

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК – ОБОСОБЛЕННОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРАСНОЯРСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи



Роговенко Елена Сергеевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ
СВОЙСТВА СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ
ЦЕНОСФЕР ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ**

1.4.4 – физическая химия

2.6.7 – технология неорганических веществ

Д и с с е р т а ц и я
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук
Фоменко Елена Викторовна

Научный консультант
доктор химических наук, профессор
Аншиц Александр Георгиевич

Красноярск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Способы выделения и очистки гелия, водорода и неона	10
1.2 Мембранное разделение газовых смесей.....	14
1.2.1 Теоретические основы мембранного газоразделения и классификация мембран.....	15
1.2.2 Механизмы транспорта через мембранные материалы.....	17
1.3 Характеристика мембранных материалов для выделения гелия.....	21
1.3.1 Полимеры.....	21
1.3.2 Металл-органические каркасные структуры (MOF).....	24
1.3.3 Цеолиты.....	26
1.3.4 Мембраны со смешанной матрицей.....	29
1.3.5 Неорганические стекла.....	32
1.4 Полые стеклянные микросферы и их использование в качестве мембран.....	39
Выводы к литературному обзору.....	46
Глава 2 МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	48
2.1 Получение стеклокристаллических мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер.....	48
2.2 Методики исследования физико-химических свойств узких фракций ценосфер.....	54
2.3 Определение газотранспортных характеристик стеклокристаллических мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер.....	62
Глава 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	65
3.1 Физико-химические свойства стеклокристаллических мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер.....	65
3.1.1 Химический и фазовый составы узких фракций ценосфер.....	65

3.1.2	Строение оболочки узких фракций ценосфер.....	74
3.1.3	СЭМ-ЭДС исследование составов стеклокристаллической оболочки индивидуальных ценосфер.....	83
3.1.4	Состав и плотность стеклофазы стеклокристаллической оболочки ценосфер.....	93
3.2	Газотранспортные свойства стеклокристаллических мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер.....	102
	ВЫВОДЫ.....	113
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	115

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Процессы разделения и очистки газов, в том числе гелия, водорода и неона, играют важную роль в современной науке и технике. Существуют различные методы газоразделения – криогенный, адсорбционный, мембранный. Основным способом получения чистых инертных газов гелия и неона является энергоемкий криогенный метод, водород извлекают из многокомпонентных смесей адсорбционным или криогенным способом. Известной альтернативой традиционным технологиям получения этих газов является мембранное газоразделение, преимуществами которого является высокая производительность, низкая энергоемкость, экологическая безопасность, простота использования. Эффективность мембранной технологии, степень и чистота извлекаемых компонентов определяются свойствами материала мембраны и полноты их реализации в разделительном процессе. Существующие мембранные материалы (полимеры, MOFs, цеолиты и т.д.) обладают низкой селективностью в отношении гелия, неона и водорода и не обеспечивают необходимой чистоты целевых компонентов. Поэтому, разработка новых мембран с улучшенной микроструктурой и газотранспортными характеристиками является важным направлением в области мембранного материаловедения.

Перспективными материалами для создания высокоселективных мембран являются стеклокристаллические композиты, в качестве которых могут быть использованы алюмосиликатные микросферы энергетических зол – ценосферы, образующихся при промышленном пылевидном сжигании угля на ТЭС. Узкие фракции ценосфер характеризуются широким диапазоном химического и фазового составов и различным строением стеклокристаллической оболочки. За счет кристаллизации дефектных фаз существует возможность изменять состав стеклофазы, очищая ее от препятствующих диффузии ионов-модификаторов, трансформировать структуру материала мембраны, а значит управлять процессом селективного транспорта газов. Таким образом, получение новых мембранных материалов для выделения и очистки He, H₂ и Ne с использованием

микросферических компонентов летучих зол тепловой энергетики является весьма актуальной задачей, решение которой предполагает установление взаимосвязи «состав – строение – свойства» для узких фракций ценосфер разных типов летучих зол, выявление закономерностей формирования новых функциональных материалов с заданными свойствами на основе техногенного сырья, снижение негативного воздействия деятельности организаций топливно-энергетического комплекса на окружающую среду.

Степень разработанности темы. Мембранное разделение является одной из наиболее интенсивно развивающихся отраслей технологии получения чистых газов. Эффективность мембранной технологии в основном определяется проницаемостью и селективностью материала мембраны. Существующие материалы коммерческих мембран не обладают достаточной селективностью для разделения смесей $\alpha\text{He}/\text{H}_2$, $\alpha\text{He}/\text{Ne}$. Стеклокристаллические композиты перспективны в качестве мембранных материалов для глубокой очистки газов, но их газоразделительные свойства в литературе практически отсутствуют. Для алюмосиликатных стеклокристаллических ценосфер исследовались только сорбционные характеристики отдельных фракций в отношении гелия с целью использования в качестве элементов диффузионно-сорбционной технологии. Уровень этих исследований не позволяет выявить факторы, влияющие на селективный транспорт газов в стеклокристаллических мембранах различного состава и строения.

Цель работы – установление влияния состава и строения алюмосиликатных стеклокристаллических мембранных материалов, полученных на основе ценосфер энергетических зол, на их газотранспортные свойства в отношении He, H₂ и Ne.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Получение алюмосиликатных стеклокристаллических мембранных материалов в широкой области составов на основе узких фракций ценосфер с оболочкой кольцевого и сетчатого строения.

2. Исследование физико-химических свойств стеклокристаллических мембранных материалов.
3. Изучение газопроницаемости стеклокристаллических мембран различного состава и строения в отношении He, H₂, Ne и оценка селективности разделения смесей.

Научная новизна. Получены новые стеклокристаллические мембранные материалы в широкой области составов (мас. %): SiO₂ – 56-68, Al₂O₃ – 21-38, муллит – 1-50, кварц – 0-7, кристобалит – 0-16, анортит – 0-6, стеклофаза – 30-93, на основе узких фракций ценосфер, установлена взаимосвязь состава и строения глобул с кольцевой и сетчатой оболочкой.

Впервые установлено, что структурообразующими минеральными прекурсорами глобул с тонкой сплошной оболочкой являются изоморфные смеси глинистых минералов – монтмориллонит и иллит, а также Na-полевой шпат. Ценосферы с толстой пористой оболочкой формируются при участии монтмориллонита и полевых шпатов. Ценосферы с оболочкой сетчатого строения образуются преимущественно из каолинита. Формирование в стеклокристаллической оболочке ценосфер дефектных фаз железосодержащего муллита, кварца и кристобалита с внедренными катионами алюминия, а также кальциевого алюмосиликата анортита приводит к заметному снижению содержания ионов-модификаторов в стеклофазе и уменьшению ее плотности.

Впервые выявлена зависимость газотранспортных свойств стеклокристаллических мембран на основе ценосфер в отношении He, H₂ и Ne от состава и строения оболочки. Показано, что наличие областей, обогащенных оксидом-стеклообразователем SiO₂, формирование стеклофазы низкой плотности существенно облегчают процесс диффузии газов по сравнению с марочными силикатными стеклами. Установлено, что селективность стеклокристаллических мембранных материалов соответствуют высокому уровню: $\alpha_{\text{He}/\text{H}_2}$ – 8-35, $\alpha_{\text{He}/\text{Ne}}$ – 22-342 при 280 °С.

Практическая значимость. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых высокоселективных мембранных материалов с улучшенной микроструктурой и газотранспортными характеристиками для

энергосберегающей мембранной технологии выделения гелия, водорода и неона из газовых смесей, очистки гелиевого концентрата от примесей.

Методология и методы исследования. Методология включала в себя получение алюмосиликатных стеклокристаллических мембранных материалов в широкой области составов на основе узких фракций ценосфер определенного строения и исследование их газотранспортных свойств, включая определение коэффициентов проницаемости индивидуальных компонентов и оценку селективности в разделении смесей $\alpha\text{He}/\text{H}_2$, $\alpha\text{He}/\text{Ne}$. Все полученные образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов на современном оборудовании.

Положения, выносимые на защиту:

1. Получение стеклокристаллических мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер определенного состава и строения.
2. Взаимосвязь концентраций макрокомпонентов $[\text{SiO}_2] = f[\text{Al}_2\text{O}_3]$ ценосфер различного строения и алюмосиликатных составов структурообразующих минералов.
3. Закономерности формирования в стеклокристаллической оболочке ценосфер дефектных кристаллических фаз, приводящие к снижению содержания ионов-модификаторов в стеклофазе и уменьшению ее плотности.
4. Зависимости коэффициентов проницаемости He, H₂, Ne от содержания оксида-стеклообразователя SiO₂ в стеклофазе стеклокристаллических мембранных материалов.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью и использованием в работе современных физико-химических методов анализа. Полученные экспериментальные результаты согласуются с литературными данными.

Основные материалы диссертации докладывались и обсуждались на международных, всероссийских и региональных конференциях: VII Школа-

семинар молодых ученых России (г. Улан-Удэ, 2013 г.), IV Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком Сигма: исследования, инновация, технологии» (г. Омск, 2014 г.), 4 Международная конференция молодых ученых «Chemistry Today» (г. Ереван, Армения, 2014 г.), XVIII, XXIII, XXIV Конференция молодых ученых КНЦ СО РАН (г. Красноярск, 2015, 2020, 2021 г. г.), V Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: «Достижения и перспективы» (г. Кемерово, 2020 г.), XXII Международная Академическая конференция (St. Louis, Missouri, USA, 2020 г.), 59 Международная практическая конференция «МНСК-2021» (г. Новосибирск, 2021 г.).

Работа выполнялась в соответствии с планами НИР Института химии и химической технологии СО РАН по проектам № 01201350473 «Физико-химические основы получения функциональных материалов, включая микросферические, композитные, наноструктурированные системы, с прогнозируемыми свойствами» (2013-2016 г. г.), № АААА-А17-117021310222-4 «Формирование новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами» (2017-2020 г. г.), № 121031500198-3 «Развитие научных основ формирования функциональных материалов с заданными свойствами на основе сложных оксидных систем и микросфер энергетических золь» (2021-2025 г. г.); проектам РФФИ № 14-03-31471 (01201452475) «Исследование влияния состава и строения алюмосиликатных ценосфер на их диффузионные свойства в отношении гелия и неона» (2014-2015 г. г.) и РНФ 14-13-00289 (114103040055) «Влияние состава и строения ценосфер и ферросфер системы $Fe_xO_y-Al_2O_3-SiO_2$ на селективную проницаемость гелия и каталитические свойства в процессе окислительной конденсации метана» (2014-2016 г. г.).

Личный вклад автора состоит в проведении основного объёма описанных в работе экспериментальных и теоретических исследований, анализе, обработке, интерпретации и представлении полученных данных, подготовке и оформлении публикаций.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 статей, которые индексируются в системе цитирования Web of Science и находятся в перечне ВАК РФ, и 10 тезисов докладов.

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 136 страницах машинописного текста и состоит из введения, 3-х глав, выводов, списка цитируемой литературы. Работа содержит 18 таблиц и 41 рисунок. Список литературы включает 207 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Тема диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.4.4 – «Физическая химия», а изложенный материал и полученные результаты соответствуют п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях», п. 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции»; а также паспорту научной специальности 2.6.7 – «Технология неорганических веществ» – п 4. «Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты, п. 9 «Разработка оптимальных структур и конструкций, а также инновационных технологий изготовления материалов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями для обеспечения снижения затрат на организацию их производства и повышение качества продукции».

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Способы выделения и очистки гелия, водорода и неона

Благодаря своим уникальным свойствам, гелий, водород и неон являются одними из важнейших технических газов [1-4]. В зависимости от целевого назначения их производят с разной степенью чистоты и широко применяют в различных высокотехнологичных областях. Развитие многих отраслей химической, нефтеперерабатывающей, автомобильной промышленности, металлургии, электроники, энергетики ключевым образом связано с совершенствованием технологий извлечения He, H₂ и Ne. Выбор наиболее подходящего процесса для выделения и очистки этих газов зависит как от экономических показателей, так и от требуемых производственных характеристик, в том числе чистоты целевого продукта, степени его извлечения, необходимого объема производства, сырья, содержания целевого компонента в исходной смеси.

В настоящее время основным способом получения высокочистых инертных газов гелия и неона является энергоемкий криогенный метод [4, 5]. В России гелий извлекают из природных и попутных нефтяных газов с крайне низким его содержанием 0,04-0,12%. Процесс включает низкотемпературную конденсацию всего объема природного газа с получением гелиевого концентрата и несколько стадий очистки полученного концентрата от примесей – водорода, метана, азота, аргона, неона. Адсорбционная очистка от неона реализуется при низкой температуре –196°С и высоком давлении 15-20 МПа [4]. Источником неона, пригодным для его промышленного производства, является атмосферный воздух. Объемная доля неона в воздухе составляет $18 \cdot 10^{-4}$ %. Неон получают совместно с гелием в качестве побочного продукта в процессе сжижения и разделения воздуха, дальнейшее разделение неонгелиевой смеси осуществляется методом низкотемпературной ректификации [5].

