrichment with helium and separation of mixtures.

### 1. Введение

В настоящее время основной объем гелия производится из природного газа некоторых месторождений с использованием криогенных установок [1–4]. Для их сооружения требуются специальные криогенные материалы, а на ожижение основной массы сырьевого газа в технологическом процессе затрачивается значительное количество энергии. Поскольку основные запасы гелиенесущих природных газов

Восточной Сибири расположены вдали от существующих промышленных установок, для производства гелия весьма актуальной представляется разработка некриогенного, более простого и экономичного метода, который позволял бы извлекать гелий прямо на месторождении при подготовке газа к транспорту. Не исключено, что такой способ можно совместить с другими операциями (очистка от твердых и жидких частиц, осушка, удаление тяжелых углеводородных фракций, углекислого газа, других примесей), встраивая блок для извлечения гелия в технологическую цепочку подготовки газа или интегрируя процесс извлечения гелия с одной или несколькими из упомянутых операций. При этом необязательно продукт доводить до коммерческого качества прямо на месторождении. Возможно, оптимальным вариантом является получение гелиевого концентрата (газовой смеси с концентрацией гелия несколько десятков процентов) с последующей закачкой его в подземные хранилища. Дальнейшая очистка и транспорт гелия к местам потребления должны осуществляться с учетом текущего спроса на этот материал.

В данной работе выполнено численное исследование процессов, происходящих в колонке, упакованной слоем полых стеклянных (из кварцевого стекла) микросфер, при течении через нее модельной метано-гелиевой смеси, соответствующей по составу природному газу (0,5% объемных гелия). Предполагается, что такая колонка является ключевым элементом установки для обогащения природного газа с помощью предложенного ранее некриогенного метода [5]. Этот метод сочетает в себе два принципа разделения газовых смесей — мембранный [6] и сорбционный [7]. Материалом, поглощающим и удерживающим гелий, являются полые стеклянные микросферы. Известно, что стекла (лучшие свойства в этом отношении имеет кварцевое стекло) обладают относительно высокой проницаемостью для гелия и практически непроницаемы для молекул остальных компонентов природного газа [8]. На этом основан один из мембранных способов выделения и очистки гелия с помощью полых волокон из кварцевого стекла [6]. Полые микросферы обладают тем преимуществом перед волокнами, что их оболочка имеет микронную толщину, и это позволяет существенно увеличить скорость проникания в них гелия при обычных температурах (без нагрева), а разрушение отдельных микросфер не приведет к снижению эффективности метода.

Современное производство позволяет получать большие объемы микросфер различного состава [9]. Так в качестве сорбента гелия предполагается использовать стеклокристаллические микросферы (ценосферы), содержащиеся в зольных отходах сжигания каменного угля некоторых марок в топках ТЭС [10]. Результаты проведенных в СО РАН (ИТПМ, г. Новосибирск и ИХХТ, г. Красноярск) экспериментальных и теоретических исследований по поглощению гелия и других газов ценосферами [11, 12] показывают, что эти частицы могут служить материалом для эффективного обогащения гелием природного газа.

## 2. Физико-математическая постановка задачи

Некриогенный способ обогащения гелием смеси аналогичен методу короткоциклового безнагревной адсорбции — методу Pressure Swing Adsorption (PSA-процессу) [7]. Движущей силой поглощения гелия ценосферами является разность парциальных давлений гелия по обе стороны оболочки микросферы [6], приводящая к мембранному процессу проникания гелия из области с повышенным парциальным давлением (окружающая частицу среда) в область с пониженным давлением (полость микросферы). Начальной стадией цикла обогащения является подача под давлением на вход колонки исходной смеси, ее течение в слое микросфер и проникание гелия внутрь микросфер за счет разницы его парциальных давлений внутри и вне этих частиц. Когда

микросферы насыщаются (парциальные давления гелия вне и внутри ценосфер выравниваются), подача смеси в колонку прекращается и производится быстрое снижение давления смеси до наименьших возможных значений. Затем следует стадия извлечения гелия из ценосфер при пониженном парциальном давлении гелия в колонке (парциальное давление внутри частиц теперь превышает его значение вне микросфер). Это ведет к обогащению гелием смеси, вытекающей из колонки. После удаления гелия из микросфер (регенерации ценосфер) и его откачки в специальную емкость на вход подается исходная смесь под давлением и цикл повторяется. Установка может состоять из нескольких колонок, в которых управление потоками и регенерация микросфер осуществляются переключением клапанов в соответствии с заданным алгоритмом.

