

УДК 544.08+66.071.6.081.6

Исследование гелиевой проницаемости узкой фракции ценосфер энергетических зол

Я.Ю. Черных*, С.Н.Верещагин

Институт химии и химической технологии СО РАН
Россия 660049, Красноярск, ул. К.Маркса, 42 ¹

Received 3.06.2011, received in revised form 10.06.2011, accepted 17.06.2011

В работе представлен метод исследования проницаемости полых микросферических мембран на примере ценосфер энергетических зол (ЦЭЗ). Приведено описание экспериментальной вакуумной установки для исследования процессов диффузии индивидуальных газов в ценосферы в статических условиях и математический аппарат для расчёта количественных характеристик процесса. В интервале температур 300 – 500 °С определена гелиевая проницаемость узкой фракции ценосфер, выделенной из концентрата ЦЭЗ Московской ТЭЦ-22, определены величины удельной проницаемости $3,5 \cdot 10^{-12}$ – $3,5 \cdot 10^{-11}$ моль/(с·г·Па); объёма, доступного для гелия $(2,13 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$ м³/г, и энергии активации процесса поглощения (34 ± 3) кДж/моль. На примере смеси гелия с воздухом в хроматографическом режиме впервые экспериментально продемонстрирована возможность разделения гелийсодержащих смесей с использованием ЦЭЗ.

Ключевые слова: ценосферы, гелий, газоразделение, проницаемость, диффузия.

Введение

На сегодняшний день активно развивающимся направлением является использование мембранных технологий для процессов газоразделения и создания мембранных реакторов. В литературных источниках представлено достаточное количество информации, посвящённой использованию плоских и цилиндрических мембран: методы количественного определения диффузионных характеристик (проницаемости) для большого количества материалов, определены режимы применения, состав и способы получения мембран [1, 2]. Гораздо меньшее количество работ посвящено использованию сферических мембран (синтетических микросфер, полученных факельным или “золь-гель” методами) для аккумуляции лёгких газов. Содержание этих работ сводится к теоретическим расчётам оптимизации состава для синтеза микросфер с целью обеспечения требуемого уровня водородной проницаемости, не-

* Corresponding author E-mail address: salvete@yandex.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

обходимой для хранения и аккумуляции водорода в водородной энергетике и лазерно-физических исследованиях; все характеристики процесса диффузии при этом являются расчётными [3, 4]. Между тем, микросферы, проницаемые относительно гелия и водорода, применяются и востребованы достаточно широко: например, при температуре выше 300 °С используют стеклянные микросферы в качестве мишеней в лазерных экспериментах и термоядерном синтезе, а при температурах ниже 300 °С – полимерные. В водородной энергетике в качестве микроконтейнеров для безопасного аккумуляции и хранения водорода применяют микросферы из пенометаллов, металлов и сплавов на их основе [5, 6]. Альтернативой использования дорогостоящих синтетических микросфер в представленных выше направлениях могут служить ценосферы энергетических зол, которые обладают тем же комплексом свойств (микросферический дизайн, размер от нескольких десятков до 500 мкм, селективно проницаемая стенка [7]), но являются более дешёвыми, т.к. представляют собой отходы работы ТЭЦ. Так, например, недавно предложено использование микросферических мембран на основе ЦЭЗ для процесса выделения гелия из природного газа, и этот способ может быть в качестве одной из возможных альтернатив криогенной технологии [8, 9], а также исследована гелиевая проницаемость муллитизированных ценосфер [10]. Однако оценка эффективности такого разделения затруднена отсутствием методик определения диффузионных параметров микросферических мембран и самих данных по проницаемости ЦЭЗ в отношении различных газов.

В зарубежных работах был предложен т. н. “PVT-метод” для исследования скорости диффузии водорода и гелия внутрь микросферических мембран на базе синтетических боросиликатных микросфер в статических условиях [11, 12]. Недостатки такого метода – высокая трудоёмкость, длительность эксперимента (до 72 ч) и использование УФ-излучения. В последнее время появились работы, в которых изучен процесс поглощения гелия полыми стеклянными микросферами [13] и сделана попытка оценки коэффициента проницаемости стенок частиц на основе предположений о мгновенной диффузии и нелинейного закона фильтрации газа. При несомненной пользе применения точных методов расчёта к процессам поглощения гелия полыми сферами необходимо отметить, что для практических приложений часто бывает достаточно более простых методов расчёта; кроме того, использованный в цитируемой работе экспериментальный подход не позволяет эффективно проводить измерения при повышенных температурах.

Целью настоящей работы являлась разработка простого метода количественной оценки диффузионных свойств полых микросфер и его применение для определения гелиевой проницаемости и сорбционных характеристик ЦЭЗ в широком интервале температур.