Около 80-85% водорода получают путем паровой конверсии углеводородного сырья, в основном метана [2, 3, 6]. Только около 60% H_2 производят как целевой продукт, остальные ~40% являются побочными продуктами других производств (нефтепереработка, коксохимия, электролиз при производстве хлора). Согласно оценке [2, 3], извлечение водорода из многокомпонентных смесей мембранным, адсорбционным или криогенным способом может быть экономически оправданным по сравнению с паровой конверсией метана в том случае, если содержание H_2 составляет более 50 об. %, тогда как основное количество сбросных потоков содержат водород в меньших концентрациях.

Существующие мембранные технологии способны обеспечить высокую степень извлечения водорода – до 97%, средней степени чистоты – менее 97 об. %; минимальное содержание H_2 в исходной смеси должно быть более 20 об. % [3, 7]. Адсорбционные технологии выделения водорода имеют более низкую степень извлечения – до 90%, чистота получаемого газа – около 99 об. %; однако, для эффективной работы установок короткоциклового адсорбции (КЦА) содержание водорода в исходной смеси должно быть не менее 50 об. % [6, 7]. В России технологии очистки H_2 при помощи КЦА недостаточно разработаны и не нашли широкого применения в промышленности. Криогенные процессы более привлекательны в случае низкого содержания водорода в исходной смеси и при их использовании в крупнотоннажных производствах: характеризуются высокой степенью извлечения – до 98% при чистоте получаемого водорода на уровне 97 об. %; минимальное содержание H_2 может быть 15 об. % [2, 6]. Для получения H_2 высокой чистоты одновременно с выделением побочных продуктов требуется объединение мембранных и КЦА установок с криогенной технологией.

Принимая во внимание тот факт, что задача производства высокочистого гелия, водорода и неона традиционно решается с использованием энергоемкого криогенного способа, несомненный интерес представляет рассмотреть ключевые стадии криогенной технологии, например извлечение гелия из гелийсодержащего природного газа.

Криогенный метод основан на способности компонентов природного газа легко конденсироваться при низких температурах [4, 5]. Это позволяет конденсировать все сопутствующие гелию газы, прежде всего метан и азот. Процесс выделения гелия из природного газа осуществляется в два или три этапа (рисунок 1.1). На первом этапе, на криогенных установках, в процессе низкотемпературной конденсации получается гелиевый концентрат с содержанием гелия не менее 80 об. %. Для этого (рисунок 1.1 б) очищенный и осушенный газ (I) под давлением 3,2 МПа охлаждается пропаном, затем в двух рекуперативных теплообменниках (с промежуточной сепарацией) до температуры $-104\text{ }^{\circ}\text{C}$ и после дросселирования, в ходе которого температура снижается до $-153\text{ }^{\circ}\text{C}$ подается в колонну 2. Из нижней части этой колонны отводится метан (V). Верхняя часть колонны охлаждается до $-191\text{ }^{\circ}\text{C}$ за счет рекуперации холода и сверху колонны отводится смесь гелия и азота. Эта смесь затем дополнительно охлаждается в двух рекуперативных теплообменниках и в двух сепараторах 1 разделяется на концентрат гелия (III) (не менее 80 %) и концентрат азота (IV) (99,5 %). Последний, расширяясь в турбодетандере 5, охлаждает верх колонны и отводится как продукт.

Полученный на криогенных установках гелиевый концентрат содержит ряд примесей, таких как азот (5-20%, в зависимости от исходного состава газа), водород (от десятых долей до 3-4%), неон (до 0,01%), аргон, диоксид углерода, кислород, остатки углеводородов. Поэтому далее на втором этапе гелиевый концентрат подвергают дополнительной, более глубокой 4-ступенчатой очистке (рисунок 1.1 а):

1) каталитическая очистка гелиевого концентрата от примесей водорода и метана его окислением на алюмоплатиновом катализаторе АП-64 при температуре $400\text{-}450\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом процесс идет непрерывно, расход катализатора составляет 19 кг для одного отделения со сроком эксплуатации 3 года;

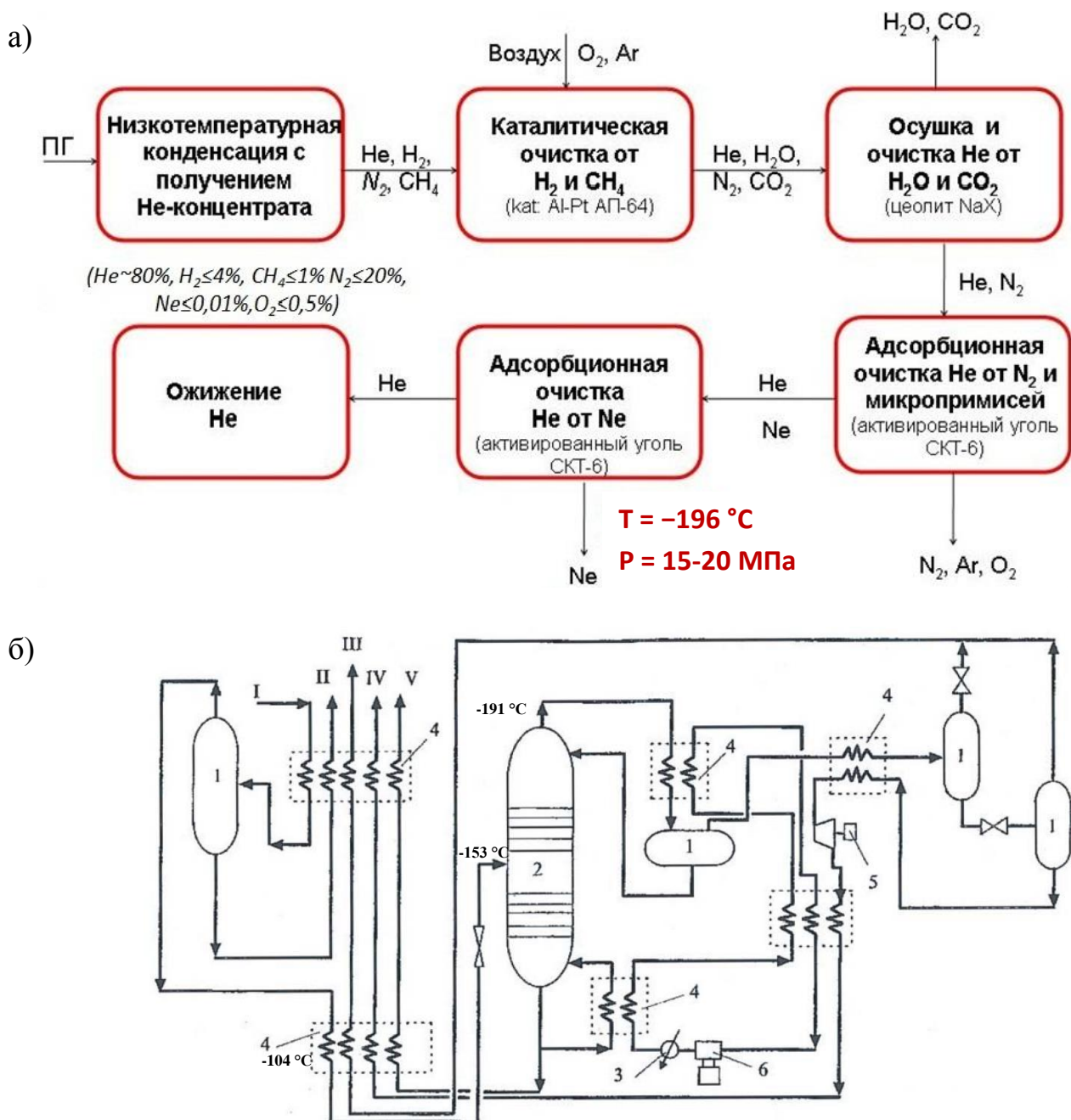


Рисунок 1.1 – Схема криогенного выделения гелия из природного газа:

(а) – принципиальная схема;

(б) – техническая организация процесса выделения гелия из природного газа:

1 – сепараторы; 2 – колонна; 3 – холодильник;

4 – рекуперативные теплообменники;

5 – турбодетандер; 6 – компрессор.

I – природный газ; II – жидкие углеводороды;

III – гелиевый концентрат; IV – концентрат азота;

V – сухой газ (метан-азотная смесь) [4]

2) глубокая осушка от влаги, образовавшейся при окислении водорода и очистка от CO_2 адсорбцией на цеолите NaX ;

3) доочистка гелиевого концентрата от остатков азота и других микропримесей производится методом адсорбции на активированном угле СКТ-6 при криогенных температурах $-200 - -207^\circ\text{C}$, при этом остаточное содержание азота в гелии составляет около 1 %;

4) сжатие концентрата до 15-20 МПа и охлаждение до температуры -196°C с последующей его адсорбцией на активированном угле СКТ-6 для удаления неона. Адсорбционная очистка гелиевого концентрата от неона является отдельной ступенью традиционной технологии производства высокочистого гелия криогенным методом, данная стадия является наиболее энергоемкой из всех 4-х ступеней очистки. После этой стадии получают товарный газообразный гелий технической чистоты (99,80 об. % He), марки Б (99,990 об. % He), марки А (99,995 об. % He).

На третьем этапе, если он необходим, например, для удобства хранения и/или транспортирования, осуществляется ожижение гелия.

Таким образом, криогенный метод характеризуется высокой степенью извлечения гелия из природного газа, но является весьма энергоемким. К основным недостаткам относятся высокие перепады температур на установке от аппарата к аппарату от -200°C до $+450^\circ\text{C}$, появление дополнительных примесей – вода, оксиды углерода, требующих удаления, большие капитальные затраты на строительство заводов/установок, так как работа при криогенных условиях требует специальных материалов, сложных контрольно-измерительных приборов и т. д., значительные энергозатраты на охлаждение и сжижение компонентов природного газа.

1.2 Мембранное разделение газовых смесей

В настоящее время в области разделения и очистки газов мембранная технология становится все более востребованной. Мембранное газоразделение не

требует существенных энергозатрат, что является неоспоримым преимуществом перед традиционной криогенной технологией. Помимо низких энергетических затрат, следует отметить простоту реализации мембранного метода, непрерывность процесса, легкость сочетания с другими технологическими циклами, мягкие технические условия, возможность масштабирования, отсутствие дополнительных веществ-добавок, легкость контроля [8].

Эффективность мембранной технологии во многом определяется проницаемостью и селективностью материала мембраны, а также долговременной стабильностью по отношению к внешним воздействиям. В мембранном материаловедении на данный момент обозначены как минимум, две актуальные взаимосвязанные задачи: с одной стороны – улучшение свойств существующих мембранных материалов, с другой стороны – разработка новых мембран с улучшенной микроструктурой и газотранспортными характеристиками.

Для практической реализации мембранной технологии выделения и очистки газов мембранные материалы должны удовлетворять следующим требованиям: высокая селективность и производительность в отношении целевого компонента; химическая и термическая устойчивость; сохранение физико-механических и диффузионных характеристик в условиях эксплуатации и хранения (ресурс работоспособности); технологичность изготовления; низкая стоимость [9, 10].

1.2.1 Теоретические основы мембранного газоразделения и классификация мембран

Мембрана – это селективно проницаемый барьер, через который осуществляется массоперенос между двумя фазами веществ под действием различных движущихся сил [8, 11-14]. Фаза, прошедшая через мембрану, называется пермеатом, задержанная – концентратом (ретентатом). Схематически это представлено на рисунке 1.2.

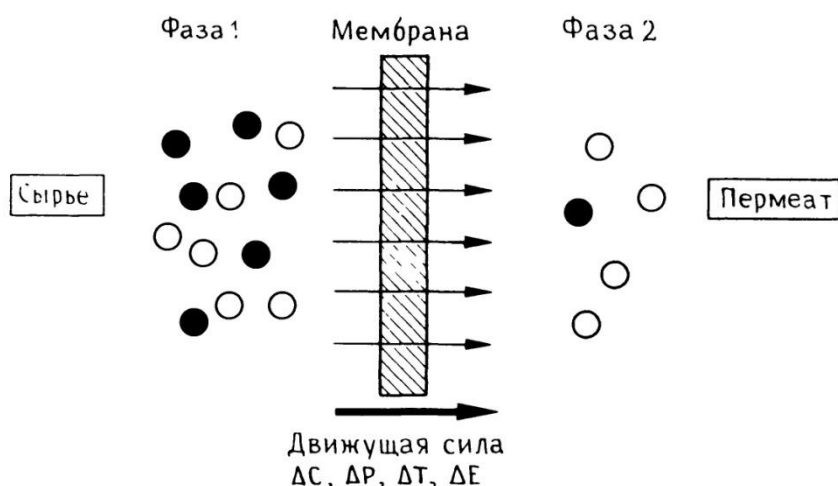


Рисунок 1.2 – Схема двухфазной системы, разделяемой с использованием мембраны [8]

Разделение достигается благодаря тому, что один компонент из сырьевой фазы переносится через мембрану с большей скоростью, чем другой компонент или компоненты [8].

Эффективность мембраны определяется двумя ее основными свойствами: потоком (массопереносом) через мембрану – коэффициентом проницаемости k и селективностью α . Проницаемость разделяемых компонентов в рамках феноменологического подхода можно охарактеризовать двумя процессами: диффузией D и сорбцией (растворимостью) S , тогда:

$$k=D \cdot S \quad (1.1),$$

где коэффициент диффузии D является кинетическим параметром, а сорбция (растворимость) S – термодинамическим параметром [8].

