

УДК: 678

DOI: 10.53403/9785951505378_2023_96

Изучение свойств алюмосиликатных микросфер и оценка коэффициента проницаемости стенок по гелию и водороду

**А. Д. Селезнева, А. Ю. Постников, М. В. Царев,
Е. В. Забавин, А. В. Сисяев, В. А. Симанов,
П. Е. Половинкин, В. В. Мокрушин, О. Ю. Забродина,
И. А. Царева, Н. А. Склярова**

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

tsarev@dep19.vniief.ru

В настоящей работе изучены основные свойства алюмосиликатных микросфер с использованием аналитического оборудования. Проведены сравнительные эксперименты по оценке коэффициентов проницаемости стенок стекла по гелию и водороду, определены кинетические параметры процессов.

Введение

Зольные микросферы находят широкое применение во многих областях промышленности [1]. Определяющими факторами являются относительно низкая стоимость, а также стойкость к агрессивным средам и повышенным температурам. В литературе [2, 3] отмечена возможность использования микросфер для поглощения гелия и водорода, а также высокая избирательность диффузии гелия через стенки стеклянных микросфер [4, 5].

Целью настоящей работы являлось изучение свойств алюмосиликатных микросфер с использованием аналитического оборудования, а также экспериментальная проверка литературных данных о значениях коэффициентов проницаемости стенок микросфер по гелию и водороду.

Задачи:

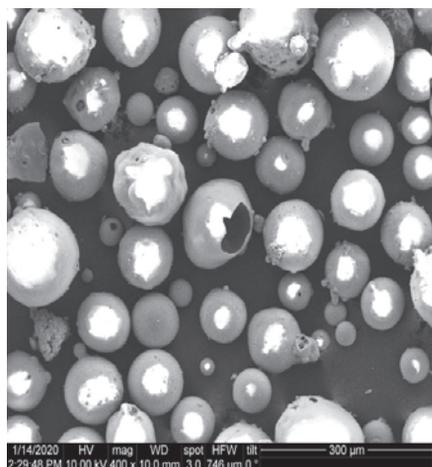
- 1) определить фракционный состав, изучить морфологию индивидуальных частиц и измерить толщину стенок алюмосиликатных микросфер;
- 2) определить элементный состав алюмосиликатных микросфер;
- 3) провести эксперименты по насыщению алюмосиликатных микросфер гелием и водородом;
- 4) описать с помощью математической модели кинетические параметры процесса;
- 5) определить коэффициенты проницаемости стенок микросфер по гелию и водороду.

Изучение свойств алюмосиликатных микросфер

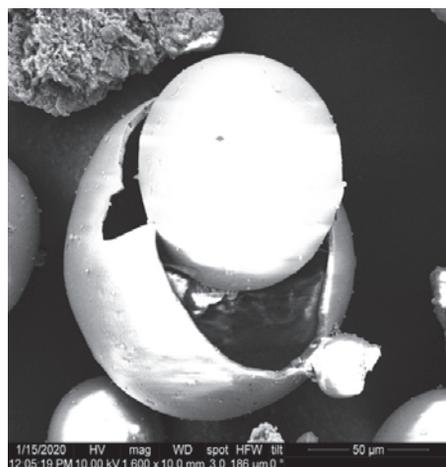
Алюмосиликатные микросферы, исследуемые в данной работе, представляли собой легкосыпучий порошок преимущественно белого цвета.

Определение фракционного состава, изучение морфологии индивидуальных частиц и измерение толщины стенок алюмосиликатных микросфер осуществлялось методом электронно-микроскопических исследований.

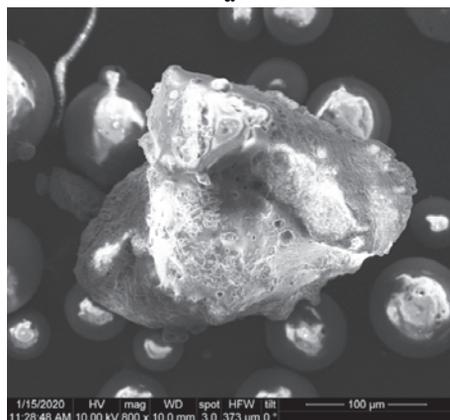
На рис. 1, *а-г* приведены электронно-микроскопические (ЭМ) изображения алюмосиликатных микросфер, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.



