

УДК 533.72

DOI: 10.18384/2310-7251-2018-4-112-121

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХЧИСТЫХ ГАЗОВ

**Саркисов С.Э.¹, Рябченков В.В.¹, Юсим В.А.¹, Петров С.В.¹,
Сазыкина Т.А.², Говорун И.В.²**

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» 123182,
г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Российская Федерация

² ООО «Техноим»

125481, г. Москва, ул. Свободы, д. 81, стр. 4, офис 695, Российская Федерация

Аннотация. Проведены комплексные исследования по изучению процесса химического взаимодействия щелочноземельного Ca-Mg сплава с компонентами воздушной среды с целью выяснения перспективы использования активных металлов в качестве альтернативы геттерным материалам, используемым для газоочистки. Экспериментально по масс-спектрам определена сорбционная активность Ca-10%Mg сплава относительно основных и побочных газообразных компонент. Описаны все химические реакции, протекающие при сорбции газообразных компонент, которые обуславливают общую кинетику протекающих процессов.

Ключевые слова: сплавы щелочноземельных металлов, химические соединения, адсорбция, газоочистка.

PRODUCTION OF SUPER-PURE GASES USING ALKALINE EARTH-METAL ALLOYS

**S. Sarkisov¹, V. Ryabchenkov¹, V. Yusim¹, S. Petrov¹,
T. Sazykina², I. Govorun²**

¹ National Research Center "Kurchatov Institute"
pl. Akad. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation

² Ltd "Tekhnoim"

ul. Svobody 81, stroenie 4, office 695, 125481 Moscow, Russian Federation

Abstract. Complex investigations are performed to study the process of chemical interaction of an alkaline-earth Ca-Mg alloy with the components of air in order to find the prospects of using active metals as an alternative to getter materials applied for gas purification purposes. The sorption activity of Ca-10%Mg alloy on main and adverse gaseous components is experimentally determined from the mass spectra. All chemical reactions occurring during the sorption of gaseous components that determine the overall kinetics of proceeding processes are described.

Key words: alkaline earth metal alloys, chemical compounds, adsorption, gas purification.

Введение

Газообразные примеси такие, как кислород, азот, водород, являются элементами, широко распространенными в окружающей среде следствием чего их трудно удалить из очищаемого вещества и, наоборот, легко загрязнить уже чистый материал. Поэтому эти примеси чаще всего ограничивают чистоту вещества в целом. Сверхчистые инертные газы играют существенную роль в технологии получения высокочистых перспективных материалов для микроэлектроники, квантовой электроники, медицины и многого другого, где специфические свойства высокочистых веществ приносят новые возможности в области практического применения.

В настоящей работе, впервые, в качестве альтернативы общепринятым геттерным и криогенным технологиям [1], задача возможности очистки многокомпонентной газовой среды от ее отдельных составляющих, решена сочетанием химических и физико-химических (адсорбционно-диффузионных) методов сепарации. Адсорбентом являлся мелкодисперсный порошок реакционного сплава из щелочноземельных металлов, которые сорбируют газы путем роста химических соединений на поверхности частицы металла. Задача состояла в исследовании химической активности материала реакционного сплава по взаимодействию с компонентами воздуха (адсорбат), в первую очередь в отношении кислорода, азота, влаги и образующихся побочных продуктов протекающих химических реакций с участием основных компонентов. Важную роль в процессах адсорбционной газоочистки играет способ контакта газовой смеси с адсорбентом или иначе – режим работы адсорбента. Обычно, в качестве адсорбентов используются пористые (геттерные) материалы с развитой внутренней поверхностью, характеризующейся параметром – **удельная поверхность** ($S_{уд}$, m^2/g). В данной работе использовался фильтрующий режим газоочистки, а развитая внутренняя удельная поверхность адсорбента, повышающая сорбционную емкость реакционных металлов, создавалась слоем частиц микронного размера химически активного сорбционного сплава.