По физическому смыслу коэффициент проницаемости k представляет собой количество газа, переносимого через единицу поверхности мембраны единичной толщины, за единицу времени при заданном перепаде парциального давления на мембране равном единице [8].

Разделительный эффект мембранного метода характеризуется селективностью или фактором разделения α , который представляет собой

отношение коэффициентов проницаемости k пары газов А и В при одинаковой температуре и перепаде давления:

$$\alpha = k_1(A)/k_2(B) \quad (1.2)$$

Существует два вида классификации мембран. Согласно первому из них все мембраны подразделяются на два класса: природные (биологические) и синтетические мембраны. Синтетические мембраны, пригодные для газоразделения, подразделяются на органические (полимеры, металл-органические каркасные структуры (*Metal Organic Frameworks – MOF*)) и неорганические (стекла, цеолиты, металлические, керамические). Другой способ классификации мембран – по морфологии – позволяет разделить синтетические мембраны на пористые и непористые (плотные, сплошные). В зависимости от типа мембранного материала, механизм переноса газа через мембрану может быть различным [8].

1.2.2 Механизмы транспорта через мембранные материалы

Массоперенос в непористых мембранных материалах

В настоящее время примерно 80% мембранных материалов, используемых в процессах газоразделения на практике, являются сплошными, подавляющее большинство из них являются полимерами [15-18]. В таких материалах возможность фазового переноса компонентов исключается, так как отсутствует система открытых пор. Для описания механизма транспорта газов в таких мембранах применяется модель «растворения – диффузия» [19]. Согласно модели, при использовании непористых мембран перенос газа через них представляет собой сложный процесс, включающий следующие стадии:

- а) адсорбция молекул газа на поверхности мембраны;
- б) растворение молекул газа в поверхностном слое мембраны;

в) диффузия сквозь мембрану;

г) десорбция газа на противоположной стороне мембраны.

При этом движущей силой процесса разделения данного типа мембранных материалов является разность химических потенциалов компонента в сырьевом потоке и пермеате [8, 20].

Согласно первому закону Фика, поток газа J , диффундирующего сквозь мембрану может быть записан следующим образом:

$$J = -D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right), \quad (1.3)$$

где D – коэффициент диффузии, $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$ – градиент концентрации вещества, диффундирующего через мембрану. В стационарных условиях поток газа является постоянным, а коэффициент диффузии не зависит от концентрации диффундирующего компонента, поэтому выражение может быть записано следующим образом:

$$J = \frac{D(c_1 - c_2)}{h}, \quad (1.4)$$

где h – толщина мембраны, c_1 и c_2 – концентрации молекул диффундирующего компонента в сырьевом потоке и пермеате, соответственно. Соотношение между количеством компонента в газовой и твердой фазе может быть выражено через закон Нернста:

$$c = K \cdot C, \quad (1.5)$$

где c – концентрация молекул газа, абсорбированного в материале мембраны, C – концентрация молекул в газовой фазе и K – коэффициент распределения, который зависит от температуры и концентрации молекул абсорбированного газа. При рассмотрении газовой системы концентрация компонента может быть заменена его парциальным давлением p . Согласно закону Генри:

$$c = S \cdot p, \quad (1.6)$$

где S – коэффициент растворимости компонента в материале мембраны. С учетом закона Генри, закон Фика для потока вещества может быть записан как:

$$J = \frac{D \cdot S (p_1 - p_2)}{h}, \quad (1.7)$$

где p_1 и p_2 – парциальные давления диффундирующего газа в сырьевом потоке и в пермеате, соответственно. Произведение $D \cdot S$ соответствует коэффициенту проницаемости k для сплошных мембран. При этом, коэффициент растворимости является параметром, характеризующим количество вещества, сорбированного мембраной в равновесных условиях, а коэффициент диффузии – параметром, определяющим скорость переноса молекул газа сквозь мембрану [21].

Массоперенос в пористых мембранных материалах

К пористым мембранным материалам относятся следующие неорганические мембраны: цеолиты, керамика, пористые стекла.

На процессы переноса компонентов газа в таких мембранных материалах оказывают влияние структурные характеристики пористой среды: диаметр пор, распределение пор по размерам, пористость, а также извилистость и шероховатость стенок пор [10].

Перенос газа в пористых мембранах может осуществляться за счет различных механизмов. Различают следующие механизмы транспорта газа через пористые материалы: вязкостный поток, кнудсеновская диффузия, поверхностная диффузия и конфигурационная диффузия [8, 13, 22-24].

В сравнительно крупных порах, диаметр которых порядка 10 мкм и более, преобладает вязкостный поток [8, 23]. В этом случае проницаемость мембраны (Q) рассчитывается по уравнению:

$$Q = \frac{\pi \cdot d^2}{128 \cdot \eta \cdot L} \cdot \frac{(p_1 + p_2)}{2 \cdot p_2}, \quad (1.8)$$

где L – толщина мембраны, η – вязкость газа, d – диаметр поры, p_1 и p_2 – давления на концах пор.

Селективность транспорта газов для данного механизма практически отсутствует, так как все компоненты газа переносятся через мембрану практически с одинаковой скоростью [8].

Если средний диаметр пор в мембране мал и (или) давление газа понижено, средняя длина свободного пробега молекул газа λ оказывается сравнимой с диаметром пор или превосходит эту величину, тогда наблюдается другой механизм переноса – кнудсеновская диффузия. Средняя длина свободного пробега λ представляет собой среднее расстояние, которое проходит молекула между двумя последовательными столкновениями. Соотношение между длиной свободного пробега и характерным линейным размером рассматриваемой системы, в качестве которого в данном случае можно взять средний диаметр пор d , характеризуется числом Кнудсена:

$$K_n = \frac{\lambda}{d} \quad (1.9)$$

Таким образом, указанный механизм переноса становится существенным при условии $K_n \gg 1$. Селективность разделения смеси в мембране будет определяться только диффузионным фактором:

$$\alpha_v = \sqrt{\frac{M_i}{M_j}}, \quad (1.10)$$

где M_i и M_j – молекулярные массы компонентов i и j соответственно.

Соответственно, в случае транспорта газовой смеси по механизму кнудсеновской диффузии разделение возможно только на основании разницы в молекулярных массах. Поэтому при этом для легких компонентов не удастся достигнуть высоких степеней разделения [8, 23].

Механизм поверхностной диффузии наблюдается, когда на поверхности пор мембран возникает адсорбированный слой. Молекулы в адсорбированном слое могут обладать подвижностью. В результате будет наблюдаться перенос компонентов смеси вследствие градиента концентраций в адсорбированном слое [13, 23].

Массоперенос по механизму конфигурационной диффузии (молекулярно-ситовому механизму) осуществляется в мембранах с диаметром каналов не более 2 нм, то есть, в том случае, когда размер пор сопоставим с газокинетическими диаметрами молекул [8, 24]. При этом молекулы малого диаметра с высокой

подвижностью легко проникают через микропоры, в то время как транспорт более крупных молекул с малой подвижностью затруднен. Транспорт по механизму конфигурационной диффузии характеризуется высокой селективностью, но сопровождается пониженной проницаемостью.

1.3 Характеристика мембранных материалов для выделения гелия

1.3.1 Полимеры

Основной объем рынка мембран приходится на полимерные материалы. Полимерные мембраны представляют собой сплошные непористые мембраны, которые изготавливаются из полиимидов, полисульфонов, полипирролонов, тефлонов, производных целлюлозы и т.д.

Преимущества полимеров в качестве мембранных материалов – простота синтеза, возможность применения в промышленных масштабах и дешевизна. По этим причинам такой вид мембранных материалов наиболее широко распространен и изучен для газоразделения. Такие материалы характеризуются высоким уровнем гелиевой проницаемости 10^{-16} - 10^{-14} (моль·м)/(м²·с·Па) (таблица 1.1) [25-42].

Разность значений коэффициентов проницаемости в 2 порядка для полимеров обусловлена особенностями их состава и строения, а также возможностью их структурных изменений. Так, большую проницаемость имеют полимеры с более высокой молекулярной массой, полимеры, у которых атомы водорода замещены на большие по размеру группы, у которых больше по размеру боковые группы. Такие структурные изменения снижают плотность (эффективность) упаковки цепи, увеличивают ее подвижность и гибкость, что в свою очередь приводит к увеличению доли свободного объема в полимере, то есть сегменты цепочки находятся на более дальнем расстоянии друг от друга, что способствует более легкой и быстрой диффузии молекул газа.

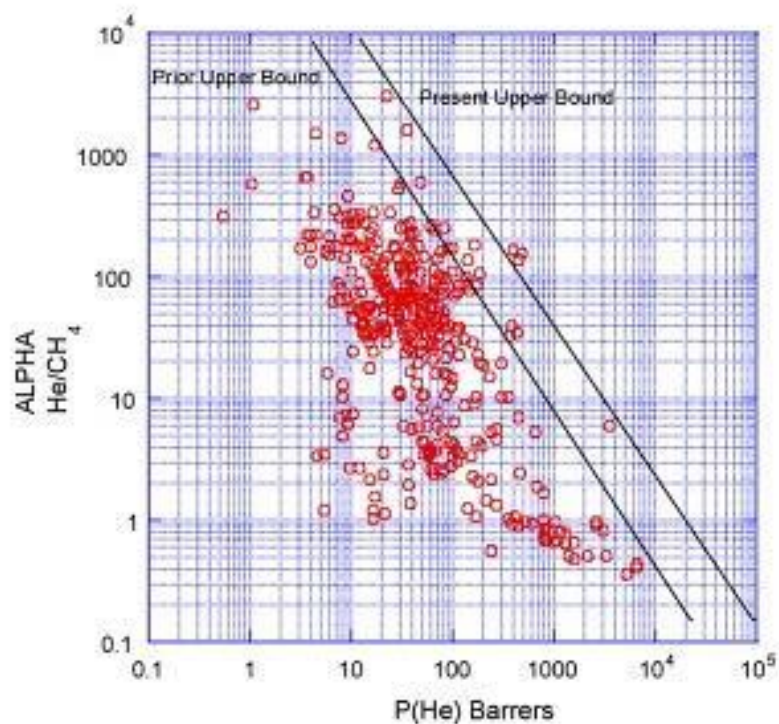
Таблица 1.1. Проницаемость и селективность полимерных мембранных материалов.

Полимер	Температура, °С	Коэффициент гелиевой проницаемости, (моль·м)/(м ² ·с·Па)	Селективность		Литература
			$\alpha_{\text{He/CH}_4}$	$\alpha_{\text{He/H}_2}$	
Производные целлюлозы					
Ацетат целлюлозы	30	$4,6-4,8 \cdot 10^{-15}$	70-100	–	[25, 26]
Этилцеллюлоза	35	$1,2 \cdot 10^{-14}$	5	–	[26]
t-бутилкарбомат ацетат целлюлозы	25	$1,2 \cdot 10^{-14}$	17	1	[27]
t-бутилкарбомат этилцеллюлоза	25	$1,9 \cdot 10^{-14}$	5	0,8	[27]
Полиамиды	30-35	$5,4 \cdot 10^{-15}-2,0 \cdot 10^{-14}$	27-122	–	[28, 29]
Полиимиды	25-35	$7,7 \cdot 10^{-16}-5,0 \cdot 10^{-14}$	140-60	1-2	[30-33]
Полипирролоны	35	$7,6 \cdot 10^{-15}-5,6 \cdot 10^{-14}$	180-3000	–	[34]
Полисульфоны	35	$4,1 \cdot 10^{-15}-1,4 \cdot 10^{-14}$	77-1600	45-170	[35, 36]
Полиарилаты	35	$2,2 \cdot 10^{-15}-6,2 \cdot 10^{-14}$	45-106	–	[37]
Полибензимидазолы	30-35	$3,6 \cdot 10^{-16}-1,3 \cdot 10^{-14}$	184-583	1-2	[38-41]
Полиуретаны	35	$8,5 \cdot 10^{-15}-1,4 \cdot 10^{-14}$	1-1,5	0,8-1	[42]

Несмотря на высокий уровень гелиевой проницаемости полимеров, для широкого применения их на практике есть существенное ограничение: чем выше проницаемость, тем хуже разделительные свойства полимеров. На основании результатов многолетних исследований Робсоном [43, 44] были построены диаграммы, на которых прямой линией обозначена верхняя граница (*Present Upper Bond*), характеризующая предел газоразделительных возможностей полимерных материалов (рисунок 1.3).

Из анализа литературных данных [25-44] (таблица 1.1, рисунок 1.3) видно, что, несмотря на высокую гелиевую проницаемость полимеров, селективность в отношении $\alpha_{\text{He/CH}_4}$ и $\alpha_{\text{He/H}_2}$ низкая, в большинстве случаев не превышает значений 10^2 и 1, в отдельных случаях достигая 10^3 и 10^2 , соответственно.