Исходные материалы

В работе использовалась узкая фракция ценосфер, выделенная из концентрата, полученного от сжигания энергетических углей на Московской ТЭЦ-22. Образец получен последовательным применением к концентрату аэродинамической сепарации и ситовой классификации с последующим удалением перфорированных частиц [14, 15]. Характеристики фракции представлены в табл. 1.

Химический анализ образцов проводили по ГОСТ 5382-91 [16].

Таблица 1. Физико-химические свойства узкой фракции ценосфер Московской ТЭЦ-22

Размер фракции, мм		-0,100+0,063
Насыпная плотность, г/см ³		0,18
Кажущаяся плотность*, г/см ³		0,36
Толщина стенки**, мкм		2,0
Средний диаметр**, мкм		75
Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г		2,5
Геометрическая поверхность**, м ² /г		0,22
Химический состав, мас. %	SiO₂	56,86
	Al₂O₃	33,34
	Fe₂O₃	2,20
	CaO	2,05
	MgO	2,03
	Na₂O	0,47
	K₂O	2,34
Фазовый состав, мас. %	Кварц	1,4
	Кальцит	0,8
	Стекло	82,8
	Муллит	15,0

* Кажущаяся пикнометрическая плотность – отношение массы образца к его объёму, измеренному на вакуумной установке перепусками аргона.

** Расчётные значения (см. текст).

Фазовый состав определяли с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра X³ Pert Pro MRD (“PANalitical”), идентификация фаз проводилась по базе данных “ICDD PDF 2”.

Удельную поверхность ценосфер определяли методом многоточечного БЭТ по сорбции азота на приборе “NOVA3200e”.

Определение размеров ценосфер осуществляли по микрофотографиям (рис. 1), полученным с помощью оптического микроскопа “Биолам” (“ЛОМО”), оснащённого видеокамерой для ввода изображений в компьютер, обработку которых осуществляли с помощью свободно распространяемой программы “ImageTool” [17]. Распределение по размерам рассчитывали по результатам измерения диаметров 2 тысяч частиц.

Описание установки

Вакуумная установка для исследования процессов диффузии индивидуальных газов (He, Ar) в ценосферы в статических условиях (рис. 2) включает систему получения вакуума, адсорбционную систему и систему сбора и обработки информации.

Адсорбционная система и система получения вакуума состоят из ротационного масляного вакуумного насоса (6), термopарного вакууметра (7), датчика давления (8), металлической гребёнки (1), к которой присоединена металлическая линия со стеклянным реактором (2). Для уменьшения внутреннего объёма реактора в его вертикальную часть помещается стеклянная

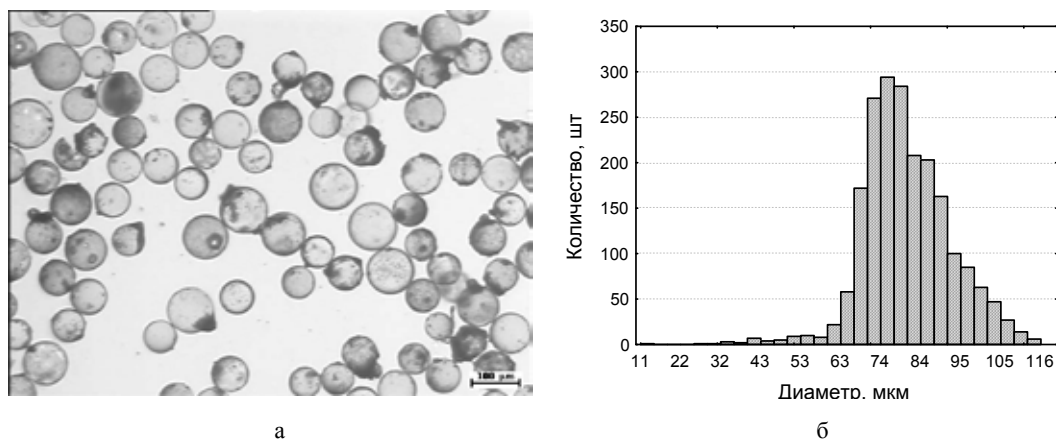


Рис. 1. Общий вид (а) – снимки оптического микроскопа в проходящем свете – и распределение по размеру (б) ценосфер

