

УДК 539.217.5

Определение гелиевой проницаемости кремнеземных микросфер^{*}

М.В. Фролов, А.С. Верещагин, И.В. Казанин

*Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск*

E-mail: student1998.frolov@gmail.com

Работа посвящена исследованию гелиевой проницаемости полых стеклянных кремнеземных микросфер, которые являются мембранами в потоке газа. Для исследования подготовлен экспериментальный стенд с целью получения кинетических сорбционных кривых для гелия при заданных значениях давления и температуры. Проведена аппроксимация экспериментальных данных с помощью математической модели, основанной на монодисперсном распределении. Измерения выполнялись в диапазоне температур 21,5–110,0 °C. Для указанного диапазона определены коэффициент гелиевой проницаемости материала стенок микросфер и энергия активации процесса сорбции гелия микросферами.

Ключевые слова: гелий, кремнеземные микросфера, гелиевая проницаемость, разделение газов, природный газ, мембранный-сорбционный метод.

Введение

Гелий является стратегически важным элементом в таких отраслях, как атомная энергетика, металлургическая промышленность, ракетно-космическая, оборонная промышленность, электронная, медицинская, высокотехнологичная и др. Востребованность гелия обусловлена его уникальными свойствами: самая низкая температура кипения, малая способность вступать в ядерные реакции, нетоксичность, химическая инертность, теплопроводность, более высокая, чем у других газов (за исключением водорода), слабая растворимость в жидкости и др. Основным источником гелия является природный газ, в состав которого входит 0,2–0,7 % гелия от общего объема природного газа. Вследствие большой востребованности гелия и того, что он является невосполнимым ресурсом, возникает необходимость его извлечения. Поэтому была предложена мембранный-сорбционная технология, объединяющая мембранные разделение и короткоцикловую адсорбцию. Особенность этой технологии — использование полых стеклянных синтетических микросферических частиц (микросфер) в качестве сорбента. Это обосновано тем, что стекла обладают высокой селективностью по отношению к гелию в сравнении с другими

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Правительства Новосибирской области (код проекта 23-29-100068).

газами [1]. Таким образом, определение коэффициента проницаемости материала стенки частиц по отношению к гелию и другим газам является актуальной задачей.

Исследования гелиевой проницаемости полых стеклокристаллических микросфер и микросферических мембран на основе ценосфер приведены в работах [2, 3]. Предыдущие исследования влияния температуры на гелиевую проницаемость приведены в [4]. В настоящей работе проводится исследование кремнеземных микросфер, обладающих высокой проницаемостью даже по сравнению со специально модифицированными ценосферами зол уноса, поэтому оно является актуальным.

Цели настоящей работы — определение коэффициента проницаемости материала стенки кремнеземных микросфер для диапазона температур 21,5–110,0 °C и оценка на основе этих данных энергии активации процесса диффузии гелия через стенку микросфер.

Кремнеземные микросфера

Кремнеземные микросфера — стеклянные сферические частицы с тонкой стенкой — представляют сыпучий порошок белого цвета. Размеры частиц: диаметр до 200 мкм и толщина стенки не более 2 мкм. Частицы изготовлены из химически стабильного натриево-боросиликатного стекла, поэтому внутренне они устойчивы к тепловому повреждению и химическому разложению. Частицы имеют идеальную сферическую форму, поэтому засыпка из микросфер обладает высокой удельной поверхностью (в несколько раз превосходит аналогичную для мембранных модулей). Микросфера имеют малую теплопроводность и могут выдерживать высокое внешнее давление благодаря своей сферической форме и химическому составу. Плотность стеклянных частиц колеблется от 0,15 до 0,60 г/см³.

Кремнеземные микросфера произведены в ОАО «НПО Стеклопластик». Особенностью данных микросфер является содержание в них диоксида кремния (SiO_2) более 80 % и наличие небольшого количества примесей. Микросфера обладают гладкой, однородной поверхностью и имеют насыпную плотность 0,2 г/см³. Размеры частиц распределены в пределах 12–240 мкм, средний диаметр равен 52 мкм. Микросфера представлены на фотографии (рис. 1), полученной с помощью оптического микроскопа.

Важным этапом в определении такого параметра, как коэффициент проницаемости материала стенки микросфер, является измерение толщины стенки, она до настоящего времени мало изучена. В данной работе толщина стенки определялась с использованием геометрической оптики. Средняя толщина стенки составила 1,45 мкм с среднеквадратичным отклонением 0,56, что соответствует заявленной производителем микросфер

величине. Вычисленная толщина стенки будет использоваться для определения коэффициента проницаемости. На рис. 2 представлена зависимость толщины стенки от радиуса. Видно, что есть некоторый рост толщины при увеличении радиуса частицы.