а)



б)

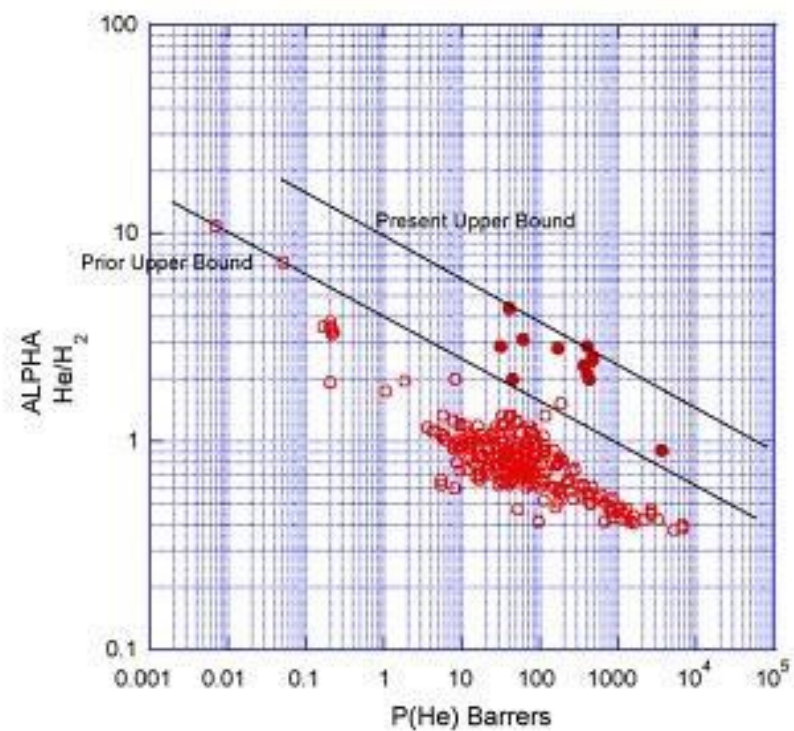


Рисунок 1.3 – Диаграмма Робсона: корреляция верхней границы для разделения He/CH_4 (а) и He/H_2 (б).

На оси абсцисс – гелиевая проницаемость, на оси ординат идеальная селективность разделения $\alpha\text{He}/\text{CH}_4$ (а) и $\alpha\text{He}/\text{H}_2$ (б) [44]

1.3.2 Металл-органические каркасные структуры (MOF)

Металл-органические каркасные структуры представляют собой гибридные соединения, состоящие из ионов металлов или металл содержащих кластеров, координированных мостиковыми органическими лигандами через карбоксилатные фрагменты или атомы азота [45-49]. В качестве неорганических составляющих каркасных структур используют, как правило, двух-, трёх- или четырёхзарядные катионы переходных металлов: $Cu(II)$, $Mn(II)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$, $Fe(III)$, $Al(III)$, $Cr(III)$ [49-59].

Структуру *MOF* представляют в виде решеточной конструкции, в которой жесткие органические фрагменты подобно стержням соединяют неорганические кластеры или ионы металлов, расположенные в узлах решетки.

На рисунке 1.4 в качестве примера представлена структура *MOF-5* в виде тетраэдров $[Zn_4O]^{+6}$, соединенных органическими звеньями фенилендикарбоксилатов (1,4-бензолдикарбоксилат) в кубический каркас с малыми порами, размер которых составляет 8 \AA , и большой сферической порой диаметром $12 (15) \text{ \AA}$, вписанной в куб. Диаметр большой поры определяется расстоянием между поверхностями Ван-дер-Ваальса атомов каркаса [60].

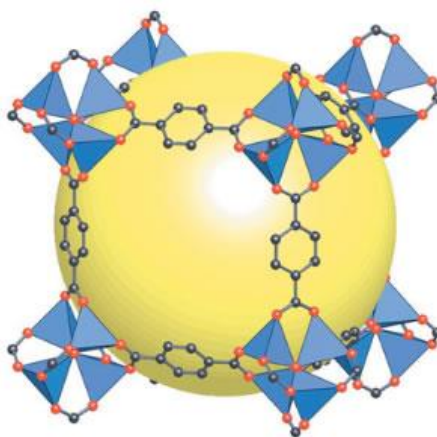


Рисунок 1.4 – Структура *MOF* [60]

Сорбция газов структурными молекулами *MOF* зависит от строения каркаса. В случае если размеры адсорбируемых молекул сопоставимы с

размерами полостей каркаса сорбента, то сорбция может быть затруднена для молекул газов, размер которых превышает размер полости адсорбента. Если размер полостей каркаса MOF значительно превышает размеры молекул, то сорбция газов может лимитироваться специфическим взаимодействием молекул газа с поверхностью сорбента, что характерно для мезопористых MOF.

Основное отличие MOF от других пористых материалов заключается в том, что их поры не содержат стенок. Свободный внутренний объем MOF определяется наличием открытых каналов и полостей, соединяющихся между собой каркасными блоками, что приводит к высокой удельной поверхности и большому объему пор, который почти в два раза превосходит объем пор цеолитов. Такие полости оказываются доступны для молекул многих газов. Объем пор значительного числа MOF составляет от 0,8 до 2,5 см³/г, что превышает объем пор цеолитов в несколько раз. Например, для объема пор в цеолитах типа A, ZSM-5 характерны значения 0,3-0,5 см³/г. Подбор органического фрагмента позволяет соответствующим образом регулировать размер пор в MOF [61].

Таблица 1.2. Проницаемость и селективность мембранных материалов на основе MOF

MOF	Температура, °C	Коэффициент гелиевой проницаемости, (моль·м)/(м ² ·с·Па)	Селективность		Литература
			$\alpha_{\text{He/CH}_4}$	$\alpha_{\text{He/H}_2}$	
Cu-MOF	25	$6 \cdot 10^{-14}$ - $4 \cdot 10^{-11}$	2-7	1	[62, 63]
IRMOF	25	$1 \cdot 3 \cdot 10^{-11}$	1-2	1	[64, 65]
MOF-5	25	$4 \cdot 10^{-12}$	2	1	[66]
ZIF-8	25	$6 \cdot 10^{-14}$	6	1	[67]
ZIF-68	25	$1 \cdot 10^{-11}$	–	1	[68]

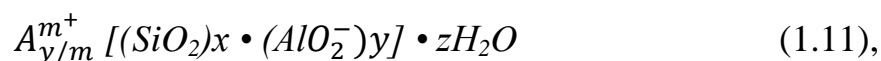
Важной особенностью MOF является возможность сравнительно легко регулировать их химическую и пространственную структуру. Такой метод получения молекул с заранее заданными параметрами или свойствами, позволяет

применять их в самых различных областях, в частности, для разделения газовых смесей [60].

Уровень гелиевой проницаемости для металл-органических каркасных структур *Cu-MOF*, *IR-MOF*, *MOF-5*, *ZIF-8* и *ZIF-68* при температуре 25°C лежит в диапазоне значений 10^{-14} - 10^{-11} (моль·м)/(м²·с·Па) [62-68], однако, существенным недостатком этих мембранных материалов является низкая селективность, которая в отношении He/CH₄ составляет всего 2-7, а в отношении He/H₂ не превышает 1 (таблица 1.2). Наряду с этим металлорганические структуры обладают низкой термической устойчивостью.

1.3.3 Цеолиты

Цеолиты – трехмерные микропористые кристаллические алюмосиликаты с хорошо упорядоченной повторяющейся структурой пор [69]. Химический состав цеолита соответствует формуле:



где *A* – катион с зарядом *m*, (*x* + *y*) – число тетраэдров на кристаллографическую элементарную ячейку и отношение *x/y* является соотношением кремний/алюминий *nSi/nAl* (или просто *Si/Al*) в каркасе [70]. Атомы кремния и алюминия в кристаллической решетке цеолитов тетраэдрически соединены друг с другом через общие атомы кислорода. Таким образом структура цеолитов построена из тетраэдрических блоков *TO₄*, где *T* – тетракоординированный атом, так что каждый атом кислорода, находящийся в вершине каждого тетраэдра, является и вершиной для соседнего тетраэдра, показано на рисунке 1.5 [71]. При этом необходимо отметить, согласно правилу Левенштейна, прямая связь между двумя связями Al-O запрещена, следовательно, 2 соседних тетраэдра не могут состоять только из двух тетраэдров AlO₄, они всегда содержат чередующиеся SiO₄ и AlO₄ [72]. Такой тип расположения атомов делает возможным формирование

каркаса, содержащего внутренние каналы и полости [73], что в свою очередь определяет возможность разделять газы на основе их кинетических диаметров.

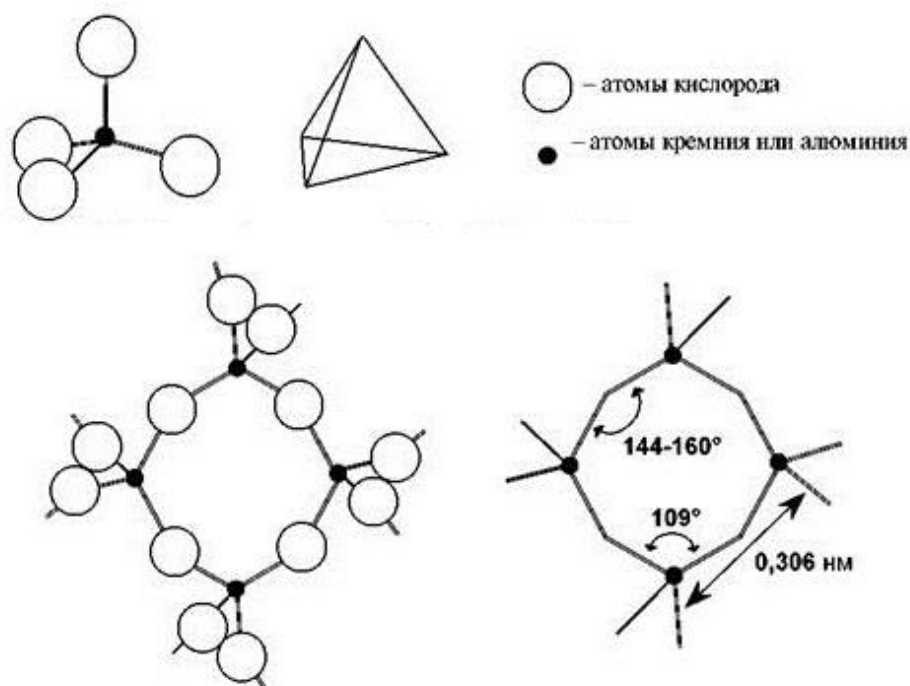


Рисунок 1.5 – Фрагмент кристаллической структуры цеолита [71]

На рисунке 1.6 приведены 4 типичных системы структуры каркасов цеолитов с их пустотами и размерами пор [70]. В этих цеолитах, атомы Al или Si занимают вершины, а линии, соединяющие их, представляют собой Al-O-Si связи. Если 24 тетраэдра соединены вместе (структура изображена в верхней строке рис. 1.7), формируется кубооктаэдр, представляющий собой содалитовую единицу или с-клетку. Этот вторичный строительный блок может быть снова соединен в большую единицу, либо, если блоки содалита соединены вдоль их шестиугольных граней, формируется фожазит. Он содержит сферическую клетку, которую в литературе называют «суперклетка». Диаметр такой «суперклетки» составляет 1.3 нм. Эта «суперклетка» может быть соединена тетраэдрически с 4 аналогичными клетками в результате чего формируется 12 (Si/Al) O_4 -тетраэдр. ZSM-12 (рисунок 1.6) является примером цеолита, содержащего одномерные 12-членные кольцевые поры. Он имеет эллиптические поры с размерами 0.57×0.61 нм. Цеолит ZSM-5 и

другие аналоги силикалита-1 (рисунок 1.7) состоят из пентасилового звена. Они содержат пересекающуюся сеть пор, образующихся из 10-членных колец, при этом одна система пор ориентирована в прямом направлении, а другая – в синусоидальном направлении. Theta-1, который имеет изоструктурный каркас по отношению к цеолиту ZSM-22, содержит одномерные 10-членные поры. Морденитовый каркас (MFI тип), принадлежащий к семейству силикалит-1, является одним из наиболее часто используемых при изготовлении цеолитовых мембран [71].