Здесь приводятся результаты, полученные для простейших схем сорбционных установок, разработанных, например, Скарстромом [7].

Рассматривается следующий процесс. Закрытая на одном конце ( $x=l$ ) труба заполнена полыми стеклянными микросферами с объемной долей  $m=0,6$  и метано-гелиевой смесью с давлением, до момента времени  $t=0$  равным  $P_0=1\cdot 10^5$  Па. При этом парциальные давления гелия внутри и вне микросфер совпадают. Внутри микросфер может проникать только гелий, проницаемость стеклянных оболочек для метана практически равна нулю.

Рассчитывается изотермический процесс наполнения емкости с микросферами газовой смесью для двух значений температуры — 300 и 450°К. В момент времени  $t=0$  на вход колонки подается метано-гелиевая смесь того же состава под высоким давлением  $P_C$  ( $10^7$  Па). Это приводит к распространению вдоль колонки волны давления, за фронтом которой происходит поглощение гелия микросферами, обусловленное превышением парциального давления этого газа в межчастичном пространстве по сравнению с давлением внутри микросфер. Возникает волна концентрации гелия, следующая за волной давления, а между ними образуется зона, где течет смесь, обедненная гелием. Протяженность зоны определяется сорбционной емкостью микросфер, величина которой невелика, поскольку плотность поглощенного внутрь микросфер гелия не превышает плотности гелия вне микросфер. Процесс считается одномерным. Все микросферы одинаковы и равномерно заполняют колонку. Диффузия гелия через оболочки микросфер предполагается квазистационарной. Компоненты смеси считаются идеальными — выполняются законы Дальтона и Менделеева–Клайперона.

Следуя работе [13], уравнения, описывающие течение газовой смеси в слое микросфер в одномерном приближении с постоянной температурой в случае, когда скорость твердой фазы равна нулю, представляются в виде:

$$\frac{\partial P_1^{ex}}{\partial t} + \frac{\partial P_1^{ex} U}{\partial x} = -Z(P_1^{ex} - P_1^{in}); \quad (1)$$

$$\frac{\partial P_1^{in}}{\partial t} = B(P_1^{ex} - P_1^{in}); \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}[(\omega P_1^{ex} + P_2^{ex})U] + \frac{\partial}{\partial x}[(\omega P_1^{ex} + P_2^{ex})U^2 + R_2 T(P_1^{ex} + P_2^{ex})] = -IU; \quad (3)$$

$$\frac{\partial P_2^{ex}}{\partial t} + \frac{\partial P_2^{ex} U}{\partial x} = 0; \quad (4)$$

$$Z = \frac{3m\beta R_u T Q}{(1-m)(1-\beta)R_+^2}; \quad B = \frac{3R_u T Q}{(1-\beta)\beta^2 R_+^2}; \quad I = \frac{9}{2} \frac{mR_2 T \eta}{(1-m)R_+^2}.$$

В этих формулах введены обозначения:  $x$  — осевая координата;  $t$  — время;  $P$  — давление;  $T$  — температура;  $U$  — средняя скорость течения газа между микросферами;  $R_u$  — универсальная газовая постоянная;  $R_2$  — газовая постоянная метана;  $R_+, R_-$  — радиусы внешней и внутренней поверхности микросфер;  $\beta = R_- / R_+$ ;  $\omega = \mu_1 / \mu_2$  — отношение масс молей компонентов;  $\eta$  — динамическая вязкость смеси газов;  $Q$  — коэффициент проницаемости гелия в материале оболочки микросферы [кмоль·м/(м<sup>2</sup>·с·Па)]. Нижний индекс 1 или 2 обозначает гелий или метан, верхний индекс  $ex$  или  $in$  — параметры газа вне или внутри микросфер соответственно. Для вычисления вязкости газовой смеси используется формула Уилке [14]:

$$\eta(T) = \frac{\chi_1 \eta_1(T)}{\chi_1 + \frac{\chi_2}{\sqrt{8}} (1 + \omega)^{-1/2} \left[ 1 + \sqrt{\frac{\eta_1(T)}{\eta_2(T)} \frac{1}{\omega^{1/4}}} \right]^2} + \frac{\chi_2 \eta_2(T)}{\chi_2 + \frac{\chi_1}{\sqrt{8}} (1 + \omega^{-1})^{-1/2} \left[ 1 + \sqrt{\frac{\eta_2(T)}{\eta_1(T)} \omega^{1/4}} \right]^2},$$

где  $\chi_1$  и  $\chi_2$  — мольные доли компонентов, определяемые формулами  $\chi_1 = P_1^{ex} / (P_1^{ex} + P_2^{ex})$ ,  $\chi_2 = P_2^{ex} / (P_1^{ex} + P_2^{ex})$ ;  $\eta_i(T)$  — зависящая от температуры вязкость чистого  $i$ -го компонента, которая согласно соотношению Сатерленда [14] имеет вид:

$$\eta_i(T) = \eta_{i0} \frac{T_{i0} + C}{T + C} \left( \frac{T}{T_{i0}} \right)^{3/2}.$$

Входящие сюда константы взяты из работы [14]: для гелия  $\eta_{10} = 1,885 \cdot 10^{-5}$  Па·с,  $C = 80$  °К; для метана  $\eta_{20} = 1,022 \cdot 10^{-5}$  Па·с,  $C = 164$  °К. Коэффициент проницаемости гелия в кварцевом стекле вычисляется по аппроксимационной формуле  $Q = 6 \cdot 10^{-17} \exp(-2220/T)$  (точность несколько процентов для  $300 < T < 500$  °К), полученной в работе [8] на основании табличных данных.

Начальные данные задаются в виде однородных распределений давлений ( $P_0 = 10^5$  Па) и нулевой скорости

$$P_1^{ex} = P_{10}^{ex} = \chi_{10} P_0, \quad P_2^{ex} = P_{20}^{ex} = \chi_{20} P_0, \quad U = 0, \quad t = 0, \quad 0 \leq x \leq l,$$

и принимаются граничные условия:

— на открытом конце колонки, где подается разделяемая смесь,

$$P_1 = P_{1C} = \chi_{10} P_C, \quad P_2 = P_{2C} = \chi_{20} P_C, \quad t > 0, \quad x = 0,$$

$P_C$  — постоянное давление подаваемой на вход смеси;

— на закрытом конце колонки

$$U = 0, \quad t > 0, \quad x = l.$$

Уравнения (1)–(4) обезразмериваются путем выражения парциальных давлений гелия и метана через парциальное давление метана на входе колонки  $P_{2C}$ , скорость — через  $\sqrt{R_2 T}$ , пространственная координата — через длину колонки  $l$ , время — через  $l/\sqrt{R_2 T}$ . Длина колонки полагается равной 10 м.

Задача решается численно с помощью полунявной схемы Мак-Кормака [15]. Условия в граничной точке на входе колонки для парциальных давлений компонентов имеют вид (10), скорость и давление гелия внутри микросфер в этой точке определяются путем линейной экстраполяции этих параметров в двух соседних точках счетной области. В граничной точке, соответствующей закрытому концу колонки, вычисления проводятся с использованием метода отражения величин давлений и импульса. При необходимости, в случае появления сильных осцилляций величин вблизи фронта волны давления, проводится их сглаживание по значениям в трех точках в этой области. Ось  $x$  разбивается на 200 равных отрезков; более мелкая сетка не приводит к существенному изменению результатов.