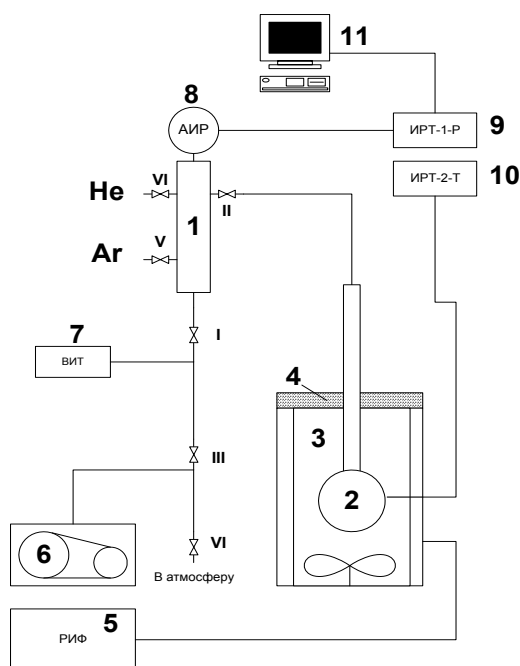


Рис. 2. Принципиальная схема установки по измерению проницаемости стенок ценосфер: 1 – гребёнка; 2 – реактор; 3 – безградиентная печь; 4 – теплоизолятор; 5 – регулятор температуры; 6 – ротационный масляный вакуумный насос; 7 – вакуумметр термомпарный; 8 – датчик давления; 9, 10 – контроллеры-преобразователи давления и температуры; 11 – компьютер

палочка с диаметром на 0,5 – 1 мм меньше внутреннего диаметра реактора. Нагрев реактора производится в безградиентной печи (3), для более чёткого разделения объёмов реактора на зоны с различной температурой использован теплоизолятор (4), контроль температуры производился хромель-алюмелевой термопарой с контроллером-преобразователем температуры ИРТ-2-Т (10) с точностью ± 1 °С (10).

В качестве датчика давления использовался АИР-20М (8) с погрешностью измерения давления 0,2 %, данные с которого непрерывно регистрировались с частотой около 2 Гц.

Поскольку измерения проводятся в условиях, когда температура частей экспериментальной установки существенно различается, предварительно определили объёмы “холодной” и “горячей” зоны реактора. Расчёты объёмов проводили исходя из уравнения (1), которое описывает изменение давления при перепуске газа из объёма V_0 с температурой T_0 в реактор с температурой T_1 :

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_0}{T_0} + \frac{P_1 V_a}{T_0} + \frac{P_1 V_p}{T_1}, \quad (1)$$

$$V_0 \left(\frac{P_0}{P_1} - 1 \right) = V_a + V_p \frac{T_0}{T_1}, \quad (2)$$

где V_0, V_a, V_p – объёмы гребёнки, “холодной” и “горячей” зоны реактора соответственно, м³;

P_0 – исходное давление газа в системе, Па;

P_1 – давление газа в системе после перепуска в реактор, Па;

Очевидное преобразование уравнения (1) даёт формулу (2), из которой определяют объёмы “горячей” и “холодной” частей реактора. Для этого проводят серию перепусков при различных температурах и результаты представляют в виде зависимости “ $V_0(P_0/P_1 - 1)$ от T_0/T_1 ”; коэффициенту наклона уравнения регрессии соответствует V_p , а свободному члену – V_a .

Проведение измерений

Образец массой 1 г предварительно откачивался в реакторе до остаточного давления 3 – 5 Па при температуре эксперимента 100 – 500 °С в течение 10 мин, поскольку в результате предварительных экспериментов с варьированием времени откачки в интервале 10 – 45 мин было показано, что в большинстве случаев этого времени достаточно для полного удаления гелия из частиц. Затем в гребёнку I напускалось необходимое давление гелия (аргона), после чего открывали клапан II, газ поступал в реактор, и фиксировалось падение давления; момент открывания клапана принимали за время начала процесса поглощения газа ценосферами. Как

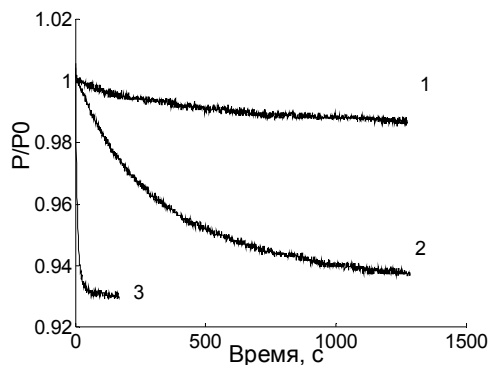


Рис. 3. Кривые относительного падения давления P/P_0 : 1 – аргон, 488 °С; 2 – гелий, 172 °С; 3 – гелий, 488 °С