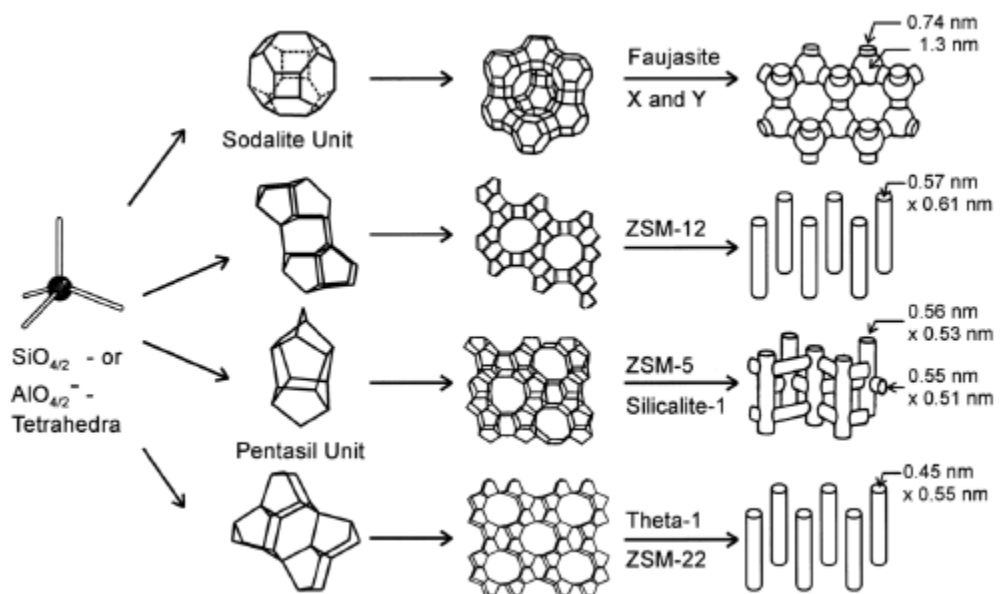


Рисунок 1.6 – Структура каркасов цеолитов [70]

Цеолитовые мембраны обычно представляют собой ассиметричную мембрану, которая состоит из тонкого цеолитового слоя *MFI* (ZSM-5 или силикалит) [74-80], *A* (*LTA*) [81-83], *T* [84] или *DDR*-типа [85, 86], обычно толщиной несколько микрон, нанесенного на пористый носитель, выполненный из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [74, 85] или композита на основе последовательно покрывающих слоев из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [80], выполненных в форме диска [86], полых волокон [78] или трубки [77, 81], причем необходимо отметить, что в случае носителя трубчатой формы цеолитовую пленку наносят как на внутреннюю [77], так и на внешнюю поверхность трубки [81].

Уровень гелиевой проницаемости для цеолитовых мембран при комнатной температуре лежит в широких пределах и составляет 10^{-14} - 10^{-11} (моль·м)/(м²·с·Па) (таблица 1.3).

Таблица 1.3. Проницаемость и селективность мембранных материалов на основе цеолитов

Цеолит	Температура, °С	Коэффициент гелиевой проницаемости, (моль·м)/(м ² ·с·Па)	Селективность		Литература
			$\alpha_{\text{He/CH}_4}$	$\alpha_{\text{He/H}_2}$	
MFI	25-100	$3 \cdot 10^{-13}$ - $9 \cdot 10^{-12}$	0,1-0,8	0,4-1	[74-80]
A	30-35	$2 \cdot 10^{-14}$ - $5 \cdot 10^{-13}$	2-3	0,5-1	[81-83]
T	30	$9 \cdot 10^{-14}$	30	0,5	[84]
DDR	25-50	$1-4 \cdot 10^{-13}$	1	0,3-1	[85, 86]

Такие различия в 3 порядка в газопроницаемости мембран на основе цеолитов объясняются тем, что получение тонкой бездефектной цеолитовой пленки является трудоемким процессом [69, 87]. Даже наличие ультратонких трещин на поверхности пленки может исказить действительную картину и приводить к завышенным значениям в газопроницаемости [88]. Еще одним существенным недостатком этих мембран является низкий уровень селективности в отношении $\alpha_{\text{He/CH}_4}$ и $\alpha_{\text{He/H}_2}$, не превышающий 3 и 1, соответственно [74-83, 85, 86], только для цеолита T-типа коэффициент разделения $\alpha_{\text{He/CH}_4}$ достигает 30 [84] (таблица 1.3).

1.3.4 Мембраны со смешанной матрицей

Мембраны со смешанной матрицей – гибридные мембранные материалы на полимерной основе, содержащие в качестве добавок или наполнителей MOFs, цеолиты, SiO₂, ZrO₂. По сравнению с чистыми полимерами, эти гибридные мембраны проявляют повышенную газопроницаемость и селективность,

поскольку такой подход в создании мембраны позволяет объединить преимущества высоких диффузионных свойств органических полимеров и хорошие селективные свойства наполнителей. [89, 90]. Полиимиды [91] являются наиболее широко распространенными применяемыми полимерами для мембран со смешанной матрицей, также в качестве полимерной основы используются полимеры с внутренней микропористостью [92] и поливинил ацетат [93]. В качестве наполнителей мембран со смешанной матрицей наиболее перспективное значение представляют MOFs по сравнению с другими наноструктурированными пористыми материалами за счет:

а) контроля взаимодействия MOF-полимер, так как органические линкеры MOF имеют лучшее сродство с полимерной матрицей, чем другие неорганические наполнители [89, 94, 95],

б) размера, формы полостей MOF, которые можно легко регулировать путем выбора соответствующих лигандов [89, 96] или использовать пост-синтетическую модификацию [89, 97] при получении MOF.

Стоит отметить, что при сравнении MOF с другими наполнителями, важно учитывать, что MOF имеют более высокий объем пор и меньшую плотность, чем цеолиты. Это означает, что их влияние на свойства (селективность) мембраны будет больше, при равном содержании наполнителя [98].

Для системы MOF-полимер загрузка MOF должна быть оптимизирована. На рисунке 1.7 показана зависимость коэффициента проницаемости и селективности от количества наполнителя [95, 99-104]. При малых загрузках не происходит значительных улучшений транспортных свойств мембран, при этом жесткость и механическая прочность композита улучшаются [99-102]. Однако, при высоких содержаниях наполнителя может происходить агломерация частиц, которая уменьшает дисперсию внутри полимерной матрицы, что приводит к формированию нежелательных «каналов» [103, 104]. Высокая проницаемость также связана с нарушением упаковки цепей полимера, что приводит к увеличению свободного объема полимера.

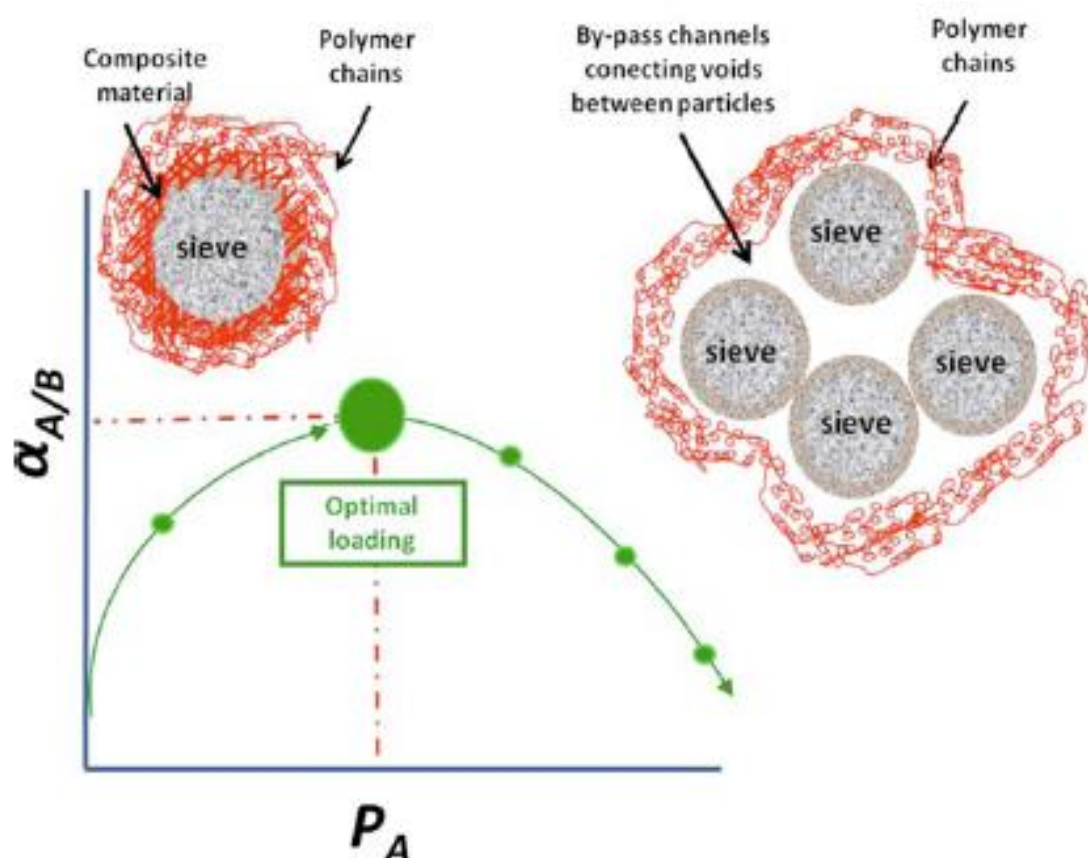


Рисунок 1.7 – Зависимость коэффициента проницаемости и селективности от количества наполнителя в мембранных материалах со смешанной матрицей [95, 99-104]

Уровень гелиевой проницаемости для мембран со смешанной матрицей весьма широкий и при температуре 22-35 °С составляет 10^{-15} - 10^{-10} (моль·м)/(м²·с·Па) [91-93, 105]. При этом стоит отметить, что селективность $\alpha_{\text{He}/\text{CH}_4}$ для большинства таких материалов при температуре 25-35 °С находится на уровне 10^2 [91, 93, 105], что превосходит по уровню селективности чистые материалы MOF на 1-2 порядка, при этом проницаемость в отношении гелия увеличивается также до 2 порядков [62, 63, 66, 91, 93, 105]. Однако, селективность $\alpha_{\text{He}/\text{H}_2}$ для таких материалов остается на низком уровне и не превышает 2 [91, 92] (таблица 1.4).

Таблица 1.4. Проницаемость и селективность мембранных материалов со смешанной матрицей.

Мембранный материал/наполнитель	Температура, °С	Коэффициент гелиевой проницаемости, (моль·м)/(м ² ·с·Па)	Селективность		Литература
			$\alpha_{\text{He/CH}_4}$	$\alpha_{\text{He/H}_2}$	
Cu-MOF/ 5% полиимид	25	$3 \cdot 10^{-10}$	176	2	[91]
MIL-53(Al)/ 15% полиимид	25	$2 \cdot 10^{-10}$	168	2	[91]
MOF-5/ 15% полиимид	25	$2 \cdot 10^{-10}$	121	2	[91]
Cu-MOF/ 5% Matrimid 5218	35	$9 \cdot 10 \cdot 10^{-15}$	150-154	–	[105]
Cu-MOF/ 30% Matrimid 5218	35	$1,5 \cdot 2 \cdot 10^{-14}$	217-258	–	[92]
ZIF-8/28% PIM-1	22	$5 \cdot 10^{-13}$	6	0,5	[92]
ZIF-8/43% PIM-1	22	$1 \cdot 10^{-12}$	7	0,5	[93]
Cu-MOF/ 15% поливинилацетат	35	$6 \cdot 10^{-15}$	236	–	[93]

1.3.5 Неорганические стекла

Перспективными системами при создании газоразделительных мембран для получения чистых газов являются высокоселективные материалы на основе непористых силикатных стекол [12, 106, 107]. Силикатные стекла обладают относительно высокой проницаемостью для гелия с крайне низкой проницаемостью в отношении более тяжелых газов (кислород, азот, метан). Коэффициент разделения гелия по отношению к азоту и метану достигает значений 10^5 - 10^6 даже при высоких температурах (~400°C), что является одним из существенных технологических преимуществ стеклянных мембран над полимерными материалами [12, 108].

Транспортные свойства силикатных стекол определяются их составом и структурой. Взаимосвязь состава, строения и газовой проницаемости силикатных стекол хорошо описывается двумерной моделью Захариасена [109], согласно которой строение кварцевого стекла представляет собой неупорядоченную сетку, состоящую из многочленных колец, образованных (SiO_4) -тетраэдрами (рисунок 1.8 а).