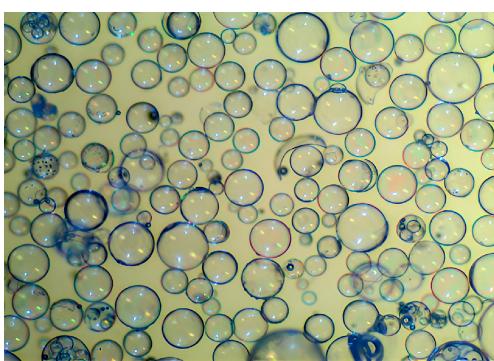


Рис. 1. Фотография кремнеземных микросфер, полученная с помощью оптического микроскопа.

Рис. 2. Зависимость толщины стенки кремнеземных микросфер от радиуса.
1 — экспериментальные значения, 2 — линейная регрессия экспериментальных значений.

Исследование коэффициента проницаемости полых сферических стеклянных кремнеземных микросфер

Для исследования воздействия температуры на коэффициент проницаемости материала стенки кремнеземных микросфер были разработаны математическая модель, описывающая процесс поглощения гелия в стационарных условиях, и экспериментальный стенд. Схема экспериментального стенда приведена на рис. 3 (подробнее см. в работе [4]).

Описание проведения эксперимента представлено в работе [5]. В адсорбер помещали исследуемый образец кремнеземных микросфер, затем откачивали газ из системы (вакуумирование) и через шаровый кран В2 напускали рабочий газ (гелий) в ресивер до некоторого давления. Далее вентиль В2 перекрывали, в ресивере нормализовывалось давление, после чего вентиль В3 открывали на 2–3 с для напуска гелия в адсорбер. Такое малое время напуска связано с тем, что кремнеземные микросфера «быстро» поглощают гелий, что влияет на сорбционные кривые. Сорбция вызывается разностью парциальных давлений гелия внутри микрочастиц и в свободном от микросфер объеме адсорбера. Этот процесс приводит к уменьшению давления внутри адсорбера, которое измеряется датчиком ДД1.

Важным моментом является то, что адсорбер заполнен микросферами примерно наполовину. Это необходимо, чтобы процесс сорбции для всех микросфер начался примерно одновременно по всему объему адсорбера. Параметры заполнения адсорбера микрочастицами: свободный объем 0,42 л, масса сорбента 47 г [4].

Процесс поглощения гелия частицей можно разделить на три стадии: 1) растворение в приповерхностном слое материала стенки микрочастицы; 2) проникновение гелия через стенку микросферы; 3) десорбция гелия внутрь полости.

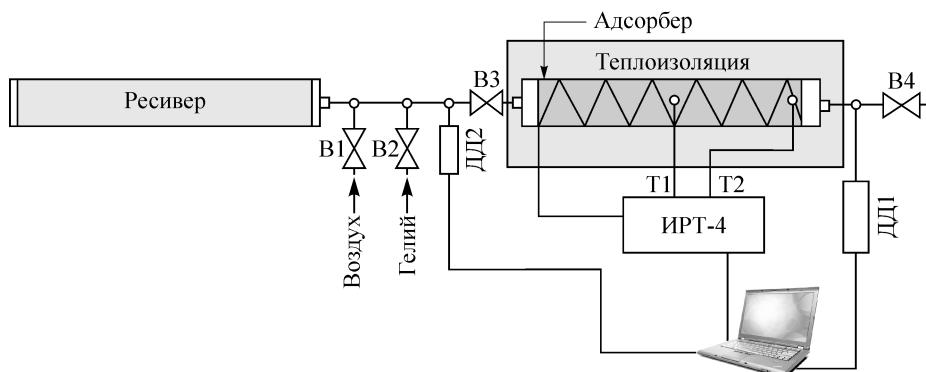


Рис. 3. Схема экспериментального стенда для исследования влияния температуры на проницаемость микросфер.

Процесс проникновения газа в микросферы количественно описывается базовым уравнением диффузии газа через мембрану [1, 6, 7]:

$$J = \frac{dn}{dt} = \frac{C_m S}{d} (P_{\text{out}} - P_{\text{in}}), \quad (1)$$

где J — диффузионный поток, кг/с, t — время, с, n — количество вещества, моль, S — поверхность диффузии, м², C_m — коэффициент гелиевой проницаемости материала стенки, кг/(м·с·Па), d — толщина мембраны, м, P_{in} — давление газа с внутренней стороны мембраны, Па, P_{out} — давление газа с наружной стороны мембраны, Па, $S = 4\pi R^2$, $d = R - r$, R — радиус микросферы, м, r — радиус внутренней полости, м [1].