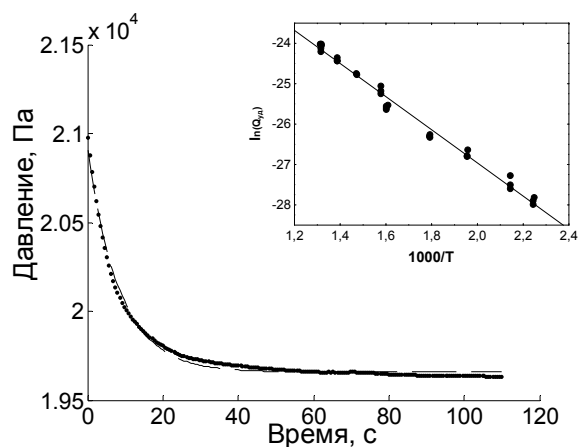


Рис. 4. Экспериментальная (точки) и расчётная по уравнению (5) (пунктирная линия) зависимости давления He в системе от времени при 488 °С, а также зависимость $\ln(Q_{yd})$ от обратной температуры (вставка)

правило, эксперимент проводили до тех пор, пока на выходной кривой не выписывалось плато, соответствующее максимальному насыщению частиц газом (рис. 3, 4).

Перед экспериментом дополнительно при комнатной температуре проводили перепуски аргона в пустой реактор и реактор с загруженным образцом; из результатов определяли кажущуюся пикнометрическую плотность образца – отношение массы образца к его объёму.

Расчёт характеристик проницаемости стенок частиц для газов

Расчёт параметров, характеризующих проницаемость ценосфер, основан на измерении падения давления во времени, которое происходит за счёт диффузии газа внутрь частиц.

Для количественного описания процесса проникновения газа внутрь частиц использовалось базовое уравнение диффузии газов сквозь мембрану (3). Однако поскольку в качестве мембраны использованы не плоские пластины, а полые сферические частицы, представляется затруднительным вычисление коэффициента проницаемости K , в связи с неопределённостью поверхности диффузии S и толщины стенки d . Поэтому для характеристики частиц из эксперимента определялась величина удельной проницаемости Q_{yo} [моль/(с·г·Па)] (4), из которой, при определённых допущениях, может быть оценено значение K . Поскольку давление внутри ценосфер в произвольный момент времени не может быть экспериментально измерено, его величина рассчитывалась, исходя из уравнения материального баланса газа в системе с использованием закона состояния идеальных газов. В расчёт принимали только газ в свободном объёме установки и диффундировавший внутрь частиц; количеством газа, растворённого в материале стенки, пренебрегали.

$$J = \frac{dn}{dt} = \frac{KS}{d} m(P_{out} - P_{in}) = Q_{yo} m(P_{out} - P_{in}), \quad (3)$$

$$K = \frac{Q_{yo} d}{S}, \quad (4)$$

где J – диффузионный поток, моль/с; Q_{yo} – удельная проницаемость, моль/(с·г·Па); m – масса образца, г; P_{out} , P_{in} – давления газа с наружной и внутренней сторон мембраны, соответственно, Па; S – удельная поверхность диффузии, м²/кг; d – толщина мембраны, м; K – коэффициент проницаемости, (моль·м)/(м²·г·Па).

Аналитическое решение уравнения (3) с краевыми условиями $\tau = 0$, $P_{out} = P_{1,0}$, $P_{in} = 0$ может быть представлено в виде (5)

$$P_{out} = \frac{B}{A} + \left(P_{1,0} - \frac{B}{A} \right) e^{-At}, \quad (5)$$

где $P_{1,0}$ – давление в реакторе в момент времени $\tau = 0$ с, Па; A и B – параметры, связанные с удельной проницаемостью Q_{yo} и внутренним объёмом ценосфер V_c уравнениями (6) и (7):

$$\frac{Q_{yo}}{V_c} = \frac{B\alpha T_0}{RT_1 P_{1,0} V_0}, \quad (6)$$

$$Q_{yo} = \frac{A}{R} - \frac{Q_{yo}}{V_c} T_1 \alpha, \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{V_0}{T_0} + \frac{V_a}{T_0} + \frac{V_p}{T_1}, \quad (8)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль.

Величины параметров A , B и $P_{1,0}$ определяли из трехпараметрической нелинейной регрессии (нелинейный МНК) уравнением (5) экспериментальных точек с последующим вычислением величины Q_{yo} , V_c и доверительных интервалов их определения (на уровне 0,95).

Дополнительным критерием правильности расчёта являлась близость значения $P_{1,0}$ к величине начального давления в реакторе, рассчитанного по уравнению (1).

