

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МИКРОСФЕР И ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА ПРОНИЦАЕМОСТИ СТЕНОК ПО ГЕЛИЮ И ВОДОРОДУ

Постников Алексей Юрьевич, Царёв Максим Владимирович (tsarev@dep19.vniief.ru), Забавин Евгений Валерьевич, Сисяев Александр Викторович, Симанов Владимир Александрович, Половинкин Павел Евгеньевич, Мокрушин Валерий Вадимович, Забродина Ольга Юрьевна, Царёва Ирина Алексеевна, Селезнёва Анастасия Дмитриевна, Склярова Наталия Андреевна

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

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.

Ключевые слова: алюмосиликатные микросферы, коэффициент проницаемости.

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF ALUMINUM SILICATE MICROSPHERES AND EVALUATION OF THE PERMEABILITY COEFFICIENT OF THE WALLS FOR HELIUM AND HYDROGEN

Postnikov Alexsey Yurievich., Tsarev Maxim Vladimirovich (tsarev@dep19.vniief.ru), Zabavin Evgeniy Valerievich, Sisyayev Aleksandr Viktorovich, Simanov Vladimir Alexsandrovich, Polovinkin Pavel Evgenievich, Mokrushin Valeriy Vadimovich, Zabrodina Olga Yurievna, Tsareva Irina Alexsevna, Selezneva Anastasia Dmitrievna, Sklyarova Natalia Andreevna

FSUE «RFNC-VNIIEF», Sarov Nizhny Novgorod region

In this work, basic properties of aluminum silicate microspheres are studied using modern analytical equipment. Comparative experiments to assess the permeability coefficients of the glass walls for helium and hydrogen have been carried out, the kinetic parameters of the process have been determined.

Keywords: aluminum silicate, permeability coefficient.

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 мик-

росфер по гелию и водороду.

Задачи:

- 1) определить фракционный состав, изучить морфологию индивидуальных частиц и измерить толщину стенок алюмосиликатных микросфер методом электронно-микроскопических исследований;
- 2) определить элементный состав алюмосиликатных микросфер методом рентгеновского спектрального микроанализа;
- 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.

Постановка эксперимента и результаты

Для проведения экспериментов по насыщению алюмосиликатных микросфер различными газами в металлический стаканчик объемом $16,85 \text{ см}^3$ на воздухе загружали алюмосиликатные микросферы, массой $16,27 \text{ г}$, 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 $0 \div 1,6 \text{ МПа}$ 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 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение длительного времени до достижения остаточного давления, равного $3,3 \text{ Па}$ ($2,5 \cdot 10^{-2} \text{ мм.рт.ст.}$). После прекращения изменения давления в системе откачку приостанавливали, а аппарат охлаждали до комнатной температуры в течение ~ 2 часов.

Исследование сорбционной способности алюмосиликатных микросфер по гелию

В начале эксперимента баллон с гелием подсоединяли к системе. Затем осуществляли заполнение емкости стаканчика газом до достижения начального давления, равного $1013,3 \text{ кПа}$ ($\approx 10 \text{ атм}$), 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 поглощении алюмосиликатными микросферами гелия.

По результатам экспериментов по насыщению алюмосиликатных микросфер гелием была построена зависимость изменения давления в системе от времени, представленная на рис. 3.

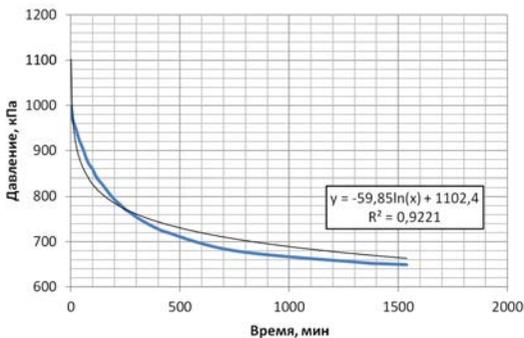


Рис. 3. Сорбционная способность алюмосиликатных микросфер по гелию

Из рис. 3 видно, что с момента заполнения внутренней полости стаканчика гелием в течение первых суток происходило резкое снижение давления в системе до $P = 650,7 \text{ кПа}$. В связи с этим можно сделать вывод, что на данном этапе осуществлялся процесс поглощения алюмосиликатными микросферами газа. По истечению 2 суток падение давления прекращалось, что свидетельствует о достиже-

нии предела насыщения микросфер гелием. При этом давление во внутренней полости стаканчика составляло $635,1 \text{ кПа}$. Полученную временную зависимость можно описывать логарифмическим законом с высоким коэффициентом корреляции [5].

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

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, равного $1009,6 \text{ кПа}$ ($\approx 10 \text{ атм}$), 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 поглощении водорода алюмосиликатными микросферами.

По результатам экспериментов по насыщению алюмосиликатных микросфер водородом была построена временная зависимость изменения давления в системе, представленная на рис. 4.

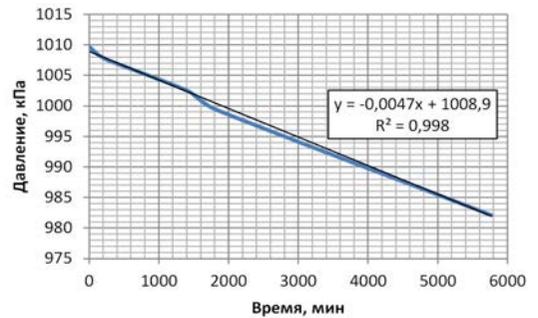


Рис. 4. Сорбционная способность алюмосиликатных микросфер по водороду

Из рис. 4 следует, что по истечению четырех суток с момента заполнения внутренней полости стаканчика водородом происходило постепенное снижение давления в системе до $P_{\text{кон}} = 982,1 \text{ кПа}$ с характерной линейной зависимостью на данном временном интервале [6].