В настоящей работе применяется математическая модель, основанная на монодисперсном распределении частиц, в которой понижение давления происходит по экспонциальному закону [8].

Аналитическое решение уравнений, описывающих поглощение гелия микросферами по закону (1) при начальных условиях для $t = 0$: $P_{\text{in}} = 0$, $P_{\text{out}} = P_0$ (в момент начала эксперимента весь газ в свободном объеме, а в микросферах его нет), имеет вид

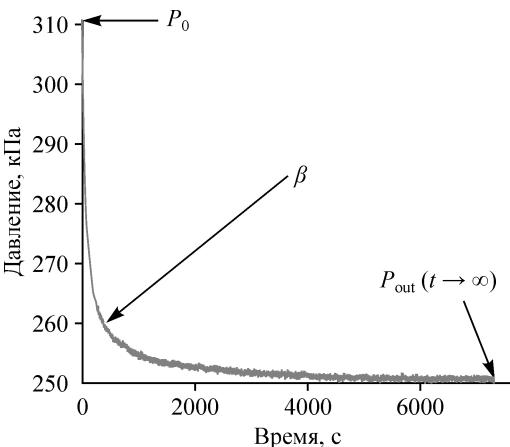
$$P_{\text{out}}(t) = P_0 \frac{1 + \alpha \exp(-(1 + \alpha)t\beta)}{1 + \alpha}, \quad (2)$$

где $\alpha = V_2/V_1$ [4]. Приведенная математическая модель при фиксированной температуре зависит от трех параметров: P_0 , α и β . Обозначения на рис. 4 следующие: P_0 — начальное давление в адсорбере при $t = 0$, β — проницаемость микросфер, характеризующая скорость падения давления, 1/с, P_{out} — давление в адсорбере, V_2 — внутренний объем всех микросфер, V_1 — свободный объем в адсорбере.

Неизвестные параметры P_0 , α и β определялись следующим образом. Удельный сорбционный объем α выражался из равновесного значения давления при комнатной температуре, т.е. в выражении (2) время стремится к бесконечности:

$$P_{\text{out}}(t \rightarrow \infty) = \frac{P_0}{1 + \alpha}. \quad (3)$$

Величина $\alpha = 0,24$ получается из (3), если в нее подставить значения P_0 и $P_{\text{out}}(t \rightarrow \infty)$ из эксперимента при комнатной температуре. При этом для остальных значений температуры начальное давление P_0 вычислялось с помощью полученного значения α :



$P_0 = (\alpha + 1) P_{\text{out}}(t \rightarrow \infty)$. Коэффициент β был определен из функциональной зависимости (2) для известных величин P_0 и α с помощью метода наименьших квадратов.

Формула для проницаемости микрочастицы имеет вид [9]:

$$\beta = \frac{C_m S \gamma}{V_2 d} R_l T, \quad (4)$$

Рис. 4. Характерная сорбционная зависимость падения давления гелия в адсорбере.

где V_2 — объем полости микросферы, м³, γ — отношение радиуса полости микросферы к ее внешнему радиусу; S — площадь поверхности микросферы, м²; R_1 — универсальная газовая постоянная для гелия, Дж/(кг·К); T — температура, К; C_m — коэффициент проницаемости материала микросферы, кг/(м·с·Па); d — толщина стенки, м.

По известному значению β коэффициент проницаемости C_m для разных температур получается по формуле

$$C_m = \frac{r^2 d \beta}{3 R T R_1}, \quad (5)$$

где r — радиус полости микросферы, м, R — радиус микросферы, м.

Энергия активации вычисляется из уравнения Аррениуса с использованием метода наименьших квадратов:

$$C_m = C_{m_0} \exp\left(-\frac{E_A}{R_1 T}\right), \quad (6)$$

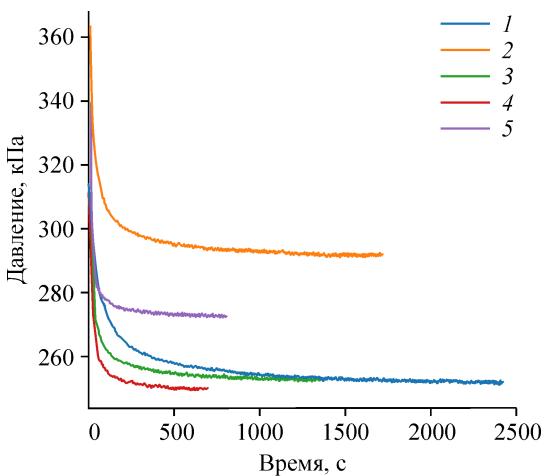
где C_{m_0} — предэкспоненциальный множитель, R_1 — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К), T — абсолютная температура, К, E_A — энергия активации, Дж/моль.