### 3. Результаты расчетов

Результаты расчетов представлены на рисунках 1–4 в виде координатных зависимостей от времени скорости газа, полного давления смеси и парциальных давлений гелия вне и внутри микросфер. Моменты времени  $t$  (с) (цифра 1 –  $t = 2,5$ ; 2 –  $10,35$ ; 3 –  $41,2$ ; 4 –  $57,5$ ; 5 –  $114$ ; 6 –  $287$ ) (Рис. 1–3) и (цифра 1 –  $t = 0,066$ ; 2 –  $0,28$ ; 3 –  $1,1$ ; 4 –  $2,1$ ; 5 –  $7,6$ ; 6 –  $40,1$ ; 7 –  $t = 84,1$  (Рис. 4), для которых построены кривые, соответствуют различным этапам движения волны давления вдоль колонки (моменты прохождения фронтом волны точек  $x = 0,25l$ ;  $0,5l$ ;  $0,75l$  и  $l$ ), а после достижения этой волной закрытого конца колонки  $x = l$  — различным этапам возрастания давления до значений  $P = 0,25P_C$ ;  $0,5P_C$ ;  $0,75P_C$ ;  $0,95P_C$  и  $0,99P_C$ . Картина эволюции профилей полного давления и скорости имеет одинаковый качественный вид для всех изученных здесь вариантов (равновесных и неравновесных), однако количественные различия существенны. По характеру она также совпадает с картиной, которая получается при решении аналогичной задачи с использованием вместо уравнения (3) закона Дарси.

Величины безразмерных значений скорости газа  $U/\sqrt{R_2 T}$  (Рис. 1), полного давления  $P/P_{2C}$  (Рис. 2), парциального давления гелия вне микросфер  $P_1^{ex}/P_{2C}$  (сплошные линии) и внутри микросфер  $P_1^{in}/P_{2C}$  (штриховые линии) (Рис. 3, 4) вычислены при следующих условиях: начальная молярная концентрация гелия 0,5%; радиус микросфер 2,5 мкм; температура 300°K. Цифры 1, 2, 3 соответствуют моментам времени, когда волна давления проходит расстояния  $0,25l$ ,  $0,5l$  и  $l$ , а цифры 4, 5, 6 — моментам времени, когда давление газа на конце колонки достигает значений  $0,25P_C$ ,  $0,5P_C$  и  $0,99P_C$ . Этот вариант расчета соответствует квазиравновесному режиму поглощения гелия микросферами, при котором распределение давления гелия внутри микросфер практически не отстает от соответствующего значения вне микросфер при подходе волны концентрации к концу колонки.

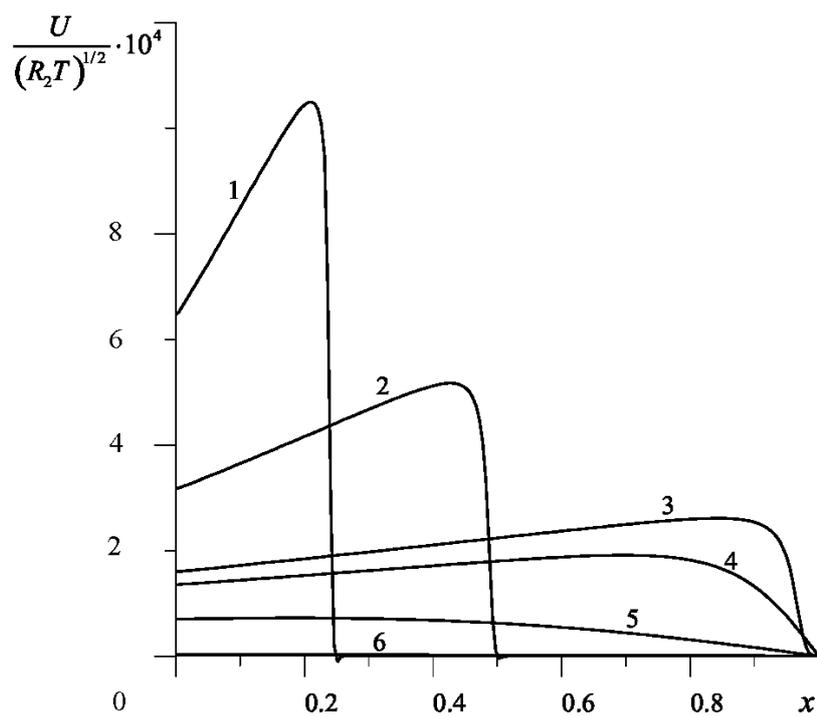


Рис. 1. Распределение скорости смеси вдоль колонки.