Получение активного сплава

Изготовление химически активного сплава Ca-10%Mg, производили в высокотемпературной трубчатой вакуумной печи при температурном режиме, в соответствии с фазовой диаграммой Ca-Mg [2]. Тонкостенный тигель из нержавеющей стали длиной 120 мм с шихтой 50 гр. Ca + 5 гр. Mg помещали в печь, откачивали объем до 10^{-3} мм.рт.ст., после $200^{\circ}C$ напускали аргон высокой чистоты (не менее 99,998%) до избыточного давления, доводили шихту до плавления, выдерживали 10-15 минут и затем охлаждали до комнатной температуры при включенной откачке. В вакуумном перчаточном боксе, заполненном аргоном сплав дробили фрезой до мелкодисперсного состояния и полученный порошок с размером частиц 2-5 микрон засыпали в газопроницаемый контейнер (картридж) цилиндрической формы с диаметром 70 мм и высотой 40 мм. Контейнер с металлическим Ca-Mg порошком помещался в лабораторную установку, в которой производился сорбционно-химический процесс взаимодействия с

компонентами проточного атмосферного воздуха, подаваемого компрессором. Установка соединялась с квадрупольным масс-спектрометром Pfeiffer HiCube 80Есо, данные с которого записывались количественно в цифровом виде и графически отображались на мониторе ноутбука «Samsung» в виде спектров динамического развития в реальном времени, протекающих в сорбционной установке химических процессов.

Сорбционная кинетика газов на твердой металлической поверхности

Процесс адсорбции связан с изменением концентрации вещества на границе раздела фаз. Частицы, которые находятся на поверхности твердого тела, обладают избыточной энергией и за счет этого молекулы окружающей среды притягиваются к металлу и концентрируются на его поверхности. Скорость адсорбции $v_{ад}$ прямо пропорциональна давлению газа P и величине свободной поверхности металла:

$$v_{ад} = K_{ад} P (1 - \Theta) \quad (1)$$

где Θ – доля поверхности, покрытая адсорбируемыми молекулами, $K_{ад}$ – константа, характеризующая скорость процесса адсорбции.

Скорость обратного процесса — десорбции — будет прямо пропорциональна поверхности, занятой реагирующими молекулами:

$$v_{дес} = K_{дес} \Theta \quad (2)$$

При установлении равновесия в адсорбционном процессе скорость адсорбции равна скорости десорбции:

$$v_{ад} = v_{дес} \quad (3)$$

или

$$K_{ад} P (1 - \Theta) = K_{дес} \Theta \quad (4)$$

Здесь величина $(1 - \Theta)$ означает долю свободных активных центров адсорбции.

Из уравнения (4) относительно Θ получим:

$$\Theta = K_{ад} P / (K_{дес} + K_{ад} P) \quad (5)$$

или можно записать, как

$$\Theta = aP / (1 + aP) \quad (6)$$

где a — адсорбционный коэффициент.

Уравнение (6) носит название изотермы Ленгмюра. При $\Theta = 1$ происходит образование заполненного монослоя. Это означает, что все активные центры на поверхности металла полностью заполнены адсорбированным веществом и дальнейшее увеличение его парциального давления в газовой фазе не влияет на количество вещества, адсорбированного на поверхности твердого тела.

При низком давлении газа:

$$\Theta = aP \quad (7)$$

То есть, если $1+aP \sim 1$, то при этих условиях степень заполнения поверхности мала и пропорциональна давлению. Выражение (7) отражает закон распределения и носит название изотермы Генри. В соответствии с законом Генри число молекул, соударяющихся с поверхностью в единицу времени, пропорционально давлению газа, а вероятность молекулы найти незанятую площадку пропорциональна числу молекул.