Для определения коэффициента проницаемости материала стенки микросфер были проведены эксперименты в диапазоне температур от 21,5 до 110,0 °С. В результате был получен ряд сорбционных кривых изменения давления гелия в адсорбере с течением времени при разных температурах (рис. 5). На рис. 5 видно, что для всех кривых давление монотонно убывает в зависимости от времени. Так как адсорбтер обеспечивает достаточную герметичность, падение давления связано с диффузией гелия внутрь объема микрочастиц.

Давление стремится к равновесному значению, которое определяется соотношением между свободным объемом от микросфер в адсорбере и суммарным объемом полостей микросфер, а также начальным соотношением парциальных давлений гелия в этих объемах. При этом следует отметить, что для кремнеземных микросфер скорость протекания процессов довольно высокая: процессы сорбции и десорбции не превышают 1,5 ч. Согласно данным работы [8], при комнатной температуре темпы сорбции для кремнеземных микросфер в 2 раза выше, чем для микросфер МС-В-1Л. При росте температуры темпы сорбции значительно увеличиваются, поэтому необходимо меньше времени для достижения равновесного значения давления. Если при температуре 21,5 °С давление по истечении 1,39 ч достигает своего равновесного значения, то при температуре 110 °С требуется около 0,22 ч для его достижения, что в 6,3 раза быстрее [4].

Рис. 5. Сорбционные кривые изменения давления гелия в адсорбере при разных температурах для кремнеземных микросфер.

$T = 21,5$ (1), 50 (2), 70 (3), 90 (4), 110 (5) °С.



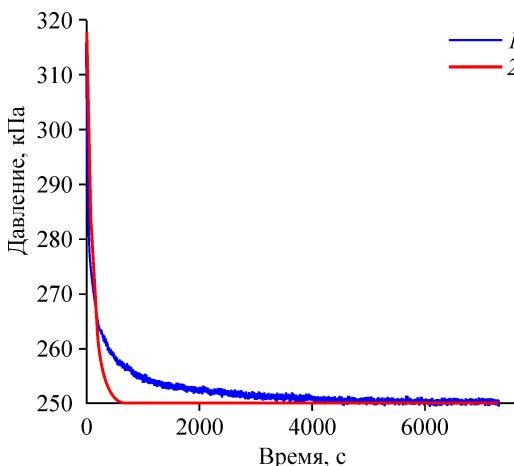


Рис. 6. Характерная сорбционная зависимость падения давления гелия в адсорбере при комнатной температуре для кремнеземных микросфер.
1 — экспериментальные данные,
2 — аппроксимация моделью.

К полученным с помощью экспериментов кинетическим сорбционным кривым была применена математическая модель. Аппроксимированные данные для комнатной температуры представлены на рис. 6. В связи с тем, что в математической модели сделано предположение о монодисперсности микросфер, а в эксперименте используются частицы с разными физическими и геометрическими параметрами, имеется значительное расхождение на некотором участке графика.

Для вычисления коэффициента проницаемости материала стенки C_m по формуле (5) используем характеристику проницаемости β , вычисленную для диапазона температур от 21,5 до 110,0 °C. Значения коэффициентов приведены в таблице. Из таблицы следует, что увеличение температуры адсорбера T приводит к росту коэффициента проницаемости C_m на один порядок. Для сравнения: в работе [4] для микросфер МС-В-1Л коэффициент проницаемости C_m увеличивается на два порядка.

Полученные данные увеличения коэффициента проницаемости в зависимости от температуры можно применять для определения энергии активации сорбции E_A , которая является важной характеристикой процесса сорбции микросферами.

