

Научная статья
УДК 678
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.031

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

**Марина Федоровна Калачева¹, Алексей Юрьевич Постников², Максим Владимирович Царев³,
Евгений Валерьевич Забавин⁴, Ирина Алексеевна Царева⁵, Александр Викторович Сисяев⁶,
Владимир Александрович Симанов⁷, Павел Евгеньевич Половинкин⁸,
Валерий Вадимович Мокрушин⁹, Ольга Юрьевна Забродина¹⁰,
Анастасия Дмитриевна Селезнева¹¹, Наталия Андреевна СклЯрова¹²**

^{1–12}Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский
институт экспериментальной физики (ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»), г. Саров, Россия

Автор, ответственный за переписку: Максим Владимирович Царев, tsarev@dep19.vniief.ru

Аннотация

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, гелий, водород

Для цитирования:

Изучение свойств алюмосиликатных микросфер и оценка коэффициента проницаемости стенок по гелию и водороду / М. Ф. Калачева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 170–175. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.031.

Original article

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

**Marina F. Kalacheva¹, Alexsey Yu. Postnikov², Maxim V. Tsarev³, Evgeniy V. Zabavin⁴,
Irina A. Tsareva⁵, Alexsandr V. Sisyaev⁶, Vladimir A. Simanov⁷, Pavel E. Polovinkin⁸,
Valeriy V. Mokrushin⁹, Olga Yu. Zabrodina¹⁰, Anastasia D. Selezneva¹¹, Natalia A. Sklyarova¹²**

^{1–12}FSUE «RFNC — VNIIEF», Sarov, Russia

Corresponding author: Maxim V. Tsarev, tsarev@dep19.vniief.ru

Abstract

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, helium, hydrogen

For citation:

Investigation of properties of aluminum silicate microspheres and evaluation of the permeability coefficient of the walls for helium and hydrogen / M. F. Kalacheva [et. al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 170–175. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.031.

Введение

Зольные микросферы находят широкое применение во многих областях промышленности [1]. 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 представляли собой легкосыпучий порошок преимущественно белого цвета. На рис. 1а–г приведены электронно-микроскопические (ЭМ) изображения алюмосиликатных микросфер, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

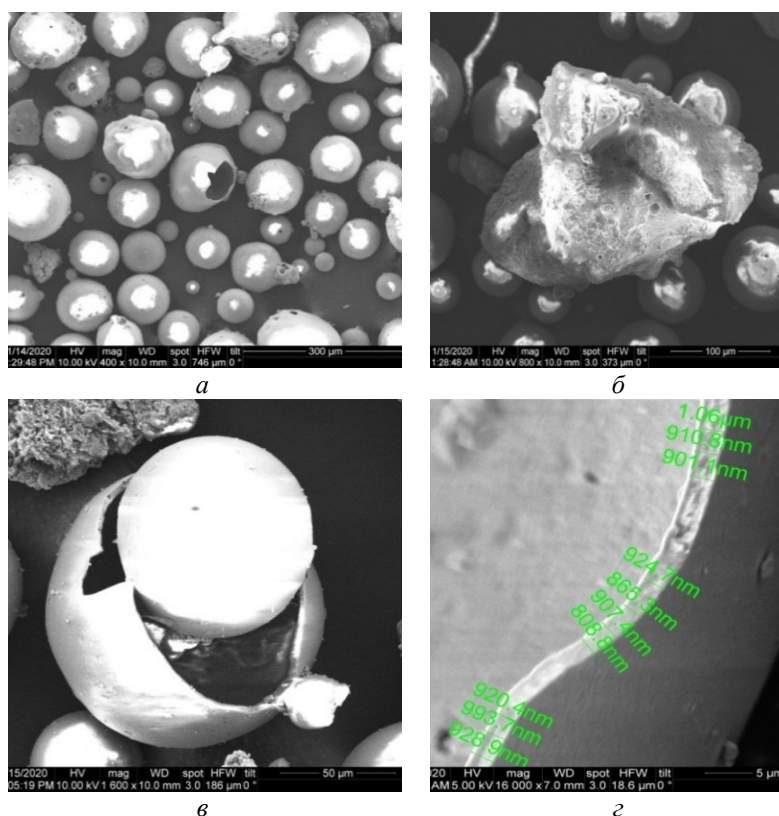


Рис. 1. ЭМ-изображения фрагментов алюмосиликатных микросфер при различном увеличении: а — 400×; б — 1600×; в — 800×; г — 16000×

Из рис. 1а видно, что основная масса частиц порошка имеет преимущественно сферическую или округлую форму, а также целостную поверхностную структуру, однако в материале встречаются частицы несферической формы (см. рис. 1б) и присутствуют частицы с явными нарушениями поверхностной оболочки (см. рис. 1в). На рис. 1г 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 рентгено-спектрального микроанализа (РСМ) был установлен химический состав исследуемых алюмосиликатных микросфер. Суммарное содержание элементов во фрагментах поверхности частиц представлено в табл. 1, из которой видно, что качественный химический состав частиц случайной формы практически аналогичен химическому составу частиц сферической формы, однако для подобного рода частиц характерно повышенное содержание углерода и железа.