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

Проведенные эксперименты по насыщению алюмосиликатных микросфер гелием и водородом могут быть описаны математической моделью по аналогии с работой [7].

Математическая модель проницаемости стенок микросфер

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

Сравнение результатов эксперимента и математического моделирования

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

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 с внутренней полостью радиусом r . 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:

$$p_1 = \frac{M_1 R_{\text{He}} T}{V_1}, \quad p_2 = \frac{M_2 R_{\text{He}} T}{V_2},$$

где R_{He} – универсальная газовая постоянная для газа; T – температура газа.

Соотношения, вытекающие из геометрии:

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

Запишем уравнение (2) в следующем виде:

$$\frac{dp_2}{dt} = -C_m \frac{3R_{\text{He}} T}{rd} (p_1 - p_2)^n. \quad (3)$$

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 систему уравнений модели поглощения газа микросферами:

$$\begin{cases} \frac{dp_2}{dt} = -C_m \frac{3R_{\text{He}} T}{rd} (p_1 - p_2)^n; \\ p_1 + \alpha p_2 = p_0, \end{cases} \quad (4)$$

при начальных условиях:

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

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.

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. 5 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

$$C_m = 3,1 \cdot 10^{-27} \frac{\text{моль}}{\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}.$$

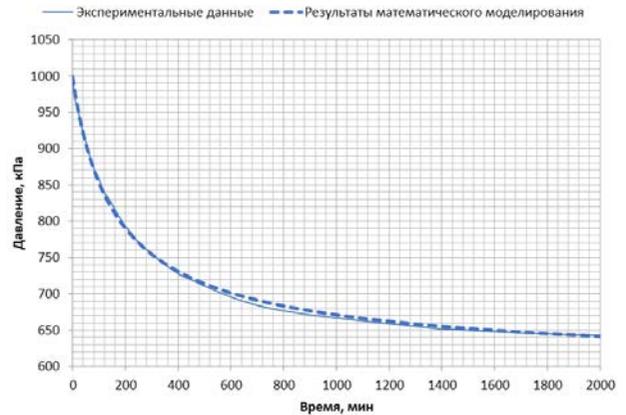


Рис. 5. Сравнение временных зависимостей давления, реализующегося в системе при поглощении гелия

На рис. 6 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 равен

$$C_m = 6,2 \cdot 10^{-30} \frac{\text{моль}}{\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}.$$

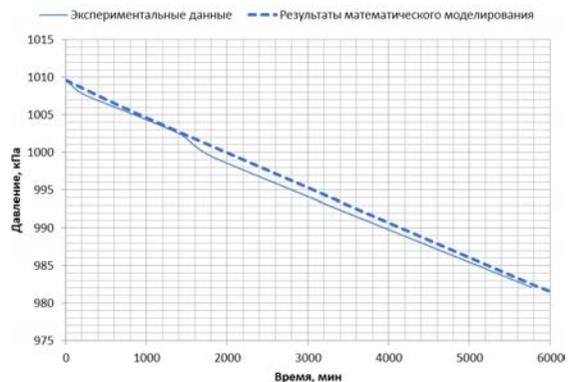


Рис. 6. Сравнение временных зависимостей давления, реализующегося в системе при поглощении водорода

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 результате 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, 7].

Таблица 2

Оценка коэффициента проницаемости стенок микросфер по гелию и водороду

Наименование газа	Коэффициент проницаемости стенок микросфер, моль/(м·с·Па)	
	Экспериментальные данные	Литературные данные
Гелий (He)	$3,1 \cdot 10^{-27}$	$3,2 \cdot 10^{-23}$ [7]
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 литературных источников. Это можно объяснить тем, что коэффициенты проницаемости стенок микросфер по гелию и водороду определялись для разных стеклошариков и при различных технологических режимах.

По результатам экспериментов, представленных в табл. 2, можно судить, что алюмосиликатные микросферы обладают большей проницаемостью по гелию в сравнении с водородом. В работе [8] данный факт обуславливается тем, что скорость диффузии атомов гелия протекает до 65 % быстрее в отличие от водорода. Помимо прочего, продвижение диффундирующих атомов водорода может задерживаться в результате химических сил связывания и электрического взаимодействия при проникновении через силикатную среду. Также данное обстоятельство авторы работы [5] объясняют тем, что водород образует временные связи с ионами кислорода, более устойчивые, 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).

Авторы выражают благодарность сотрудникам РФЯЦ-ВНИИЭФ Лошкареву В. Н., Тихонову В. В., Бучирину А. В., а также студентке ННГУ им. Н. И. Лобачевского, Калачевой М. Ф., за поддержку данной работы.

Список литературы

1. Дрожжин В. С. Полые микросферы в золах уноса электростанций // Сборник научных статей. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». 2009. 125 с.
2. Верещагин А. С., Зиновьев В. Н., Пак А. Ю. и др. Оценка коэффициента проницаемости стенок микросфер // Вестник НГУ. Серия: 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 // Сборник докладов Второго международного 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. Shelby Y. E., Raszewski F. C., Hall M. M. Encyclopedia of Electrochemical power sources // NY: Elsevier. 2009. P. 488–492.
7. Верещагин А. С., Казанин И. В., Зиновьев В. Н. и др. Математическая модель проницаемости микросфер с учетом их дисперсионного распределения // Вестник НГУ. Серия: Прикладная механика и техническая физика. 2013. Т. 2. С. 88–96.
8. Финкельштейн Д. Н. Инертные газы. – М.: Наука, 1987. 2-е изд-е. С. 111–128.