Обсуждение результатов

На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости давления в реакторе от времени для гелия и аргона при нескольких температурах и начальном давлении около 17 кПа. Видно, что при 172 °С гелий достаточно медленно проникает внутрь частиц – для стабилизации давления необходимо около 25 минут. Давление аргона в этих же условиях остаётся практически неизменным в пределах ошибки измерения. При повышении температуры наблюдается закономерное увеличение скорости процесса поглощения гелия ценосферами, и при 488 °С стабилизация давления не завершается приблизительно за одну минуту (рис. 3, 4). При этой температуре наблюдается также некоторое снижение давления аргона, однако скорость его поглощения приблизительно на два порядка ниже скорости поглощения гелия. Необходимо отметить, что характерной чертой процесса поглощения гелия ценосферами является воспроизводимость в пределах ошибки измерений кривых падения давления, а значит, и диффузионно-сорбционных характеристик при определённой температуре и времени дегазации.

Полученные кривые падения давления были обработаны с использованием (5) для определения количественных сорбционных характеристик. Использованная математическая

модель процесса, в целом, хорошо описывала экспериментальные данные (рис. 4), хотя присутствие значимых расхождений расчётных и экспериментальных значений на некоторых участках свидетельствует о наличии неучтённых факторов. Как правило, в начальный период поглощения гелия экспериментальные точки располагались несколько выше теоретических кривых; на заключительном отрезке теория предсказывала стабилизацию давления, хотя экспериментально наблюдалось его медленное снижение, особенно заметное при повышенных температурах; закономерные отклонения были и в средней части сорбционной кривой.

Наиболее вероятной причиной таких расхождений является неоднородность реального образца по размерам и толщине стенки ценосфер, химическому и фазовому составам отдельных частиц материала. Наличие таких неоднородностей подтверждается данными оптической микроскопии (см. рис. 1), по которым видно, что исследуемый образец ценосфер представляет собой смесь частиц различного размера. Ранее нами было показано, что в ценосферах существует линейная корреляция толщины стенки частиц и их размера [18], следовательно, частицы разного размера отличаются также толщиной стенки. Кроме того, частицы имеют различную прозрачность, в некоторых ценосферах заметны отдельные непрозрачные участки, что обусловлено наличием в стекле включений различной природы (газовых пузырей, вкраплений негоревшего углерода и др.). Очевидно, что наличие всех этих неоднородностей должно сказываться на форме сорбционных кривых – более мелкие глобулы, которым соответствует более тонкая стенка, должны поглощать газ быстрее, чем частицы больших размеров с более толстой стенкой. Скорее всего, насыщение газами ценосфер с тонкими стенками и обуславливает резкое падение давления газа в начале эксперимента (рис. 4), а медленное снижение давления при больших временах связано с постепенным заполнением газом крупных толстостенных частиц.

Несмотря на отмеченные различия, предложенная модель адекватно описывает экспериментальные данные, хотя определённые из неё количественные параметры (Q_{y0} и V_0) носят “усреднённый” характер и соответствуют поведению используемой фракции в целом, а не отдельных частиц.

Как и следовало ожидать, в соответствии с (3) процесс поглощения газа ценосферами подчиняется уравнению первого порядка. Так, величина Q_{y0} практически не зависела от начального давления напускаемого в систему гелия: при изменении давления последнего в диапазоне 17 – 61 кПа значение Q_{y0} при 350 °С равнялось $(7,08 \pm 0,44) \cdot 10^{-12}$ моль/(с·Па).

Интересно сопоставление диффузионных характеристик ценосфер, полученных с применением описанного выше подхода, с соответствующими величинами, опубликованными в литературе.

Известно, что энергия активации $E_{акт}$ процесса диффузии гелия в стёклах обычно составляет несколько десятков кДж/моль: для плавленого кварца получено значение $E_{акт}$, 23,9 кДж/моль, для иенского стекла и стекла пирекс – 37 кДж/моль, для тюрингского стекла – 55,8 кДж/моль [2] и для алюмоборосиликатного стекла – 30 кДж/моль [12]. Для процесса поглощения гелия ценосферами значение $E_{акт}$, определённое из зависимости $\ln(Q_{y0})$ от обратной температуры (рис. 4), было $34,75 \pm 3,0$ кДж/моль, что хорошо укладывается в интервал величин $E_{акт}$ для процесса диффузии гелия сквозь стёкла посредством растворения в материале [2].

Особое значение для практических приложений имеет величина доступного для газа внутреннего объёма ценосфер V_c , максимальная теоретическая величина которого может быть оценена, исходя из кажущейся плотности используемой фракции ценосфер ρ_{app} и истинной плотности материала стенок ρ_{mat} по очевидному соотношению (9). Принимая $\rho_{mat} = 2450 \text{ кг/м}^3$ [19] и $\rho_{app} = 360 \text{ кг/м}^3$, получим $V_{c,теор} = 2,37 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{г}$.

$$V_{c,теор} = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{mat}}, \quad (9)$$

Объём внутренних полостей ценосфер V_c , доступных для газа, рассчитанный из сорбционных кривых, увеличивался с ростом температуры до $350 \text{ }^\circ\text{C}$, после чего его значение стабилизировалось и в интервале $360 - 490 \text{ }^\circ\text{C}$ составило $(2,13 \pm 0,06) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{г}$, что несколько ниже величины $V_{c,теор} = 2,37 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{г}$. Это отличие, скорее всего, связанное с низкой скоростью заполнения гелием наиболее толстостенных частиц, приводит к медленному снижению давления при больших временах сорбции, которое, как отмечалось, не описывается предложенной моделью (рис. 4).