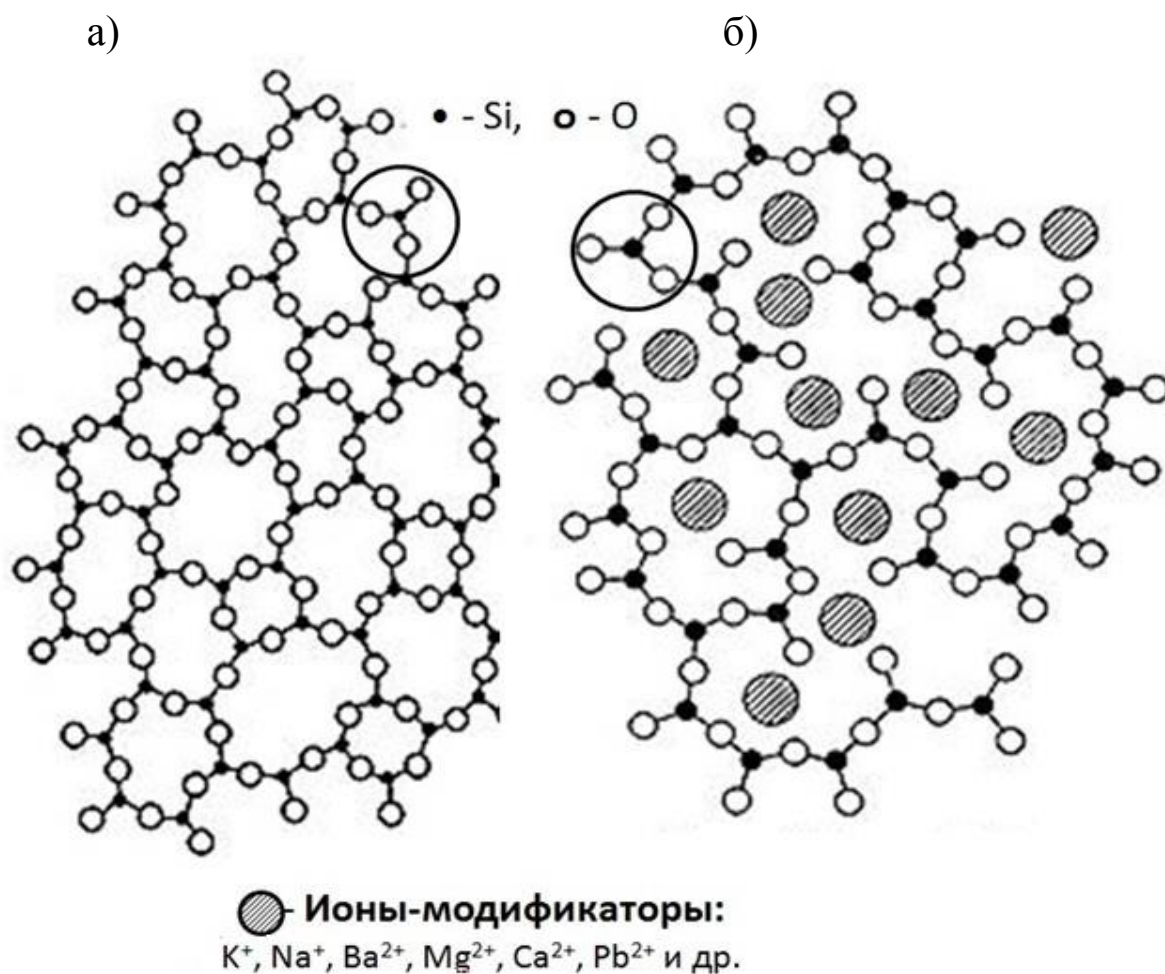


Рисунок 1.8 – Двумерная модель структуры кварцевого стекла [109]

Процесс диффузии легких инертных газов через кварцевое стекло происходит за счет миграции атомов газа в свободном междоузельном пространстве. Стекла более сложного состава, в которых присутствуют кроме кремния и другие катионы (K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} и др.), имеют в своей основе, так же как и кварцевое стекло, неупорядоченный объемный

кремнекислородный каркас. Катионы в этом каркасе размещаются неупорядоченно в пространстве между кремнекислородными тетраэдрами, при этом часть связей между тетраэдрами разрывается (рисунок 1.8 б). Таким образом, ионы-модификаторы (K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} и др.) занимают междоузельные полости в структурной сетке стекла, тем самым препятствуют диффузии [108]. Следует отметить, что такая двумерная модель структуры стекла (рисунок 1.8), предложенная Захариасеном более восьми десятилетий назад [109], была в дальнейшем экспериментально подтверждена с применением просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 1.9) [110].

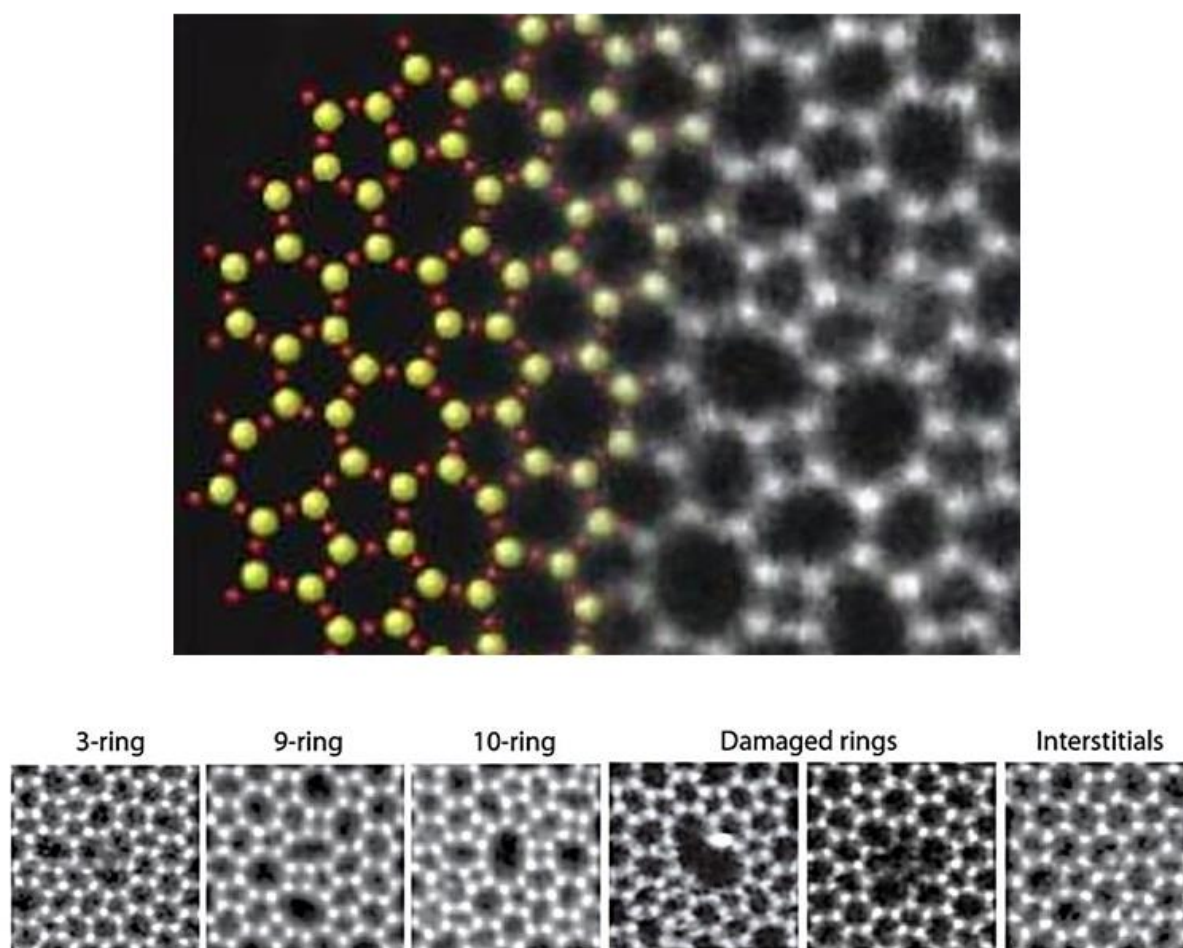


Рисунок 1.9 – 2D-изображения структуры кварцевого стекла [110]

Из литературы известно [12, 106, 108, 111-123], что максимальное значение гелиевой проницаемости характерно для кварцевого стекла ($SiO_2 = 100$ мол. %)

(рисунок 1.10), при комнатной температуре эта величина составляет $3-4 \cdot 10^{-17}$ (моль·м)/(м²·с·Па) (таблица 1.5). При увеличении температуры до 400 °С коэффициент гелиевой проницаемости увеличивается на 2 порядка, достигая уровня полимерных мембранных материалов. Селективности в отношении газов $\alpha_{\text{He/Ne}}$ и $\alpha_{\text{He/H}_2}$ при 280 °С составляют 237-300 и 20-50, а при 400 °С – 121-150 и 20-30 соответственно. По селективности кварцевое стекло превышает полимерные мембранные материалы на порядок даже при высоких температурах (таблица 1.1, 1.5).

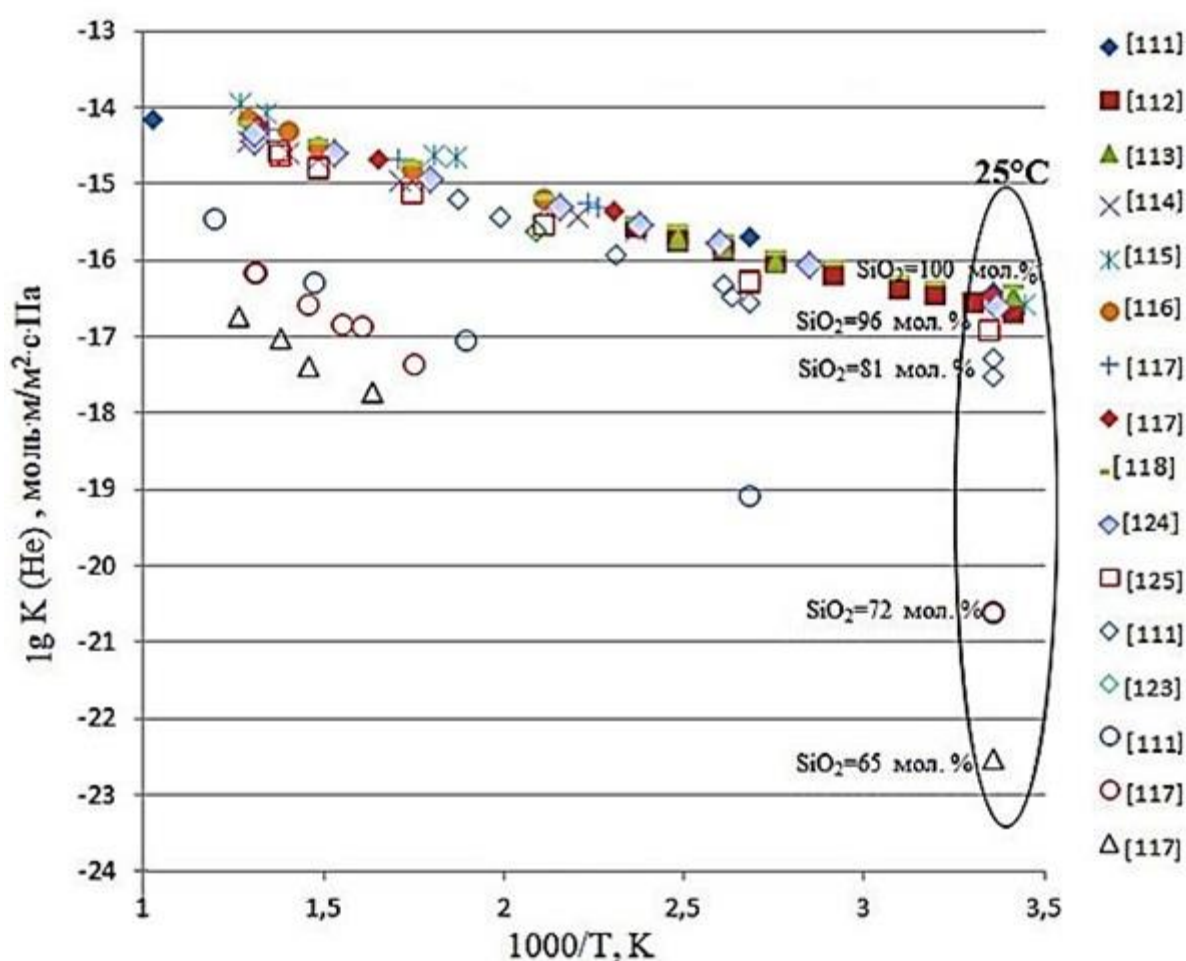


Рисунок 1.10 – Зависимость коэффициента гелиевой проницаемости от температуры для силикатных стекол разного состава [111-118, 123-125]

Проницаемость силикатных стекол в отношении гелия уменьшается с ростом в их составе содержания оксидов-модификаторов (K_2O , Na_2O , MgO , CaO). Так, авторы [124] показали, что примесь незначительного количества оксида Mg в количестве 0,015% снижает гелиевую проницаемость стекла при комнатной температуре в 1,5 раза (рисунок 1.10, таблица 1.5).

Зависимость гелиевой проницаемости силикатных стекол от их состава отмечена в работах [111, 117, 121, 123, 125]. Авторы [125] показали, что в стеклах Vycor, содержащих 96% SiO_2 , гелиевая проницаемость при комнатной температуре по сравнению с кварцевым стеклом снижается в 3 раза, составляя $1,2 \cdot 10^{-17}$ (моль·м)/(м²·с·Па). С ростом содержания оксидов-модификаторов в стеклах Pyrex (SiO_2 до 81%) коэффициент гелиевой проницаемости снижается уже на порядок и составляет $3,0-5,0 \cdot 10^{-18}$ (моль·м)/(м²·с·Па) [111, 121, 123]. Проницаемость стекол, в которых содержание оксидов-модификаторов достигает 28% и 35%, уменьшается по сравнению с кварцевым стеклом на 4 и 6 порядков соответственно, составляя $2,3-2,5 \cdot 10^{-21}$ и $2,9 \cdot 10^{-23}$ (моль·м)/(м²·с·Па) [111, 117] (рисунок 1.10, таблица 1.5). При этом селективность $\alpha_{He/Ne}$ и α_{He/H_2} для силикатных стекол разного состава соответствует уровню кварцевого стекла в широком температурном диапазоне (таблица 1.5).