Для удаления микропримеси должен быть использован адсорбент, обладающей высокой селективностью именно к микропримеси. Поскольку в исходных чистых веществах, которые поступают на глубокую очистку, соотношение концентраций основного вещества и микропримеси отвечает величине $\sim 10^5$ то, даже если селективность адсорбента по микропримеси равна 10^3 , отношение степеней заполнения поверхности микро- и макрокомпонентами находится в диапазоне 0,1 – 0,001 [3]. Другими словами, очень незначительная доля активной поверхности адсорбента используется при адсорбции микропримесей [4,5]. Адсорбция может быть мономолекулярной и полимолекулярной. В последнем случае на поверхности адсорбента образуется несколько слоев. Первый мономолекулярный слой обусловлен силами взаимодействия между поверхностью твердого тела и адсорбатом. Второй и последующие слои удерживаются ван-дер-ваальсовскими силами. Слои адсорбата распределяются по поверхности неравномерно. На некоторых участках их может быть два или три слоя. На Рис. 1 представлена изотерма адсорбции кислорода [6]. Участки *ab* и *bc* отвечают мономолекулярной адсорбции, участок *cd* — полимолекулярной.

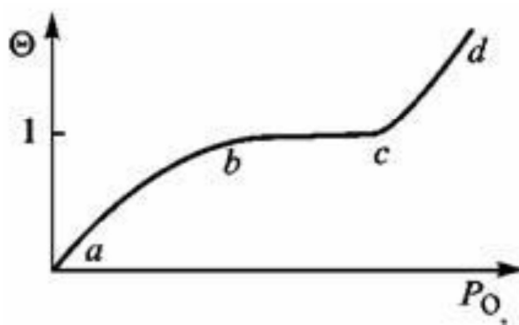


Рис. 1. Изотерма адсорбции кислорода.

Результаты и их обсуждение

Изучалось химическое взаимодействие частиц щелочноземельного сплава с газовыми компонентами воздуха (основной состав по массе: N₂ – 75.5%; O₂ – 23.15%; H₂O- влага). Разницу и преимущества метода химической очистки газов по сравнению с известными типами геттерной очистки наглядно демонстрируют кинетические зависимости сорбционных механизмов известных металлических сорбентов. На Рис. 2 показаны два типа сорбционного поведения металлов (кривые 1 и 2), которые используются в геттерных технологиях [7,8]. Здесь

N – количество газа, сорбированного единицей площади поверхности металла к моменту времени t . Кривая 1 описывает сорбционный закон для переходных металлов вроде Ti, V, Zr, Ni и др. при комнатной температуре. Адсорбция прекращается при $t=t_p$, когда поверхность насыщается атомами газа. Этому пассивированному состоянию отвечает предельное значение N_1^* . Кривая 2 описывает случай абсорбции, когда газы растворяются в объеме геттерного материала. Величина N при абсорбции асимптотически приближается к значению N_2^* , которое ограничено максимальной растворимостью газа в металлах данного класса.

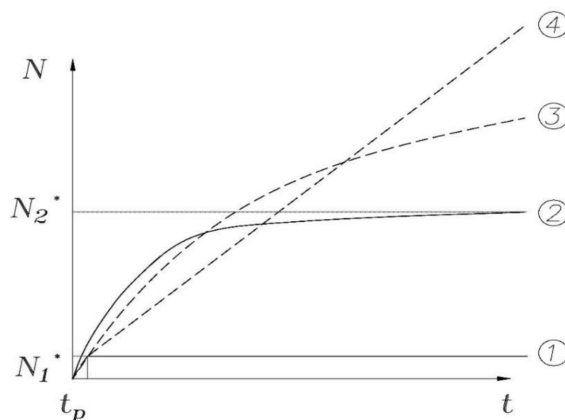


Рис. 2. Сорбционное поведение металлов согласно кинетическому закону $N(t)$.