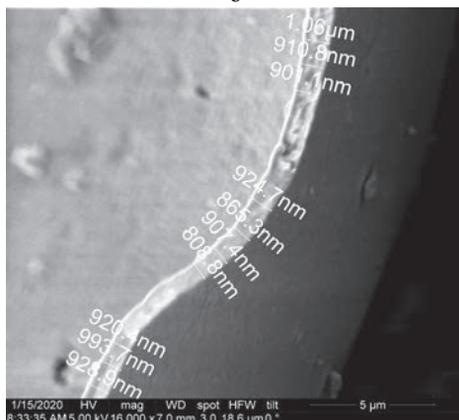
а



б



в



г

Рис. 1. ЭМ изображения фрагментов алюмосиликатных микросфер при увеличениях:

а – $\times 400$, б – $\times 1600$, в – $\times 800$, г – $\times 16000$

Из рис. 1, *а* при кратности увеличения $\times 400$ видно, что основная масса частиц порошка имеет преимущественно сферическую или округлую форму, а также целостную поверхностную структуру (≈ 80 масс. %). Однако из

рис. 1,б при кратности увеличения $\times 1600$ можно наблюдать, что в материале присутствуют частицы округлой формы с явными нарушениями поверхностной оболочки (различного рода дефектами, сколами). Из рис. 1,в можно увидеть, что в порошке встречаются частицы не сферической формы, которые, как правило, отличаются по цвету (при визуальном осмотре) и фазовому контрасту (в градиентах серого цвета) на монохромных ЭМ изображениях.

На рис. 1,г приведено ЭМ изображение с нанесенными маркерами, иллюстрирующими масштабируемое измерение толщины алюмосиликатного слоя микросферы. Как видно, толщина слоя частиц колеблется в диапазоне 0,81–1,06 мкм.

Методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМ) был установлен химический состав сферических частиц алюмосиликатных микросфер, а также частиц, отличающихся от сферической формы. Суммарное содержание элементов во фрагментах поверхности частиц приведено в табл. 1.

Таблица 1

Суммарное содержание элементов во фрагментах поверхности частиц

Содержание элементов по поверхности сферических частиц, масс. %														
C	O	F	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Cu	P		
5,50	44,39	0,20	0,36	0,22	18,17	28,79	0,48	0,32	0,53	0,55	0,36	0,12		
Содержание элементов по поверхности несферических частиц, масс. %														
C	O	F	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Cu	S	Cl	P
18,32	41,65	0,50	0,23	0,23	15,06	20,43	0,36	0,36	0,66	1,83	0,29	0,01	0,01	0,07

Из табл. 1 видно, что качественный химический состав частиц случайной формы практически аналогичен химическому составу частиц сферической формы. Однако для подобного рода частиц характерно в 3,3 раза повышенное содержание углерода (18,3 масс. % против 5,5 масс. %), количество которого от частицы к частице варьируется от 1,2 до 45,9 масс. %. Обращает на себя внимание также повышенное содержание железа в порошке (1,8 масс. % против 0,55 масс. % для частиц сферической формы), количество которого составляет 0,4–7,7 масс. %.

С использованием микроскопического компьютерного анализатора было определено поверхностное распределение размеров частиц алюмосиликатных микросфер (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что размеры частиц алюмосиликатных микросфер находятся в диапазоне от 27 до 295 мкм. Также установлено, что средний размер частиц порошка составляет 104 мкм (количество частиц, принятых к измерению, более 1100).



Рис. 2. Поверхностное распределение размеров частиц алюмосиликатных микросфер

Постановка эксперимента и результаты

Для проведения экспериментов по насыщению алюмосиликатных микросфер различными газами в металлический стаканчик объемом 16,85 см³ на воздухе загружали алюмосиликатные микросферы массой 16,27 г с утряской, но без подпрессовки. Далее стаканчик с веществом помещали в емкость аппарата насыщения, которую закрывали герметичной крышкой с установленным на ней цифровым преобразователем давления, работающем в диапазоне 0–1,6 МПа с погрешностью 0,05 %.