Проанализировав экспериментальные данные по газопроницаемости для 19 образцов марочных силикатных стекол разного состава (*Corning Glass Works*) и 2 образцов кварцевого стекла (*Amersil, General Electric*) [117], авторы [126] предложили эмпирические уравнения, позволяющие количественно связать проницаемость силикатных стекол с их составами. Согласно уравнению (1.12) коэффициент гелиевой проницаемости стекла прямо пропорционален содержанию в нем оксидов-стеклообразователей, при этом проницаемость кварцевого стекла максимальна. Это утверждение справедливо не только в отношении гелия, но и водорода:

$$K(He/glass) = 1,54 \times 10^{-13} \exp[-(1/T) \times (15040 - 126 \times G)] \quad (1.12)$$

$$K(H_2/glass) = 8,10 \times 10^{-14} \exp[-(1/T) \times (17330 - 127,8 \times G)] \quad (1.13)$$

где $K(\text{He}/\text{glass})$, $K(\text{H}_2/\text{glass})$ – коэффициент проницаемости гелия или водорода соответственно, $(\text{моль} \cdot \text{м})/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$; T – температура, К; G – содержание оксидов-стеклообразователей ($\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$), моль.

Установлено, что кристаллизация в силикатных стеклах оказывает значительное влияние на их проницаемость [108]. Так, образование кристаллов приводит к появлению межфазных границ «стеклофаза – кристалл», по которым возможно протекание диффузии гелия, причем с меньшей энергией активации [127]. Кроме того, образование кристаллов способствует вытеснению ионов-модификаторов из стеклофазы и, как следствие, повышению проницаемости остаточной стеклофазы. Результатом перечисленного является увеличение гелиевой проницаемости стеклокристаллического композита на несколько порядков.

В литературе отсутствуют систематические данные по газовой проницаемости стеклокристаллических материалов. Возможно, это связано со сложностью синтеза таких материалов в широком диапазоне изменения состава, что позволило бы провести обширные сравнительные исследования их газотранспортных свойств. Известно, что гелиевая проницаемость кристаллических фаз существенно ниже проницаемости стеклофазы того же состава. Например, коэффициенты диффузии гелия в α -тридимите (ромбическая сингония, $\rho = 2,28 \text{ г/см}^3$) и α -кристобалите (тетрагональная сингония, $\rho = 2,32 \text{ г/см}^3$) ниже на четыре порядка, чем для кварцевого стекла с плотностью $2,2 \text{ г/см}^3$ [128]; гелиевая проницаемость α -кварца (тригональная сингония, $\rho = 2,65 \text{ г/см}^3$) по сравнению с кварцевым стеклом меньше в 10^7 раз [111]. Учитывая это, можно предположить, что проницаемость стеклокристаллических композитов определяется составом стеклофазы и особенностями ее строения.

Таблица 1.5. Проницаемость и селективность силикатных стекол.

Мембранный материал	Температура, °C	Коэффициент гелиевой проницаемости, (моль·м)/(м ² ·с·Па)	Селективность			Литература
			$\alpha_{\text{He/CH}_4}$	$\alpha_{\text{He/H}_2}$	$\alpha_{\text{He/Ne}}$	
Кварцевое стекло (SiO ₂ = 100 мол. %)	25	$3,0-3,8 \cdot 10^{-17}$				[12], [106], [108], [111-123]
	200	$5,4 \cdot 10^{-16}$		132		
	280	$1,3-3,0 \cdot 10^{-15}$		20-50	237-300*	
	400	$1,3-3,6 \cdot 10^{-15}$	10 ⁶	20-30	121-150	
	450	$2,0-5,4 \cdot 10^{-15}$		16-27	87-110	
Кварцевое стекло с примесью Mg	25	$2,0 \cdot 10^{-17}$				[124]
Стекло Vусог (SiO ₂ = 96 мол. %)	25	$1,2 \cdot 10^{-17}$				[125]
	280	$6,7 \cdot 10^{-16}$		84	276*	
	400	$1,6 \cdot 10^{-15}$		35	97	
	450	$2,3 \cdot 10^{-15}$		21	76	
Стекло Ругех (SiO ₂ = 81 мол. %)	25	$3,0-5,0 \cdot 10^{-18}$				[111], [121], [123]
	200	$2,0 \cdot 10^{-16}$		60		
	280	$5,9 \cdot 10^{-16}$		33		
	400	$1,6 \cdot 10^{-15}$		23		
	450	$2,3 \cdot 10^{-15}$		23		
Стекло (SiO ₂ = 72 мол. %)	25	$2,3-2,5 \cdot 10^{-21}$				[111], [117]
	280	$5,4-7,8 \cdot 10^{-18}$				
	400	$2,5-4,5 \cdot 10^{-17}$				
	450	$6,1-9,0 \cdot 10^{-17}$				
Стекло (SiO ₂ = 65 мол. %)	25	$2,9 \cdot 10^{-23}$				[117]
	280	$5,5 \cdot 10^{-19}$				
	400	$4,2 \cdot 10^{-18}$				
	450	$9,4 \cdot 10^{-18}$				

* Коэффициент проницаемости K(Ne) при температуре 280 °C был рассчитан по литературным данным, исходя из линейной температурной зависимости $\lg K(\text{Ne}) - 1000/T$

Таким образом, материалы на основе непористых силикатных стекол, в том числе стеклокристаллические, перспективны при создании газоразделительных мембран для выделения и очистки гелия, водорода и неона, а их транспортные свойства определяются составом и структурой. Систематические данные по газовой проницаемости стеклокристаллических материалов в литературе практически отсутствуют, что не позволяет определить факторы, влияющие на их проницаемость и селективность, оценить эффективность использования в мембранном газоразделении.

1.4 Полые стеклянные микросферы и их использование в качестве мембран

Отдельным направлением в мембранном материаловедении является получение и использование в качестве мембранных элементов полых стеклянных микросфер (hollow glass microspheres – HGMS). Так, в обзоре [129], рассматривающем стекла как инженерный материал с уникальным диапазоном свойств, отмечается, что технология получения HGMS была разработана фирмой 3М (США) еще в 1960-е годы, но по-прежнему широко востребована в различных областях и перспективна для новых приложений, включая газоразделение. В последнее время наблюдается возросший интерес к HGMS как перспективным системам – контейнерам для хранения и транспортировки водорода. Предпосылкой для этого послужила наблюдаемая возможность увеличения коэффициента диффузии водорода через стеклянную оболочку HGMS с ростом температуры на несколько порядков и способность микросфер выдерживать высокое до 150 МПа давление газообразного водорода в течение длительного времени [130, 131]. При этом каждая отдельная сфера содержит небольшой объем водорода и поэтому не является взрывоопасной. Преимуществами систем хранения водорода на основе HGMS является высокая эффективность, безопасность, легкость, дешевизна, простота конструкции [129, 130].

Использование полых микросфер в качестве мембранных элементов лежит в основе диффузионно-сорбционной технологии разделения газовых смесей, объединяющей в себе короткоцикловую адсорбцию и мембранное разделение [131]. Система разделения многокомпонентной газовой смеси (рисунок 1.11) содержит селективно проницаемую мембрану (1), которая размещена в адсорбционной трубе (2) и разделяет ее на область подачи многокомпонентной смеси (3) и область выделения из мембраны компонентов смеси (4). Мембрана (1) выполнена в виде слоя гранул (5), заполненных полыми замкнутыми телами (6). Гранулы (5) выполнены из материала с соответствующей избирательной проницаемостью для конкретной газовой смеси, поглощающих сопутствующий продукт и пропускающих через свои стенки внутрь полых замкнутых тел (6) целевой продукт.

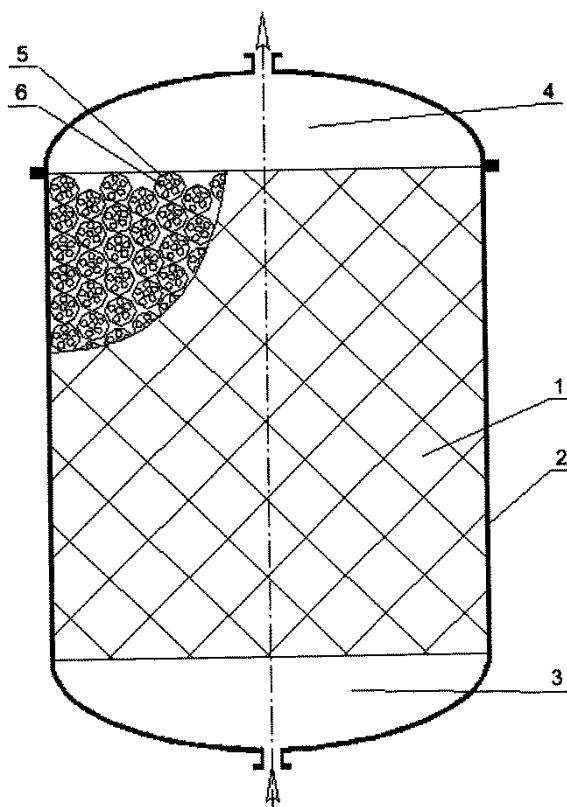


Рисунок 1.11 – Система разделения многокомпонентной газовой смеси [131]

Стенки полых замкнутых тел могут быть выполнены из материала с заданной селективностью под конкретный целевой продукт, пропускающий и

удерживающий внутри тела только целевой продукт, например гелий. Разделение газовой смеси по диффузионно-сорбционной технологии осуществляется в процессе пропускания через слой элементов мембраны – гранул, заполненных полыми замкнутыми телами, до их полного насыщения целевым продуктом и извлечение целевого продукта путем понижения давления и повышения температуры в пространство между гранулами.

Мембранные модули на основе микросфер характеризуются большой поверхностью в единице объема – 10^4 - 10^5 м²/м³, соответствующей уровню мембранных ячеек из полых волокон (16000-50000 м²/м³) и на несколько порядков превышающей рулонные (300-1000 м²/м³) и плоские мембраны (100-400 м²/м³) [9]. Кроме того, они обладают надежными газоразделительными свойствами в течение длительного времени, так как эффективность процесса не зависит от повреждения отдельных глобул.

В качестве перспективных микросферических мембран могут быть использованы полые алюмосиликатные микросферы – ценосферы. Ценосферы являются одним из ценных микросферических компонентов летучих зол алюмокремнистого (Sialic) типа [132], которые образуются при пылевидном промышленном сжигании угля на ТЭС. Ценосферы характеризуются низкой (0,2-0,8 г/см³) объемной плотностью и могут быть легко выделены в виде концентратов гравитационными методами в водных средах [133]. Формирование ценосфер происходит в результате термохимических и фазовых превращений минеральных компонентов угля и кристаллизации отдельных фаз в процессе охлаждения отдельных капель алюмосиликатного и железоалюмосиликатного расплавов. Их гранулометрический, химический и фазовый составы, морфология, размер глобул, а также размер кристаллитов образующихся минеральных фаз зависят от большого числа параметров, в том числе состава исходного угля, типа используемых топок, режима охлаждения капель расплава и др. [133, 134].

подавляющее большинство современных исследований посвящено изучению гранулометрического, фазового и химического составов концентратов ценосфер от сжигания различных углей [133-140], исследованию составов

отдельных глобул, выделенных из концентратов [141-143]. Установлено, что диаметр ценосфер в концентратах варьируется в диапазоне от 5 до 500 мкм с максимумом распределения частиц по размерам для разных энергоисточников от 50 до 250 мкм [133, 134], толщина оболочки ценосфер – от 2 до 30 мкм, составляя 5-10% от диаметра глобулы [133-135, 141]. Основными компонентами химического состава концентратов ценосфер являются SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , содержание которых варьируется в широком диапазоне значений: 50-65, 20-37, 1-11 мас. % соответственно. Основным компонентом фазового состава концентратов ценосфер является алюмосиликатная стеклофаза, ее содержание достигает 95 мас. %; кристаллические фазы кварца, муллита и феррошпинели присутствуют в незначительных количествах, также в виде примесей присутствуют кристобалит, кальцит, гидрослюда, гематит, магнетит, полевой шпат [133, 138].

По морфологическим типам в концентратах ценосфер от сжигания разных углей обнаруживают ценосферы с гладкой или рельефной поверхностью с различной степенью пористости оболочки: тонкостенные сферы со сплошной оболочкой и гладкой поверхностью [144], сферы с пористой оболочкой [145], высокопористые сферы с рельефной поверхностью и ценосферы с перфорированной оболочкой [144]. Различают также глобулы, содержащие внутри более мелкие частицы и относящиеся к морфологическому типу «плеросферы» [143], сферы сетчатой структуры [137], глобулы с заключенными в оболочку алюмосиликатного стекла мельчайшими кристаллами минералов – дермасферы [146].

Так как концентраты ценосфер имеют переменный состав и, следовательно, непрогнозируемые свойства, напрямую использовать их в качестве современных функциональных материалов (катализаторов, сорбентов, носителей, мембран и пр.) не представляется возможным. В ИХХТ СО РАН – обособленном подразделении ФИЦ КНЦ СО РАН разработаны способы выделения из концентратов всех типов энергетических зол узких фракций микросферических компонентов постоянного состава [147-149]. По технологическим схемам,

включающим гидродинамическое разделение, магнитную и гранулометрическую сепарацию, аэродинамическую классификацию, разделение в жидкостях разной плотности, гидростатическое отделение разрушенных глобул, выделены узкие фракции ценосфер стабилизированного состава с размером глобул 50-250 мкм и прогнозируемыми свойствами; установлено фундаментальное соответствие «состав – морфология – структура кристаллических фаз – свойства» для ценосфер всех типов зол [150, 151].