Более неоднозначно вычисление коэффициента проницаемости K материала, для расчёта которого из величины Q_{y0} по уравнению (4) необходимо знание поверхности диффузии S и толщины стенки d .

Очевидно, что в качестве величины S нельзя использовать значение удельной поверхности S_{y0} , измеренной инструментальными методами, например методом БЭТ. Отдельными экспериментами нами было показано, что при обработке поверхности ценосфер раствором NaOH происходит увеличение удельной поверхности в 3 раза, тогда как проницаемость при этом возросла всего на 5 %. Поэтому за величину поверхности диффузии S принята величина геометрической поверхности частиц образца, которая рассчитывалась как сумма поверхностей одинаковых сфер диаметром D . При этом в качестве диаметра D использовался диаметр ценосфер, содержание которых во фракции максимально, т.е. использовалась мода распределения частиц по размерам (рис. 1б). Толщину стенки d частиц рассчитывали по уравнению (10) таким образом, чтобы обеспечить равенство кажущихся плотностей реального образца и модельной смеси полых сфер.

$$d = \frac{D}{2} \left(1 - \left(\sqrt[3]{1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{mat}}} \right) \right) \quad (10)$$

При таком подходе d является “эффективной” толщиной, которая характеризует процесс поглощения газа образцом в целом. В реальном образце толщина стенки варьирует не только в зависимости от размера частиц [18], но и в пределах одной частицы. Точное количественное описание и учёт таких неоднородностей крайне сложен и трудоёмок в связи с необходимостью изучения трёхмерного распределения толщины стенки для большого числа индивидуальных частиц и отсутствием надёжных инструментальных методов определения толщины стенок.

Однако для практических приложений интерес представляют именно “эффективные” величины, в первую очередь Q_{y0} , которая определяет скорость процесса поглощения газа образцом в целом, а расчётные “эффективные” значения d , D , S и K будут приблизительно соот-

ветствовать реальным значениям для фракций с узким распределением частиц по размерам, толщине стенки и однородным по химическому и фазовому составам.

Используя приведённые в табл. 1 значения d , D и S и определённую при температуре 488 °С экспериментально величину $Q_{\text{гел}}$, можно оценить “эффективный” коэффициент проницаемости для материала стенки ценосфер $K = (3,22 \pm 0,31) \cdot 10^{-16}$ (моль·м)/(м²·с·Па). Хотя по причинам, изложенным выше, нужно с осторожностью использовать полученное значение для характеристики материала – рассчитанный коэффициент попадает в область, характерную для силикатных стёкол. Так, коэффициент проницаемости для гелия, пересчитанный для 488 °С, по опубликованным данным равняется $7,8 \cdot 10^{-15}$; $6,5 \cdot 10^{-16}$; $1,1 \cdot 10^{-17}$ и $8,9 \cdot 10^{-18}$ (моль·м)/(м²·с·Па) для плавленого кварца, стекла пирекс, тюрингского и иенского стёкол соответственно [2].

Как было указано, существенно различающиеся проницаемости ценосфер в отношении гелия и более тяжёлых газов открывают возможность их использования в диффузионно-сорбционных процессах разделения гелийсодержащих смесей [8]. И хотя возможность осуществления такого процесса напрямую следует из результатов математического моделирования [20, 21], в литературе к настоящему времени не удалось обнаружить результатов по разделению реальных смесей с использованием ценосфер. Поэтому представляло интерес продемонстрировать практически реализацию предложенных подходов на реальных газовых смесях.

Иллюстрация возможности разделения гелийсодержащих смесей с использованием ценосфер проведена хроматографическим методом. Для этого колонку длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм заполнили исследуемой фракцией ценосфер. В качестве газа носителя использовался аргон (10 см³/мин), в поток которого вводилось 0,5 см³ смеси воздух-He (содержание гелия 0,5 – 13 об.%). Часть выходящего из колонки газа подавалась по прогреваемому кварцевому капилляру в масс-спектрометр QMS 403C Aeolos, который фиксировал каждую секунду интенсивности ионов с m/z 4 (гелий) и 28 (азот).