Поведение процессов сорбции (пунктирные линии), описываемых зависимостями, которые следуют параболическому закону N_3 (кривая 3) или линейному N_4 (кривая 4) должны быть характерны для случаев, когда в соответствии с кинетическим законом $N(t)$, идет непрерывный процесс и до конца, т.е. когда идут химические реакции газовых компонент с реакционными металлами до тех пор, пока весь металл не будет израсходован в результате реакции $Me + X = MeX$, где Me – металл, X – сорбируемый газ, MeX – продукт реакции. К таким реакционным сорбентам относятся щелочные и щелочноземельные металлы и их сплавы. В итоге можно записать соотношение предельных значений N^* :

$$N_4^* = N_3^* > N_2^* \gg N_1^* \quad (8)$$

Химические реакции, протекающие при сорбции газообразных компонент и обуславливающие общую кинетику протекающих процессов, приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Химические реакции процесса газоочистки

№	Реакции кальция	№	Реакции магния
1	$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2 \uparrow$ (обр. H_2)	7	$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \uparrow$ (обр. H_2)
2	$Ca + H_2 \rightarrow CaH_2$ (сорбция H_2)	8	$Mg + H_2 \rightarrow MgH_2$ (сорбция H_2)
3	$3Ca + N_2 \rightarrow Ca_3N_2$ (сорбция N_2)	9	$3Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2$ (сорбция N_2)

№	Реакции кальция	№	Реакции магния
4	$\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3\uparrow$ (обр. NH_3)	10	$\text{Mg}_3\text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (обр. гидрата NH_3)
5	$6\text{Ca} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2 + 3\text{CaH}_2$ (сорбция NH_3)	11	$3\text{Mg} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2\uparrow$ (сорбция NH_3 с обр. H_2)
6	$2\text{Ca} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaO}$ (сорбция O_2)	12	$2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO}$ (сорбция O_2 , легко)

Примечание: Жирным шрифтом выделены образующиеся побочные продукты химических реакций с основными газовыми компонентами и их химические реакции (сорбция) с щелочно-земельными металлами. Исключив H_2O путем предварительного вымораживания в азотной ловушке перед напуском воздуха (газа) в химический реактор, можно избавиться от нежелательных побочных продуктов реакций – H_2 и NH_3 (реакции: 1, 4, 7, 10, 11).

Исследования химической активности Ca-10%Mg сплава по взаимодействию с газообразными компонентами воздушной среды проводились с использованием мелкодисперсного порошка указанного сплава, картридж с которым устанавливали в сорбционном аппарате, соединенным с масс-спектрометром. Полученные результаты анализа масс-спектров, снятых при комнатной температуре и нагревании до 330°C , приведены в Таблице 2.

Таблица 2.
Сорбционная активность Ca-10%Mg сплава

Газообразный компонент	Величина сорбции % от температуры ($^\circ\text{C}$)	Время сорбции t , мин. от температуры ($^\circ\text{C}$)
Кислород (O_2)	100 (25)	0,7 (25)
Азот (N_2)	40 (25)	0,8 (25)
	90 (330)	2,5 (330)
Влага	60 (25)	1,4 (25)
	100 (25)	2,7 (25)
Водород (H_2)	50 (25)	2,5 (25)
	90 (25)	3,8 (25)
Аммиак-16	100 (330)	1,3 (330)
Аммиак-17	95 (25)	2,6 (25)
	100 (330)	1,5 (330)

Результаты, приведенные в Таблице 2, показывают, что при определенных температурных условиях величина сорбции основных и побочных газообразных компонентов может достигать 80-100%. Для выбора более эффективных сорбентов необходимо синтезировать новые виды сплавов из щелочных и щелочноземельных металлов, например, двойных, тройных и более многокомпонентных сплавов на основе Ca, Mg, Ba с добавками Al, Li и Sr. Концентрация основных реакционных металлов в этих сплавах должна быть не менее 50%.