Таблица 1

Суммарное содержание элементов во фрагментах поверхности частиц

Содержание элементов по поверхности сферических частиц, мас. %														
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, мас. %														
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

С использованием микроскопического компьютерного анализатора было определено поверхностное распределение размеров частиц алюмосиликатных микросфер и установлено, что средний размер частиц порошка составляет 104 мкм.

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. Стаканчик с веществом помещали в емкость аппарата насыщения с установленным на крышке 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, равного 3,3 Па. После прекращения изменения давления в системе откачку приостанавливали, а аппарат охлаждали до комнатной температуры в течение примерно 2 ч.

При исследовании сорбционной способности алюмосиликатных микросфер как по гелию, так и по водороду осуществляли заполнение емкости стаканчика газом до достижения начального давления — примерно 10 атм, после чего баллон с газом отсоединяли. Для отслеживания процесса заполнения внутренней полости осуществляли контроль давления газа в системе.

В ходе эксперимента по насыщению микросфер гелием в течение первых суток резко снижалось давление в системе до $P = 650,7$ кПа, что свидетельствует о поглощении алюмосиликатными микросферами газа. По истечению 2 сут падение давления прекращалось, следовательно, был достигнут предел насыщения микросфер гелием ($P_{\text{кон}} = 635,1$ кПа) [5].

При насыщении микросфер водородом по истечении 4 сут происходило постепенное снижение давления в системе до $P_{\text{кон}} = 982,1$ кПа с характерной линейной зависимостью [6].

По окончании эксперимента из емкости стаканчика поэтапно скачивали гелием и водородом до достижения остаточного давления, равного 3,33 Па.

Проведенные эксперименты по насыщению алюмосиликатных микросфер газами могут быть описаны следующей математической моделью [7]:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dp_2}{dt} &= C_m \frac{3R_{\text{He}}T}{rd} (p_1 - p_2)^n \\ p_1 + \alpha p_2 &= p_0, \end{aligned} \right.$$

где $p_1(t) = p_0$, $p_2(t) = 0$ — давление газа снаружи и внутри микросферы; C_m — коэффициент проницаемости материала стенки микросферы; R_{He} — универсальная газовая постоянная для газа; T — температура газа; d — толщина стенки микросфер; r — радиус внутренней полости микросферы; n — показатель степени; α — отношение внутренних объем полостей всех микросфер к свободному объему.

В данной работе показатель степени n уравнения принимался равным 2,3 [2].

Сравнение результатов эксперимента и математического моделирования

Для моделирования процесса поглощения газов алюмосиликатными микросферами выполнен ряд расчетов, в ходе которых был подобран коэффициент C_m .

На рис. 2а 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 $C_m = 3,1 \cdot 10^{-27}$ моль/(м·с·Па). На рис. 2б представлены аналогичные зависимости, полученные при поглощении водорода. Установлено, что коэффициент проницаемости стенок алюмосиликатных микросфер по водороду равен $C_m = 6,2 \cdot 10^{-30}$ моль/(м·с·Па).

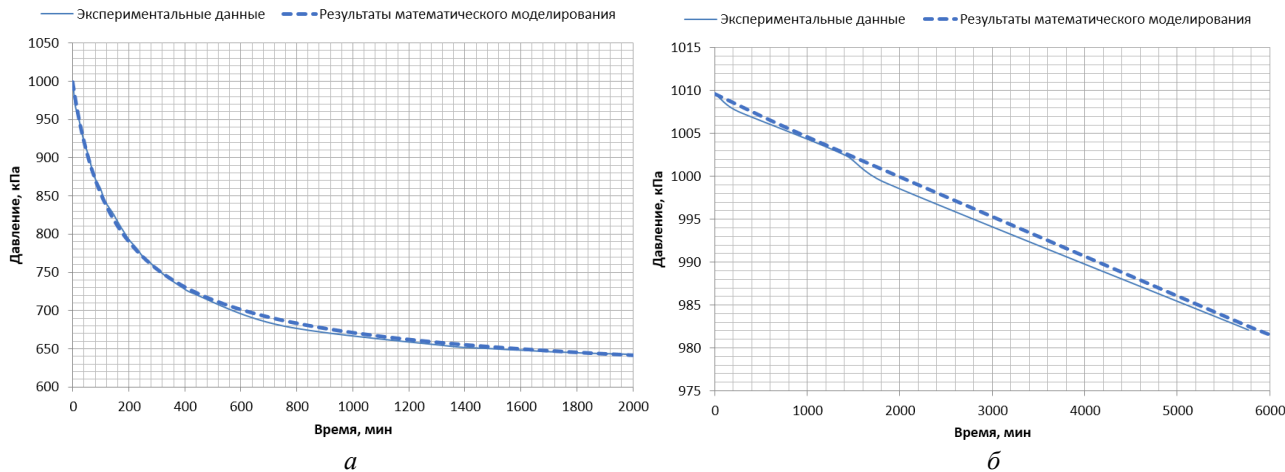


Рис. 2. Сравнение временных зависимостей давления, реализующегося в системе

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

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]

Составлена сводная табл. 2, в которой представлены полученные значения коэффициента проницаемости стенок по гелию и водороду в сравнении с имеющимися литературными данными.