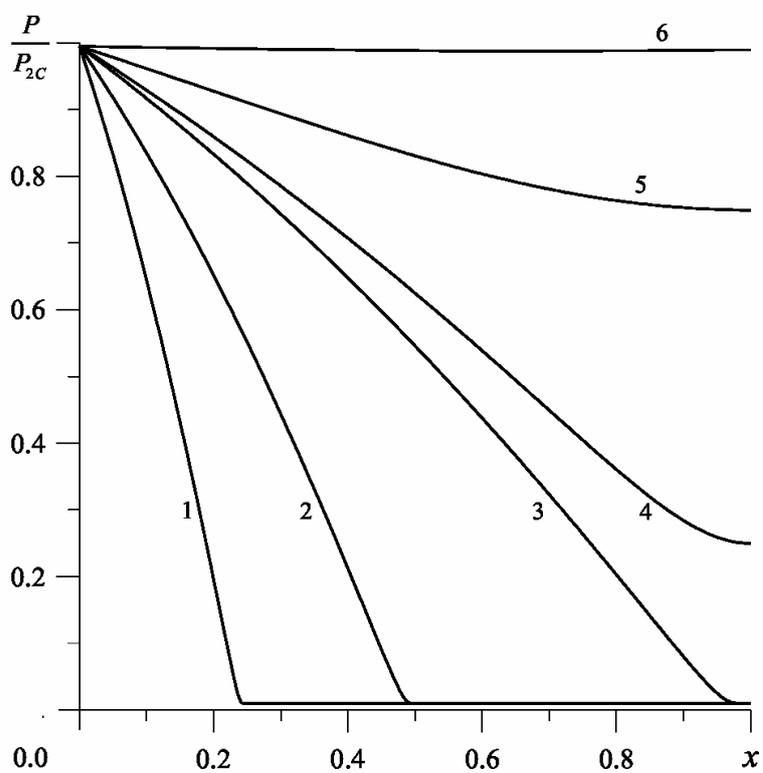


Рис. 2. Распределение полного давления смеси вдоль колонки.

Пример эволюции давления гелия вне микросфер (сплошные линии) и давления гелия, проникшего в полость микросфер (штриховые линии) в случае неравновесного процесса показан на рисунке 4. В этом варианте расчетов радиус микросфер составляет 15 мкм, остальные параметры те же, что в выше упомянутом варианте. Цифры от 1 до 5 качественно соответствуют тем же этапам движения волны давления и роста давления на конце колонки, что и в случае  $R_+ = 2,5$  мкм; цифры 6 и 7 соответствуют временам, когда давление на конце колонки составляет  $0,75P_C$  и  $0,99P_C$ . В данном случае поглощение гелия микросферами начинается лишь после заполнения колонки смесью и происходит практически однородно по координате при постоянном давлении, равном давлению смеси на входе. По мере выравнивания парциальных давлений гелия вне и внутри микросфер смесь вне микросфер обедняется гелием.

Результаты расчетов, проведенных для температуры 450°K, показывают, что нагревание системы приближает режим заполнения микросфер гелием к равновесному. На графиках это проявляется в том, что кривые давлений гелия вне и внутри микросфер радиуса 2,5 мкм становятся практически неразличимыми, а в случае микросфер радиуса 15 мкм заметное наполнение микросфер гелием происходит сразу же после прохождения волны давления, хотя этот процесс отстает от продвижения волны парциального давления гелия.

Из анализа расчетных данных следует также, что скорость движения волны давления уменьшается с уменьшением радиуса микросфер, что связано с увеличением удельной силы вязкого сопротивления. Соответственно увеличивается время, требуемое для заполнения колонки смесью. В зависимости от соотношения скорости газа и скорости поглощения гелия микросферами можно идентифицировать два предельных режима работы сорбционной колонки: равновесный и замороженный.