В связи с тем, что во внутреннем объеме системы, а также в алюмосиликатных микросферах присутствовал воздух, для быстроты эксперимента процесс вакуумирования проводили путем откачки среды при нагреве до 280 °С в течение длительного времени до достижения остаточного давления, 3,3 Па (2,5·10⁻² мм рт. ст). После прекращения изменения давления в системе откачку приостанавливали, а аппарат охлаждали до комнатной температуры в течение ≈2 ч. Эксперименты по насыщению газом проводились при комнатной температуре. Отметим, что перед проведением экспериментов по насыщению алюмосиликатных микросфер газами осуществлялась проверка емкости аппарата насыщения на герметичность.

Исследование сорбционной способности алюмосиликатных микросфер по гелию. В начале эксперимента баллон с гелием подсоединяли к системе. Затем заполняли стаканчик газом до достижения начального давления 1013,3 кПа (≈10 атм), после чего баллон отсоединяли. Для отслеживания процесса заполнения внутренней полости гелием осуществляли контроль давления газа в системе.

С течением времени наблюдалось снижение давления, что свидетельствует о проникновении гелия через стенки алюмосиликатных микросфер.

По результатам экспериментов установлено, что с момента заполнения внутренней полости стаканчика гелием в течение первых суток происходило резкое снижение давления в системе до 650,7 кПа. В связи с этим можно сде-

лать вывод, что на данном этапе осуществлялся процесс поглощения алюмосиликатными микросферами газа. По истечении двух суток падение давления прекращалось, что свидетельствует о достижении предела насыщения микросфер гелием. При этом давление во внутренней полости стаканчика составляло 635,1 кПа.

По окончании эксперимента из емкости стаканчика поэтапно скачивали газ до достижения остаточного давления 3,33 Па ($2,5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.).

Исследование сорбционной способности алюмосиликатных микросфер по водороду. В начале эксперимента баллон с водородом подсоединяли к системе. Затем емкость стаканчика заполняли газом до достижения начального давления 1009,6 кПа (≈ 10 атм), после чего баллон отсоединяли. Для отслеживания процесса заполнения внутренней полости водородом осуществляли контроль давления газа в системе.

С течением времени наблюдалось постепенное снижение давления, что свидетельствует о проникновении водорода через стенки алюмосиликатных микросфер.

Из результатов эксперимента следует, что по истечении четырех суток с момента заполнения внутренней полости стаканчика водородом происходило постепенное снижение давления в системе до $P_{\text{кон}} = 982,1$ кПа.

По окончании эксперимента из емкости стаканчика поэтапно скачивали водород до достижения остаточного давления 3,33 Па ($2,5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.).

Проведенные эксперименты по насыщению алюмосиликатных микросфер гелием и водородом могут быть описаны математической моделью по аналогии с работой [6].

Математическая модель проницаемости стенок микросфер

Одним из важных параметров полый алюмосиликатной микросферы является коэффициент проницаемости стенки, который в данной работе определялся с помощью математической модели, основанной на монодисперсном распределении частиц [2]:

$$\frac{dM_2^0}{dt} = \frac{C_m S}{d} (p_1 - p_2)^n, \quad (1)$$

где $M_2^0(t)$ – масса газа внутри микросферы как функция от времени t ; C_m – коэффициент проницаемости материала стенки микросферы; S – площадь поверхности, через которую происходит массообмен; d – толщина стенки микросфер; $p_1(t), p_2(t)$, – давление газа снаружи и внутри микросферы соответственно; n – показатель степени.

Рассмотрим процесс проникновения газа в частицы на примере сосуда объемом V , заполненного микросферами с одним и тем же радиусом r_1 с внутренней полостью радиусом r_2 . Пусть V_2 – внутренний объем полостей всех микросфер, V_1 – свободный объем, не занятый частицами, k – количество микросфер в объеме V .

Суммарный закон поглощения газа (1) для всех частиц объема будет иметь вид:

$$\frac{dM_2^0}{dt} = k \frac{C_m S}{d} (p_1 - p_2)^n. \quad (2)$$

Используем уравнение состояния идеального газа для свободного и внутреннего объемов:

$$p_1 = \frac{M_1 RT}{V_1}, \quad p_2 = \frac{M_2 RT}{V_2},$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура газа.