Как следует из рис. 7, зависимость изменения логарифма коэффициента проницаемости $\ln C_m$ от температуры аппроксимируется прямой, из которой с помощью уравнения Аррениуса (формула (6)) можно определить энергию активации E_A процесса сорбции гелия микросферами. В монографии [1] показано, что энергия активации E_A сорбции

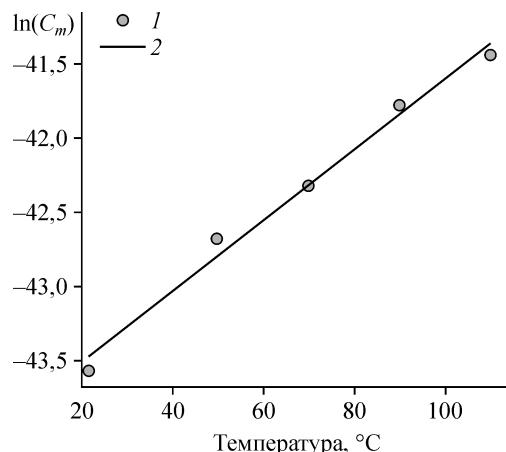


Рис. 7. Аппроксимированные данные логарифма коэффициента проницаемости в зависимости от температуры для кремнеземных микросфер.
1 — экспериментальные данные,
2 — аппроксимация линейной регрессией.

Таблица

Коэффициенты проницаемости материала стенки кремнеземных микросфер в зависимости от температуры

C_m , г/(м·с·Па)	T , °C
$1,2 \cdot 10^{-19}$	21,5
$2,9 \cdot 10^{-19}$	50
$4,2 \cdot 10^{-19}$	70
$7,2 \cdot 10^{-19}$	90
$1,0 \cdot 10^{-18}$	110

гелия различными стеклами находится в диапазоне 20–60 кДж/моль. В настоящей работе получено значение энергии активации 22,4 кДж/моль со среднеквадратичным отклонением 3,25 кДж/моль, что удовлетворительно согласуется с данными [1]. Для сравнения: в работе [4] для микросфер МС-В-1Л энергия активации составила $43,9 \pm 6,3$ кДж/моль.

Выходы

Определены коэффициенты проницаемости материала стенки кремнеземных микросфер и энергия активации для диапазона температур 21,5–110 °C. Вычисленная оптическим методом толщина стенки была использована для определения коэффициента проницаемости материала стенки. Выяснено, что при росте температуры коэффициент проницаемости увеличивается на один порядок. Получено значение энергии активации процесса сорбции гелия микросферами 22,4 кДж/моль со среднеквадратичным отклонением 3,25 кДж/моль. Для этого был подготовлен и модернизирован экспериментальный стенд, на котором проведены эксперименты в указанном диапазоне температур.

Список литературы

1. Беррер Р. Диффузия в твердых телах. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 504 с.
2. Fomenko E.V., Rogovenko E.S., Solovyova L.A., Anshitsab A.G. Gas permeation properties of hollow glasscrystalline microspheres // RSC Adv. 2014. Vol. 4. P. 9997–10000.
3. Роговенко Е.С., Юмашев В.В., Фоменко Е.В. Влияние кислотного травления на проницаемость микросферических мембран на основе ценосфер в отношении гелия и неона // Химия. 2015. Т. 8, № 3. С. 359–368.
4. Зиновьев В.Н., Казанин И.В., Лебига В.А., Пак А.Ю., Цибульский Н.Г., Верещагин А.С., Фомин В.М. Экспериментальное определение коэффициента гелиевой проницаемости на примере полых микросферических мембран // Теплофизика и аэромеханика. 2018. Т. 25, № 6. С. 855–865.
5. Зиновьев В.Н., Казанин И.В., Лебига В.А., Пак А.Ю., Верещагин А.С., Фомин В.М. О совместном выделении паров воды и гелия из природного газа // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23, № 5. С. 771–777.
6. Верещагин А.С., Зиновьев В.Н., Пак А.Ю., Казанин И.В., Фомина А.Ф., Лебига В.А., Фомин В.М. Оценка коэффициентов проницаемости стенок микросфер // Вестн. НГУ. Сер. Физика. 2010. Т. 5, № 2. С. 8–16.
7. Черных Я.Ю., Верещагин С.Н. Исследование гелиевой проницаемости узкой фракции ценосфер энергетических зол // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия. 2011. Т. 4, № 2. С. 135–147.
8. Верещагин А.С., Казанин И.В., Зиновьев В.Н., Пак А.Ю., Фомина А.Ф., Лебига В.А., Фомин В.М. Математическая модель проницаемости микросфер с учетом их дисперсионного распределения // Прикл. механика и техн. физика. 2013. Т. 54, № 2. С. 88–96.
9. Vereshchagin A.S., Kazanin I.V., Zinoviev V.N., Pak A.Yu., Lebiga V.A., Fomin V.M. Determining the helium permeability of microspherical membranes from the experimental time dependence of the absorption of helium by them // J. Engng Phys. and Thermophys. 2019. Vol. 92, No. 4. P. 1025–1030.

Статья поступила в редакцию 28 июня 2023 г.,
после доработки — 17 октября 2023 г.,
принята к публикации 21 ноября 2023 г.