Равновесный режим характеризуется относительно быстрым заполнением микросфер гелием. В результате динамика процесса представляется в виде волны давления и следующей за ней волны сорбции, за которой происходит насыщение микросфер гелием. Газовая смесь в промежутке между этими двумя волнами обеднена гелием, а давление гелия внутри микросфер почти не изменяется. За волной сорбции состав смеси близок к исходному, при этом парциальное давление гелия внутри микросфер возрастает до значения этой величины вне микросфер. В конце равновесного процесса заполнения колонки, когда движение газа прекращается, фронт сорбции занимает фиксированное положение, разделяя колонку на две области. В одной из них, прилегающей к закрытому концу колонки, в смеси содержится больше метана, а парциальные давления гелия внутри и вне микросфер малы. В другой области, расположенной между открытым концом колонки и фронтом сорбции, значения парциального давления гелия внутри и вне микросфер совпадают и соответствуют составу исходной смеси. Если теперь осуществить вывод газов из указанных областей колонки в различные емкости, а затем с помощью вакуумирования или другого процесса извлечь из микросфер гелий, то гелий-метановая смесь разделится на две части, одна из которых обогащена гелием, а в другой — содержание гелия понижено.

При замороженном режиме сначала колонка заполняется смесью постоянного состава, а поглощение гелия микросферами в это время не принимается во внимание. Затем микросферы относительно медленно поглощают гелий, и по мере роста давления гелия внутри микросфер происходит его падение вне микросфер при постоянном (входном) давлении смеси. Изобарическое и изотермическое поглощение и, как следствие, уменьшение парциального давления гелия в колонке компенсируется притоком небольшой массы смеси на входе колонки. В результате в колонке образуются

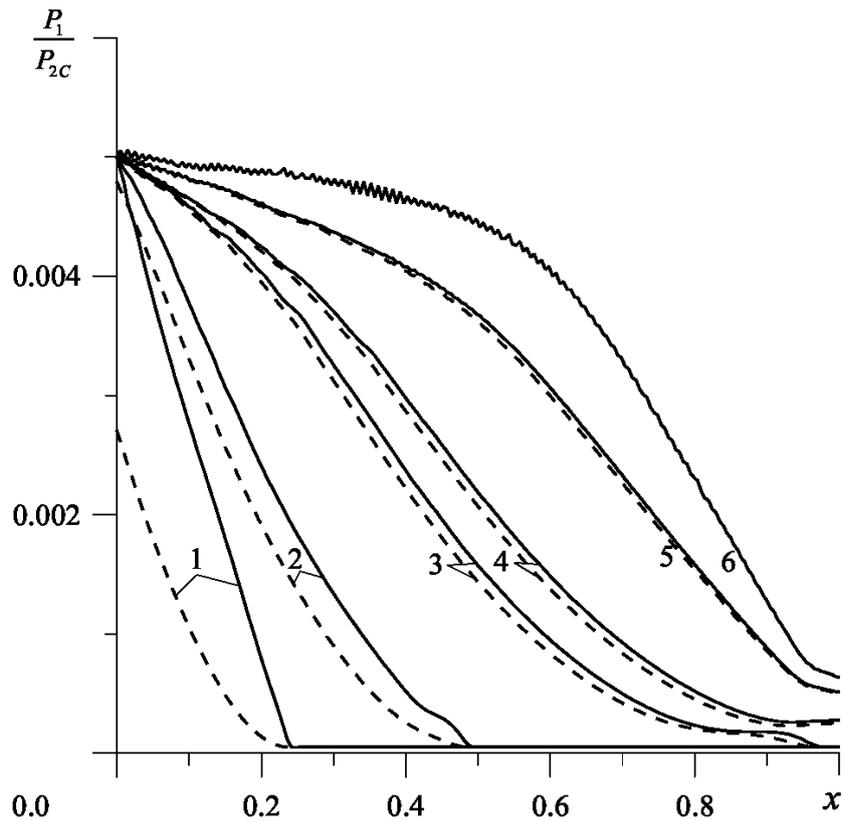


Рис. 3. Распределение вдоль колонки парциального давления гелия в свободном объеме (сплошные линии) и внутри микросфер (штриховые линии).