Соотношения, вытекающие из геометрии:

$$S = 4\pi r_2^2, \quad d = r_1 - r_2, \quad V_2 = \frac{4}{3}\pi r_2^3.$$

Запишем уравнение (2) в следующем виде:

$$\frac{dp_2}{dt} = C_m \frac{3RT}{r_2 d} (p_1 - p_2)^n.$$

В системе имеет место закон сохранения массы:

$$M_1 + M_2 = M_0,$$

где M_1 – масса газа в свободном объеме вне частиц, M_0 – общая масса газа в системе, который в терминах давлений примет вид

$$p_1 + \alpha p_2 = p_0,$$

где $\alpha = V_2/V_1$, p_0 – давление вне частиц в начальный момент времени.

Таким образом, получаем дифференциальное уравнение модели поглощения газа микросферами:

$$\frac{dp_2}{dt} = C_m \frac{3RT}{r_2 d} (p_1 - p_2)^n, \quad (3)$$

$$p_1 + \alpha p_2 = p_0 \quad (4)$$

при начальных условиях

$$p_1|_{t=0} = p_0, \dots, p_2|_{t=0} = 0. \quad (5)$$

Установлено [2], что при $n = 2, 3$ наблюдается наилучшее совпадение результатов математического моделирования с экспериментальными данными. В связи с этим в данной работе показатель степени уравнения (3) принимался равным 2, 3.

Сравнение результатов эксперимента и математического моделирования

Для моделирования процесса поглощения газов алюмосиликатными микросферами выполнен ряд расчетов, в ходе которых с помощью метода наименьших квадратов был подобран коэффициент C_m , достигающий наилучшего соответствия экспериментальным данным.

На рис. 3 представлены зависимости поглощения гелия алюмосиликатными микросферами, полученные как в ходе эксперимента, так и рассчитанные по представленной выше математической модели. При этом коэффициент проницаемости стенок алюмосиликатных микросфер по гелию составил

$$C_m = 3,1 \cdot 10^{-27} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М} \cdot \text{С} \cdot \text{Па}}.$$

На рис. 4 представлены зависимости поглощения водорода алюмосиликатными микросферами, полученные по результатам эксперимента, а также рассчитанные по представленной выше математической модели. При этом коэффициент проницаемости стенок алюмосиликатных микросфер по водороду

$$\text{равен } C_m = 6,2 \cdot 10^{-30} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М} \cdot \text{С} \cdot \text{Па}}.$$

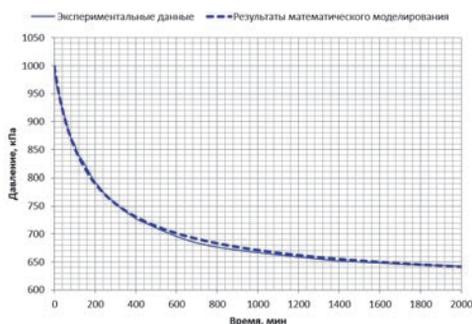


Рис. 3. Сравнение временных зависимостей давления, реализующегося в системе при поглощении гелия

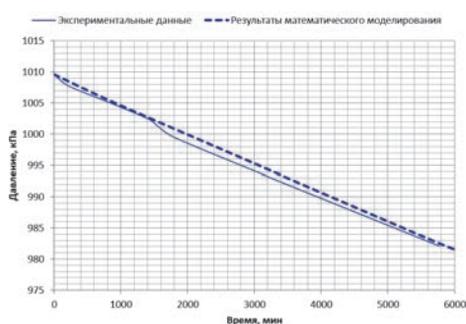


Рис. 4. Сравнение временных зависимостей давления, реализующегося в системе при поглощении водорода

Анализ полученных результатов по поглощению гелия и водорода алюмосиликатными микросферами позволил установить, что максимальное отличие в значениях давления, определенных как в эксперименте, так и в ре-

зультате математического моделирования, не превышает 5 %. Данный факт подтверждает корректность выбранной математической модели и полученных значений коэффициентов проницаемости стенок по различным газам.

Сравнение результатов математического моделирования и литературных данных

На основе данных, определенных в ходе выполнения работ, составлена сводная табл. 2, в которой представлены полученные значения коэффициента проницаемости стенок по гелию и водороду в сравнении с имеющимися литературными данными [3, 6].