Заключение

Результаты показывают, что процесс проведения химических реакций в фильтрующем режиме (или режиме кипящего слоя) с использованием щелочноземельных металлов в качестве сорбционных материалов, является эффективным методом высокой очистки любых газов, в том числе инертных от нежелательных газообразных примесей. Этот метод является альтернативным по отношению к традиционным методам очистки газов, таким как геттерная очистка (где необходимо наличие химического сродства между сорбентом и сорбатом), а также криогенному способу. К преимуществам настоящего метода относятся:

- отсутствие источников загрязнения, которые появляются в геттерных технологиях, использующих высокотемпературный (до 2000 °С) нагрев очищающего материала. Как известно, повышение температуры стимулирует реакции с образованием летучего побочного продукта, а также увеличивает диффузную подвижность газовых частиц через стенку колонны;

- сверхвысокая реакционность измельченных твердых тел при комнатной температуре. Порошки, получаемые механическим разрушением активных сплавов обеспечивают ускоренное протекание реакций и диффузионных процессов;

- высокая сорбционная емкость реакционных щелочных и щелочноземельных металлов на порядки величины больше, чем у переходных металлов, используемых в геттерных технологиях. Это случай, когда реакционные металлы в отличие от геттерных материалов сорбируют газы непрерывно и до конца, пока весь металл не будет израсходован в результате химической реакции с адсорбатом;

- использование для газоочистки реакционных порошков, стоимость которых в десятки раз ниже, чем у геттерных металлов Zr, V, Ti и др. – намного выгоднее экономически.

Известно, что геттерные и криогенные газоочистительные системы коммерчески выгодны при условии, что входящий в систему газ имеет чистоту не ниже 4,5N, т.е. содержит 99,995% основного вещества [9]. Полученные результаты эффективной сорбции компонент составляющих воздух (т.е., когда их относительная концентрация очень высокая) позволяют предположить, что он тем более должен быть рентабельным в случае, когда исходным продуктом будет служить, например, инертный газ даже технической чистоты 90-99%, т.е., когда концентрация примесей азота, кислорода, влаги и др. на порядки ниже чем в составе воздуха. Представленный новый метод газоочистки в этом отношении является прорывным событием в области геттерной очистки.

Статья поступила в редакцию 08.10.2018 г.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 18-08-00438, 18-08-00291, 18-08-00523, 17-08-00443).

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant Nos 18-08-00438, 18-08-00291, 18-08-00523, and 17-08-00443).

ЛИТЕРАТУРА

1. Головкин Г.А. Криогенное производство инертных газов. Л.: Машиностроение, Ленинградское отделение, 1983. 416 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем : в 3 томах / под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996–2000.
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
4. Беринг Б.П., Майерс А.Л., Серпинский В.В. О механизме абсорбции воды полимерами // Доклады АН СССР. 1970. Т. 193. № 1. С. 119.
5. Dubinin M.M. Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores // Progress in Surface and Membrane Science. 1975. Vol. 9. P. 1.
6. Шумяцкий Ю.И., Афанасьев Ю.М. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями. М.: Высшая школа, 1998. 78 с.
7. Hseuh H.C., Lanni C. Evaluation of Zr–V–Fe getter pump for UHV system // Journal of Vacuum Science & Technology A. 1983. Vol. 1. Iss. 2. P. 1283–1287.
8. Giorgi T.A. Getters and Gettering // Japanese Journal of Applied Physics. 1974. Vol. 13. Supplement 2-1. P. 53–60.
9. Megatorr line brochure: Area and House Gas Purification. USA: SAES Getters Inc., 2003. 20 p.

REFERENCES

1. Golovko G.A. *Kriogennoe proizvodstvo inertnykh gazov* [Cryogenic production of inert gases]. Leningrad, Mashinostroenie, Leningradskoe otdelenie Publ., 1983. 416 p.
2. Lyakishev N.P., ed. *Diagrammy sostoyaniya dvoinykh metallicheskih sistem: v 3 tomakh* [State diagrams of double metallic systems: in 3]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1996–2000.
3. Rusanov A.I. *Fazovye ravnovesiya i poverkhnostnye yavleniya* [Phase equilibrium and surface phenomena]. Leningrad, Khimiya Publ., 1967. 388 p.
4. Bering B.P., Maiers A.L., Serpinsky V.V. [On the mechanism of water absorption by polymers]. In: *Doklady Akad. Nauk SSSR* [Doklady of the USSR Academy of Sciences], 1970, vol. 193, no. 1, pp. 119.
5. Dubinin M.M. Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores. In: *Progress in Surface and Membrane Science*, 1975, vol. 9, pp. 1.
6. Shumyatskii Yu.I., Afanasev Yu.M. *Adsorbtsiya: protsess s neogranichennymi vozmozhnostyami* [Adsorption: a process with unlimited possibilities]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1998. 78 p.
7. Hseuh H.C., Lanni C. Evaluation of Zr–V–Fe getter pump for UHV system. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1983, vol. 1, iss. 2, pp. 1283–1287.
8. Giorgi T.A. Getters and Gettering. In: *Japanese Journal of Applied Physics*, 1974, vol. 13, Supplement 2-1, pp. 53–60.