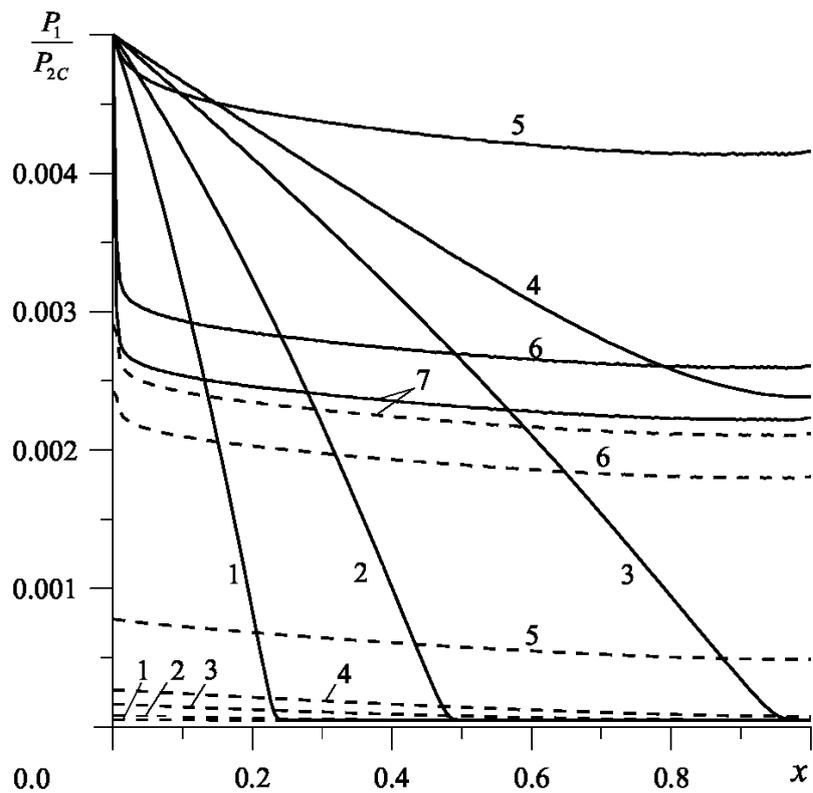


Рис. 4. Распределение вдоль колонки парциального давления гелия в свободном объеме (сплошные линии) и внутри микросфер (штриховые линии).

две области, находящиеся при одинаковом давлении. В одной из них, примыкающей к закрытому концу колонки и обедненной гелием, параметры смеси распределяются равномерно, а давление гелия внутри микросфер выше, чем до начала процесса. В другой области — возле открытого конца колонки, у компонентов смеси происходит монотонное (приблизительно линейное) изменение величины парциальных давлений от их значений на входе до тех, которые наблюдаются во второй области. Протяженность этой зоны невелика. Хотя здесь емкость микросфер используется не в полной мере, как в первом случае, а достигаемые значения коэффициента обогащения смеси гелием существенно ниже. Такой режим работы колонки также представляет интерес с точки зрения технологии разделения. Возможно, он окажется более простым и менее капиталоемким при практической реализации, поскольку различие временных масштабов процессов заполнения смесью объема колонки и поглощения гелия микросферами смягчает некоторые требования к аппаратуре, управляющей клапанами подачи и сброса давления. Повышение температуры приводит к увеличению коэффициента проницаемости стекла для гелия и способствует превращению процесса заполнения колонки в квазиравновесный. Этому способствует и уменьшение размера микросфер, приводящее к более медленному заполнению колонки смесью.

Расчеты показывают, что один из способов обеспечения квазиравновесного режима сорбции гелия, состоит в плавном повышении давления смеси на входе в колонку. В этом случае скорость газа возрастает медленнее, чем при ступенчатом росте давления, и фронт давления гелия внутри микросфер не отстает значительно от фронта давления гелия вне микросфер.