На рис. 5 приведены выходные кривые гелия и азота для комнатной температуры и 548 °С. Видно, что при 28 °С максимумы выходных кривых N₂ и He практически совпадают, а формы кривых близки, что соответствует отсутствию поглощения ценосферами компонентов смеси. При увеличении температуры колонки положение и форма пика азота (m/z 28) менялась незначительно, тогда как пик гелия (m/z 4) уширялся и смещался в сторону больших времён удерживания. Снижение концентрации He в воздухе до 0,5 об.% практически не сказывалось на характеристиках разделения, и при температурах 550 – 555 °С разница времен выхода максимумов пиков на концентрационных кривых составляла около 15 с (рис. 5б).

Считая азот несорбирующимся компонентом, удельный удерживаемый объём V_c ценосфер по гелию при температуре колонки, рассчитанный по уравнениям, принятым в теории хроматографического процесса [22], составил $(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ м³/г, что находится в хорошем соответствии с расчётным значением $2,37 \cdot 10^{-6}$ м³/г доступного для газа объёма ценосфер. Большая ошибка определения V_c хроматографическим методом связана с дискретностью записи выходных кривых масс-спектрометром; при этом ошибка в определении времени удерживания составила около 1 с. Указанная точность недостаточна для хроматографических экспериментов, однако вполне приемлема для грубой быстрой оценки V_c и иллюстрации возможности разделения гелийсодержащих смесей при использовании селективно проницаемых ценосфер энергетических зол.

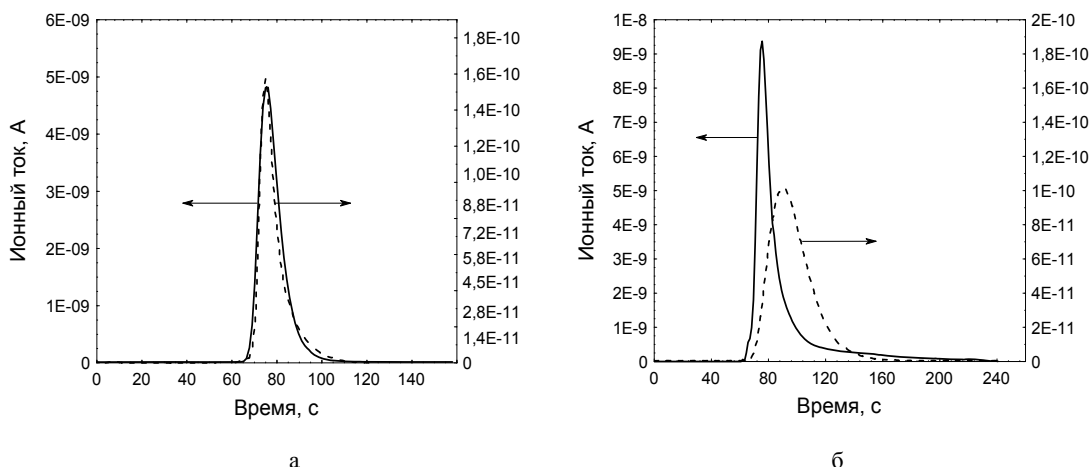


Рис. 5. Выходные кривые для гелия (пунктирная линия) и азота (сплошная линия) при: а – 28 °С и б – 548 °С

Таким образом, разработан метод, позволяющий за короткое время в широком интервале температур количественно оценить диффузионно-сорбционные характеристики ЦЭЗ. Разработан математический аппарат, позволяющий определять величины удельной проницаемости, коэффициентов проницаемости и энергий активации из экспериментальных данных. Впервые экспериментально продемонстрирована возможность разделения смеси воздух-гелий с использованием ценосфер.

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного проекта СО РАН №12 “Изучение и создание проницаемых объектов по отношению к лёгким газам и парам воды”.

Список литературы

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 514 с.
2. Бэррер Р. Диффузия в твёрдых телах. М.: Государственное изд-во иностранной литературы, 1948. 504 с.
3. Медведев Е. Ф. Расчёт составов стеклянных микросфер // Стекло и керамика. 2002. №8. С. 3 – 6.
4. Самотейкин В. В., Гладушко О. А. Учёт структурных особенностей в модели электропроводности и диффузии ликвирующих щелочно-силикатных стекол // Стекло и керамика. 2002. №5. С. 15 -18.
5. RU 2285859 C1 F17C011//00. Ёмкость для хранения и аккумуляирования водорода. 2005.03.29.
6. RU 2283453 C1 F17C011//00. Ёмкость для хранения водорода и способ аккумуляирования водорода. 2006.04.10.
7. Аншиц Н. Н., Верещагина Т. А., Баюков О. А., Саланов А. Н., Аншиц А. Г. Природа наночастиц кристаллических фаз в ценосферах и морфология их оболочки // Физика и химия стекла. 2005. №3. Т. 31. С. 410 – 422.