9. Megatorr line brochure: Area and House Gas Purification. USA: SAES Getters Inc., 2003. 20 p.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Саркисов Степан Эрвандович – кандидат физико-математических наук, начальник Лаборатории экспериментального моделирования и синтеза тугоплавких материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»;
e-mail: dr.stevesarkisov@gmail.com;

Рябченков Владимир Васильевич – кандидат физико-математических наук, заместитель руководителя Управления нераспространения и физической защиты Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»;
e-mail: RVV55@yandex.ru;

Юсим Валентин Александрович – старший научный сотрудник Лаборатории экспериментального моделирования и синтеза тугоплавких материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»;
e-mail: Yusim_VA@nrcki.ru;

Петров Сергей Владимирович – инженер Лаборатории экспериментального моделирования и синтеза тугоплавких материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»;
e-mail: pilzener@mail.ru;

Сазыкина Татьяна Александровна – кандидат технических наук, начальник лаборатории математических методов ООО «Техноим»;
e-mail: sz@lokip.ru;

Гворун Игорь Викторович – начальник группы алгоритмов и программ ООО «Техноим»;
e-mail: pz@lokip.ru.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Stepan E. Sarkisov – PhD in Physical and Mathematical Sciences, Head of the Laboratory of Experimental Modeling and Synthesis of Refractory Materials, National Research Center “Kurchatov Institute”;
e-mail: dr.stevesarkisov@gmail.com;

Vladimir V. Ryabchenkov – PhD in Physical and Mathematical Sciences, Deputy Head of the Department of Nonproliferation and Physical Protection, National Research Center “Kurchatov Institute”;
e-mail: RVV55@yandex.ru;

Valentin A. Yusim – Senior Researcher of the Laboratory of Experimental Modeling and Synthesis of Refractory Materials, National Research Center “Kurchatov Institute”;
e-mail: Yusim_VA@nrcki.ru;

Sergei V. Petrov – Engineer of the Laboratory of Experimental Modeling and Synthesis of Refractory Materials, National Research Center “Kurchatov Institute”;
e-mail: pilzener@mail.ru;

Tatyana A. Sazykina – PhD in Technical Sciences, Head of the Laboratory of Mathematical Methods, Ltd “Tekhnoim”;
e-mail: sz@lokip.ru;

Igor V. Govorun – Chief of the Group of Computing Algorithms, Ltd “Tehhnoim”;
e-mail: pz@lokip.ru.

ПРАВИЛЬНАЯ ССЫЛКА НА СТАТЬЮ

Саркисов С.Э., Рябченков В.В., Юсим В.А., Петров С.В., Сазыкина Т.А., Говорун И.В. Использование щелочноземельных металлических сплавов для получения сверхчистых газов // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. 2018. № 4. С. 112-121.
DOI: 10.18384/2310-7251-2018-4-112-121

FOR CITATION

Sarkisov S.E., Ryabchenkov V.V., Yusim V.A., Petrov S.V., Sazykina T.A., Govorun I.V. Production of super-pure gases using alkaline earth-metal alloys. In: *Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics*, 2018, no. 4, pp. 112-121.
DOI: 10.18384/2310-7251-2018-4-112-121