Из таблицы 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, 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.

Выводы

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.

2. Согласно проведенным экспериментам доказана высокая избирательность диффузии гелия через стекло по сравнению с водородом (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)).

Список источников

1. Дрожжин В. С. Полые микросферы в золах уноса электростанций // Сборник научных статей. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 125.
2. Верещагин А. С., Зиновьев В. Н., Пак А. Ю. 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. Исследование проницаемости стекла полых микросфер для изотопов водорода // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами «IHISM-04»: сб. докл. Второго междунар. семинара. 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 // Phys. 1938. Vol. 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. 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. 2-е изд. М.: Наука, 1987. С. 111–128.

References

1. Drozhzhin V. S. Polye mikrosfery v zolakh unosa elektrostantsii: *Sbornik nauchnykh statey* [The hollow microspheres in work of power plant: Abstracts of the scientific articles]. Sarov, RFNC–VNIIEF, 2009, pp. 125.
2. Vereschagin A. S., Zinoviev V. N., Pak A. Yu. Otsenka koeffitsienta pronitsaemosti stenok mikrosfer [Assessment of the permeability coefficient of microspheres walls]. *Vestnik NGU* [Herald of the NSU], 2010, Vol. 5, pp. 8–16. (In Russ.)
3. Veselov A. V., Izgorodin V. M., Komleva G. V. Issledovanie pronitsaemosti stekla polykh microspher dlya izotopov vodoroda [Investigation of permeability of hollow microspheres glass for hydrogen isotopes]. *Vzaimodeistvie izotopov vodoroda s konstruktivnymi materialami "IKHISM-04"*: *Sbornik dokladov Vtorogo mezhdunarodnogo seminar* [Interaction of hydrogen isotopes with structural materials "IHISM-04": Abstracts of the Second international seminar]. Sarov, RFNC–VNIIEF, 2005, pp. 158–164.
4. Thorben W., Ralf M., Joachim D. Hydrogen permeation through glass. Lausanne, Frontiers Media S.A, 2020, Vol. 6, pp. 1–7.
5. Taylor N. W., Rast W. The diffusion of helium and of hydrogen through pyrex chemically resistant glass. Pennsylvania, 1938, Phys. 6, pp. 612–619.
6. Shelby Y. E., Raszewski F. C., Hall M. M. Encyclopedia of Electrochemical power sources. NY, Elsevier, 2009, pp. 488–492.
7. Vereschagin A. S., Kazanin I. V., Zinoviev V. N. Matematicheskaya model' pronitsaemosti mikrosfer s uchetom ikh dispersionnogo raspredeleniya [The mathematical model of the microspheres permeability in terms of their dispersion distribution]. *Vestnik NGU* [Herald of the NSU], 2013, Vol. 2, pp. 88–96. (In Russ.)
8. Finkel'shtein D. N. *Inertnye gazy* [The noble gases]. Moscow, Nauka, 1987, pp. 111–128.

Информация об авторах

М. Ф. Калачева — инженер-исследователь;
А. Ю. Постников — кандидат физико-математических наук, начальник научно-исследовательского отделения;
М. В. Царев — кандидат физико-математических наук, начальник научно-исследовательского отдела;
Е. В. Забавин — начальник научно-исследовательской группы;
И. А. Царева — ведущий инженер-исследователь;
А. В. Сисяев — ведущий инженер-исследователь;
В. А. Симанов — пенсионер;
П. Е. Половинкин — лаборант;
В. В. Мокрушин — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;
О. Ю. Забродина — инженер-исследователь 2-й категории;
А. Д. Селезнева — инженер-исследователь 3-й категории;
Н. А. Складорова — инженер-исследователь 3-й категории.

Information about the authors

M. F. Kalacheva — Research Engineer;
A. Yu. Postnikov — PhD (Physics and Mathematics), Head of research division;
M. V. Tsarev — PhD (Physics and Mathematics), Head of research department;
E. V. Zabavin — Head of research group;
I. A. Tsareva — Leading Research Engineer;
A. V. Sisyayev — Leading Research Engineer;
V. A. Simanov — a retired employee;
P. E. Polovinkin — assistant;
V. V. Mokrushin — PhD (Physics and Mathematics), Leading Researcher;
O. Yu. Zabrodina — 2d category Research Engineer;
A. D. Selezneva — 3d category Research Engineer;
N. A. Sklyarova — 3d category Research Engineer.

Статья поступила в редакцию 26.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 28.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.