8. Верещагин А. С., Долгушев С., Фомин В. М., Верещагин С. Н., Аншиц А. Г. Некриогенный метод получения гелия из природного газа // *Технология ТЭК*. 2004. №6. С. 89 – 95.
9. Фомин В. М., Верещагин С. Н., Аншиц А. Г., Верещагин А. С. Оценка возможности практической реализации процесса извлечения гелия из природного газа с использованием ценосфер энергетических зол // *Мат. 19 Всероссийской конференции по численным методам решения задач теории упругости и пластичности 28-31 августа, 2005. Бийск, 2005*. С. 274-277.
10. Фоменко Е. В., Аншиц Н. Н., Панкова М. В., Соловьев Л. А., Верещагин С. Н., Аншиц А. Г., Фомин В. М. Гелиевая проницаемость микросферических мембран на основе муллитизированных ценосфер // *Доклады академии наук*. 2010. №5. Т. 435. С. 640-642.
11. Shelby J. E. “A radically new method for hydrogen storage in hollow glass microspheres.” URL: http://www.ceer.alfred.edu/Research/research_energy.html (дата обращения 20.12.2010).
12. Tsugawa P. T., Moem J., Roberts P. E., Souers P. G. Permeation of helium and hydrogen from glass-microsphere laser targets // *J. Applied Physics* – 1976. V. 47. № 5. P. 1987 – 1993.
13. Верещагин А. С., Зиновьев В. Н., Пак А. Ю., Казанин И. В., Фомина А. Ф., Лебига В. А., Фомин В. М. Оценка коэффициента проницаемости стенок микросфер // *Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика*. 2010. Т.5, вып. 2. С. 8 – 16.
14. RU 2212276 C2 B03B7/00. Способ разделения ценосфер летучих зол тепловых электростанций. 03.05.2001.
15. Верещагина Т. А., Аншиц Н. Н., Зыкова И. Д., Саланов А. Н., Третьяков А. А., Аншиц А. Г. Получение ценосфер из энергетических зол стабилизированного состава и их свойства // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. № 9. С. 379 – 391.
16. ГОСТ 5382-91. “Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа”.
17. S. Brent Dove. “ImageTool”. Дата обновления: 22.02.2002. URL: <http://www.ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html> (дата обращения: 20.10.2010).
18. Верещагин С. Н., Куртеева Л. И., Аншиц А. Г. Содержание частиц различного размера и плотности в концентратах ценосфер летучих зол от сжигания углей Кузнецкого бассейна // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2008. №5. С. 529 – 536.
19. Компоненты зол и шлаков ТЭС / Кизильштейн Л. Я., Дубов И. В., Шпицглюз Ф. Л., Парада С. Г. М.: Энергоатомиздат, 1995.
20. Долгушев С. В., Фомин В. М. Циклическое обогащение гелием природного газа в колонке со стеклянными микросферами // *Вычислительная механика сплошных сред*. 2008. № 4. Т. 1. С. 39-42.
21. Верещагин А.С., Верещагин С.Н., Фомин В.М. Математическое моделирование движения импульса концентрации гелия по колонке, заполненной микросферами // *ПМТФ*. 2007. №3. Т.48. С. 92-102.
22. Вигдергауз М. С., Семенченко Л. В., Езрец В. А., Богословский Ю. Н. Качественный газохроматографический анализ. М.: Наука, 1978. 243 с.

Helium Permeability Studies of Fly Ash Cenospheres

Yana Y. Chernyh and Sergey N. Vereshchagin
Institute Chemistry and Chemical Technology SB RAS
42 K. Marks, Krasnoyarsk, 660049 Russia

This work presents the methods of permeability studies of hollow microspheric membranes (cenospheres of fly ashes). A description of the experimental vacuum set-up designed to study the process of diffusion of individual gases into cenospheres in static conditions is provided, as well as the mathematical method to calculate the quantitative characteristics of the said process. The helium permeability of the narrow fraction of cenospheres isolated from fly ash concentrate of Moscow power station was measured. The specific permeability was shown to be equal to the values of $3.5 \cdot 10^{-12}$ – $3.5 \cdot 10^{-11}$ mol/(s·g·Pa) in the temperature range 300 – 500 °C. The values of the volume available to helium and activation energy of He sorption were found $(2.13 \pm 0.06) \cdot 10^{-6}$ m³/g and 34 ± 3 kJ/mol, respectively. It was shown for the first time, that helium can be successfully separated from air using cenospheres in chromatographic mode.

Keywords: cenospheres, helium, gas separation, permeability, diffusion.