Таблица 2

Оценка коэффициента проницаемости стенок микросфер по гелию и водороду

Газ	Коэффициент проницаемости стенок микросфер, моль/(м·с·Па)	
	Экспериментальные данные	Литературные данные
Гелий (He)	$3,1 \cdot 10^{-27}$	$3,2 \cdot 10^{-23}$ [6]
Водород (H ₂)	$6,2 \cdot 10^{-30}$	$4,5 \cdot 10^{-20}$ (D ₂) [3]
		$3,7 \cdot 10^{-20}$ (TD) [3]
		$2,6 \cdot 10^{-20}$ (T ₂) [3]

Из табл. 2 видно, что имеются существенные отличия в показателях степени коэффициентов проницаемости стенок микросфер, полученных в данной работе и из литературных источников. Это можно объяснить тем, что коэффициенты проницаемости стенок микросфер по гелию и водороду определялись для разных микросфер и при различных технологических режимах.

По данным табл. 2 можно судить о том, что алюмосиликатные микросферы обладают большей проницаемостью по гелию, чем по водороду. В работе [7] данный факт обусловлен тем, что скорость диффузии атомов гелия протекает до 65 % быстрее по сравнению с водородом. Помимо прочего, продвижение диффундирующих атомов водорода может задерживаться в результате химических сил связывания и электрического взаимодействия при проникновении через силикатную среду [8]. Также данное обстоятельство авторы работы [5] объясняют тем, что водород образует более устойчивые временные связи с ионами кислорода, чем связи, которые может образовывать гелий.

Полученные результаты экспериментов могут быть использованы в системах «пассивной» очистки газовых смесей, в том числе содержащих изотопы водорода, например, для селективного извлечения гелия.

Заключение

1. Алюмосиликатные микросферы представляют собой белый легкосыпучий порошок, состоящий из частиц преимущественно сферической формы с размером 27–295 мкм, при этом средний размер частиц составляет 104 мкм, с толщиной стенки от 0,81 до 1,06 мкм. Содержание частиц в порошке правильной формы составляет до 80 % от общей массы.

2. Согласно проведенным экспериментам доказана высокая избирательность диффузии гелия через стекло по сравнению с водородом. При этом коэффициент проницаемости стенок алюмосиликатных микросфер по гелию равен $3,1 \cdot 10^{-27}$ моль/(м·с·Па), по водороду – $6,2 \cdot 10^{-30}$ моль/(м·с·Па).

Благодарность

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» Лошкарёву В. Н., Тихонову В. В., Бучирину А. В., а также студентке ННГУ им. Н. И. Лобачевского Калачевой М. Ф. за содействие при выполнении данной работы.

Список литературы

1. Дрожжин В. С. Полые микросферы в золах уноса электростанций : сб. науч. статей. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 125.
2. Верещагин А. С., Зиновьев В. Н., Пак А. Ю. и др. Оценка коэффициента проницаемости стенок микросфер // Вестник НГУ. Сер. Физика. 2010. Т. 5. С. 8–16.
3. Веселов А. В., Изгородин В. М., Комлева Г. В и др. Исследование проницаемости стекла полых микросфер для изотопов водорода // Сб. докл. II Международ. семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами «IHISM-04». – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2005. С. 158–164.
4. Thorben W., Ralf M., Joachim D. Hydrogen permeation through glass // Lausanne: Frontiers Media S. A., 2020. Vol. 6. P. 1–7.
5. Taylor N. W., Rast W. The diffusion of helium and of hydrogen through pyrex chemically resistant glass. – Pennsylvania: AIP, 1938. Phys. 6. P. 612–619.
6. Верещагин А. С., Казанин И. В., Зиновьев В. Н. и др. Математическая модель проницаемости микросфер с учетом их дисперсионного распределения // Вестник НГУ. Сер.: Приклад. механика и техн. физика. 2013. Т. 2. С. 88–96.
7. Финкельштейн Д. Н. Инертные газы. 2-е изд. – М.: Наука, 1987. С. 111–128.
8. Shelby Y. E., Raszewski F. C., Hall M. M. Encyclopedia of electrochemical power sources. – NY: Elsevier, 2009. P. 488–492.