Проведены вычисления для случаев постепенного повышения давления смеси на входе, когда эта величина изменяется во времени в соответствии с формулой  $P_{\text{вх}} = P_0[1 - \exp(-t/\tau_0)]$ , где  $\tau_0$  — характерное время возрастания давления, равное нескольким секундам. В частности, в расчетах полагается  $\tau_0 = 1$  мкс,  $R_+ = 15$  мкм и  $T = 300$ °К. Обнаружены существенные отличия от результатов для ступенчатого повышения давления на входе. При ступенчатом повышении давления заметное поглощение гелия микросферами начинается только после заполнения смесью всей колонки. При плавном повышении давления на входе для тех же параметров оно происходит уже на начальных стадиях процесса втекания смеси в колонку. К моменту окончания процесса поглощение гелия заканчивается, микросферы насыщаются этим газом.

Таким образом, рассчитанный режим сорбции является квазиравновесным. Изменяя величину  $\tau_0$ , можно управлять видом конечного распределения вдоль колонки давления гелия в микросферах.

#### 4. Выводы

Основываясь на результатах проведенных расчетов, заключаем:

- в зависимости от значений температуры и размера микросфер динамика заполнения колонки метано-гелиевой смесью с одновременно протекающим процессом поглощения гелия микросферами может происходить в двух предельных режимах — равновесном и замороженном; возможны и промежуточные варианты;
- повышение температуры и уменьшение размера микросфер приводит к квазиравновесному режиму. В равновесном режиме в конце процесса заполнения колонки волна концентрации гелия успевает проникнуть внутрь колонки на значительное расстояние (приблизительно до 85% длины колонки). Изменение во времени распределений концентрации гелия внутри и вне микросфер подобно тем графикам для

концентрационных волн, которые свойственны установкам безнагревной короткоцикловой адсорбции (PSA-процессам). Этот же принцип предлагается использовать для обогащения смесей гелием.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта СО РАН № 112 «Научное обоснование диффузионно-сорбционной технологии выделения гелия из природного газа в нестационарных условиях».

## Литература

1. *Архаров А.М.* Гелий: история открытия, технологии ожижения, области применения // Хим. нефт. машиностр. – 1995. – №2. – С. 2-9.
2. The Impact of Selling of Federal Helium Reserve. – Washington: National Academic Press, 2000. – 80p.
3. *Беньяминович О.А.* Гелий в России // Хим. нефт. машиностр. – 1995. – № 2. – С. 11-12.
4. *Андреев И.Л.* Установки для получения гелия из бедного сырья // Вест. АН СССР. – 1980. – № 9. – С. 27-31.
5. *Фомин В., Долгушев С., Верещагин А., Анищиц А., Верещагин С.* Некриогенный метод получения гелия из природного газа // Технологии ТЭК. – 2004, № 6. – С. 89-95.
6. *Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г.* Мембранное разделение газов. – М.: Химия, 1991.– 344с.
7. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 591с.
8. *Бэррер Р.* Диффузия в твердых телах. – М.: ИЛ, 1948. –504с.
9. *Будов В.В.* Полые стеклянные микросферы. Применение, свойства, технология / Стекло и керамика. – 1994. – № 7–8. – С. 7-11.
10. *Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шницглуз А.Л., Парада С.Г.* Компоненты зол и шлаков ТЭС. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 176с.
11. *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.
12. *Верещагин А.С., Фомин В.М.* Оценка скорости заполнения колонки с ценосферами гелием // Вестник НГУ. Сер.: Физика. – Новосибирск, изд. НГУ, 2007. – Т. 2, № 4. – С. 45-48.
13. *Долгушев С.В., Фомин В.М.* Уравнения динамики смеси газ – полые селективно-проницаемые микросферы // ПМТФ. – 2002. – Т. 43, № 1. – С. 83-90.
14. *Бретшнайдер С.* Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1966. – 536с.
15. *Shankar V, Anderson D., Kutler P.* Numerical Solution for Supersonic Corner Flow // J. Comp. Phys. – 1975. – V. 17, N. 2. – P. 160-180.