Принципиальная блок-схема получения узких фракций немагнитных неперфорированных ценосфер низкой плотности и постоянного состава из концентратов переменного состава приведена на рисунке 1.12 [150]. Стадия гидродинамического разделения позволяет выделить неперфорированные и перфорированные ценосферы. Стадия магнитной сепарации позволяет разделить продукты с низким (Fe_2O_3 до 3 мас. %) и высоким содержанием железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3-21$ мас. %). Гранулометрическая классификация позволяет выделить фракции ценосфер с узким распределением глобул по размерам. Аэродинамическая классификация разделяет фракции ценосфер по плотности, способствуя стабилизации состава и строения оболочки, позволяет выделить узкие фракции с преобладающим морфологическим типом глобул.

Выделенные и хорошо охарактеризованные фракции ценосфер с узким распределением глобул по размеру, стабилизированного состава и определенной морфологии могут быть использованы при разработке новых функциональных материалов с контролируемыми свойствами. К ним относятся эффективные композитные сорбенты для извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов [152-155], в том числе с возможностью функционирования в агрессивных средах [156, 157] магнитоуправляемые капсулированные pH-чувствительные спиновые зонды для исследования биологических объектов [158], сенсбилизаторы эмульсионных взрывчатых веществ, способные заменить дорогостоящие полые синтетические микросферы 3М [159], микросферические мембраны для диффузионного выделения гелия [160, 161].

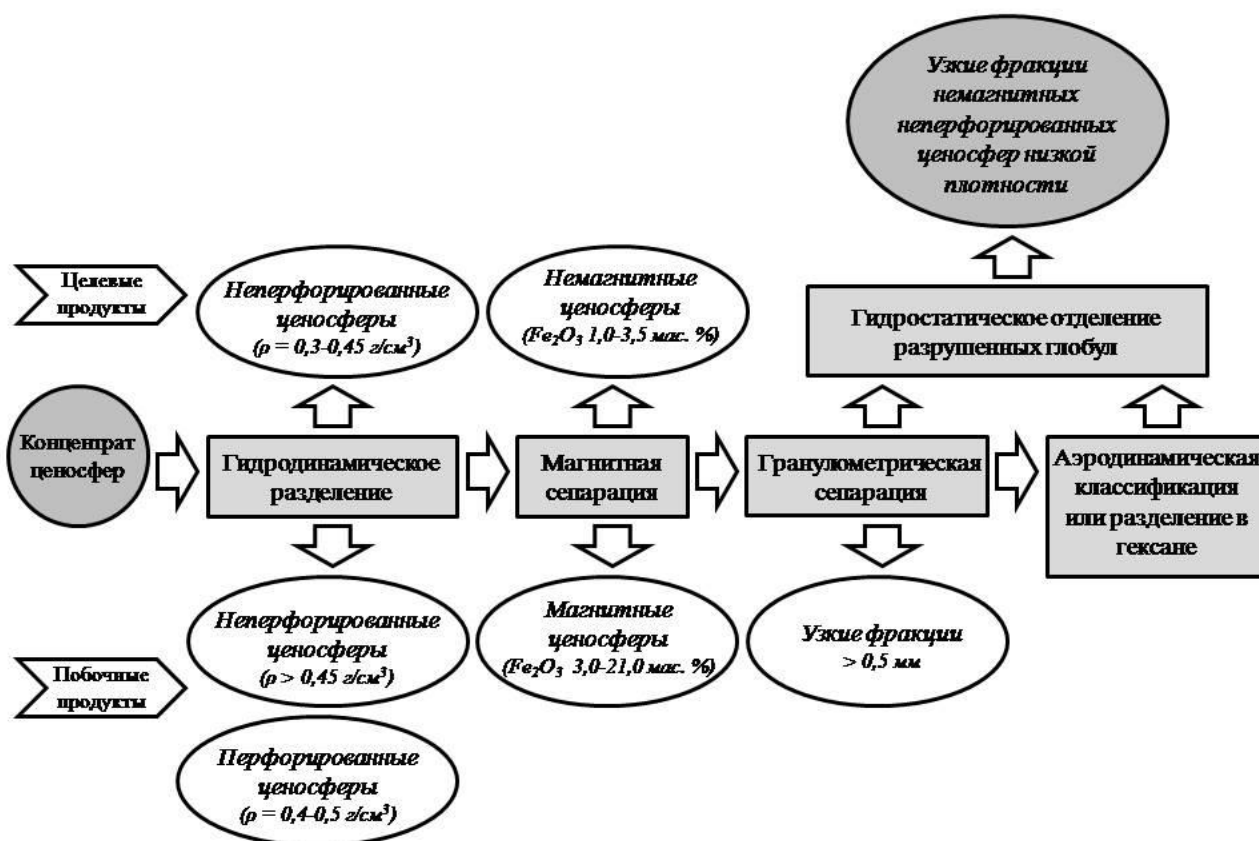


Рисунок 1.12 – Блок-схема получения узких фракций ценосфер [150]

Критериями применимости узких фракций ценосфер в качестве функциональных материалов в каждом конкретном случае является соответствие определенным требованиям к составу и строению стеклокристаллической оболочки. Так, при создании микросферических мембран для диффузионно-сорбционной технологии выделения гелия из природного газа и гелийсодержащих газовых смесей определяющее значение имеет толщина оболочки сферических частиц [131, 160-166]. Физической основой процесса является избирательное проникновение гелия во внутреннюю полость глобул. Схематически процесс сорбции гелия ценосферами представлен на рисунке 1.13 [167].

Авторами [163, 165] разработана методика определения диффузионных свойств и экспериментально определена удельная гелиевая проницаемость $Q_{уд}$ некоторых фракций ценосфер в диапазоне температур от 20 до 400 °С [131, 160-166]. Разработан и изготовлен ряд экспериментальных стендов для проведения

исследований сорбционных свойств полых микросферических частиц по отношению к различным газам (гелию, воздуху, азоту, метану и т.д.).

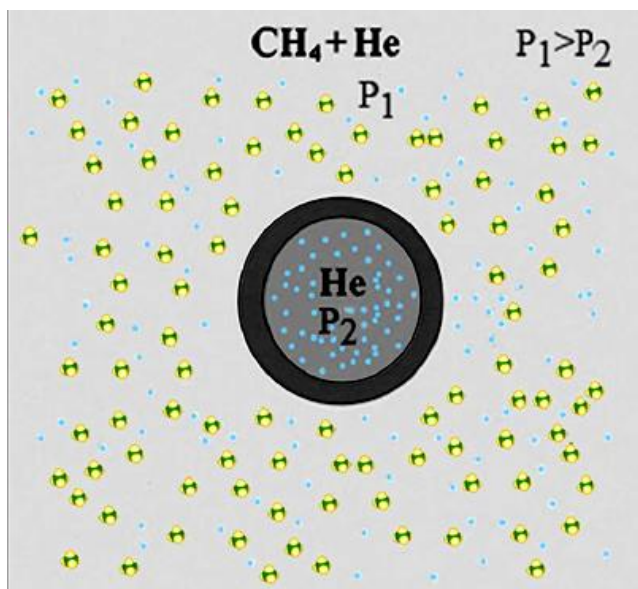


Рисунок 1.13 – Схематическое изображение процесса диффузионной сорбции гелия с помощью замкнутых микросферических мембранных элементов [167]

Характеристики разработанных установок позволяют проводить исследования в диапазоне давлений до 2,5 МПа и температур до 400 °С [162, 163, 166]. Отмечается [162, 163], что применение ценосфер в качестве полых мембранных элементов в установках для выделения гелия дает ряд преимуществ по сравнению с традиционными мембранами, а именно: обеспечиваются надежно контролируемые характеристики микрочастиц по форме, размеру и материалу, существенно увеличивается эффективная поверхность газоразделения и диапазон рабочих давлений установок. Немаловажным фактором является то, что ценосферы обладают высокой механической прочностью, термостойкостью и химической инертностью.

Сочетание уникальных свойств с возможностью варьирования составов и строения оболочки положительным образом отличает ценосферы от известных мембранных материалов, определяя перспективность их использования в

разработке новых стеклокристаллических мембран с улучшенной структурой и газотранспортными характеристиками.

Выводы к литературному обзору

Обзор литературы позволяет сделать ряд выводов и сформулировать основные задачи исследования:

Мембранная технология разделения и очистки газов имеет неоспоримые преимущества по сравнению с традиционным криогенным способом: низкая энергоемкость, высокая производительность, экологическая и промышленная безопасность. Эффективность мембранной технологии во многом определяется физико-химическими свойствами материала мембраны и полноты их реализации в разделительном процессе. Основными критериями при выборе мембранных материалов являются высокая проницаемость и селективность газоразделения, сочетание которых позволит достичь необходимой степени и чистоты извлекаемых продуктов, а также устойчивость и механическая прочность в условиях эксплуатации.

Существующие мембраны (полимеры, MOF, цеолиты, мембраны со смешанной матрицей) характеризуются высокой гелиевой проницаемостью. Однако селективность $\alpha_{\text{He/CH}_4}$ для них составляет 1-260, в редких случаях достигая значений на уровне 10^3 , а селективность $\alpha_{\text{He/H}_2}$ в большинстве случаев не превышает 1-2.

Перспективными материалами для создания газоразделительных мембран являются непористые силикатные стекла. Процесс диффузии газов через стекла высокоселективен: $\alpha_{\text{He/CH}_4} - 10^6$ при $400\text{ }^\circ\text{C}$; $\alpha_{\text{He/Ne}} - 237-300$, $\alpha_{\text{He/H}_2} - 20-84$ при $280\text{ }^\circ\text{C}$, заметно зависит от температуры и состава стекла, осуществляется за счет миграции атомов газа в свободном междуузельном пространстве неупорядоченной сетки из многочленных колец, образованных (SiO_4) -тетраэдрами. Ионы-модификаторы (K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} и др.) занимают

междоузельные полости в структурной сетке стекла и препятствуют диффузии.

Значительное влияние на проницаемость оказывает кристаллизация в силикатных стеклах, так как способствует вытеснению ионов-модификаторов из стеклофазы и изменяет структуру материала. Систематические данные по газовой проницаемости стеклокристаллических композитов в литературе практически отсутствуют.

Получение стеклокристаллических материалов в широком диапазоне составов, исследование их физико-химических и газотранспортных свойств является актуальной задачей в области мембранного материаловедения. В качестве перспективных объектов для такого рода исследований могут быть использованы стеклокристаллические алюмосиликатные микросферы энергетических зол – ценосферы. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что хорошо охарактеризованные узкие фракции ценосфер определенного состава и строения могут быть использованы при разработке новых функциональных материалов с контролируемыми свойствами, в том числе газоразделительных мембран для выделения и очистки гелия, водорода и неона. Предполагается, что варьирование состава и строения ценосфер позволит управлять процессом селективного транспорта газов и разработать новые стеклокристаллические мембранные материалы с улучшенной структурой и газотранспортными характеристиками.

Основные задачи настоящей работы:

1. Получение алюмосиликатных стеклокристаллических мембранных материалов в широкой области составов на основе узких фракций ценосфер с оболочкой кольцевого и сетчатого строения.
2. Исследование физико-химических свойств стеклокристаллических мембранных материалов.
3. Изучение газопроницаемости стеклокристаллических мембран различного состава и строения в отношении He, H₂, Ne и оценка селективности разделения смесей.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Получение стеклокристаллических мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер

Для получения стеклокристаллических мембранных материалов в широком диапазоне изменения макрокомпонентного и фазового состава использовали узкие фракции ценосфер. В качестве сырья для получения фракций ценосфер с узким распределением глобул по размеру, определенного состава и строения, были использованы концентраты ценосфер летучих зол от промышленного пылевидного сжигания разных типов угля: каменного кузнецкого угля марок Г и Д в топке парового котла ТПЕ-214/А при температуре 1773 К (Новосибирская ТЭЦ-5 – серия Н), каменного кузнецкого угля марки Т в топке котла ТПП-210А при температуре 1923 К (Московская ТЭЦ-22 – серия М) и каменного экибастузского угля марки СС в топках котлов П-57-2 и П-57-3 при температуре 1873 К (Рефтинская ГРЭС – серия R). Химический состав исходных концентратов ценосфер, демонстрирующий широкий диапазон содержаний макрокомпонентов, представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав исходных концентратов ценосфер

Концентрат ценосфер	Содержание, мас. %										
	п.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO
Новосибирская ТЭЦ-5 (серия Н)	0,72	64,64	20,85	4,05	2,24	1,85	0,24	0,93	3,19	0,31	–
Московская ТЭЦ-22 (серия М)	0,36	64,30	26,32	2,81	2,37	1,11	0,40	0,40	2,00	–	0,02
Рефтинская ГРЭС (серия R)	0,94	55,20	37,65	2,20	1,47	1,05	0,36	0,32	0,40	–	0,04

Оптические снимки концентратов ценосфер, приведенные на рисунке 2.1, наглядно отражают неоднородность исходного сырья по гранулометрическому составу и морфологии глобул.

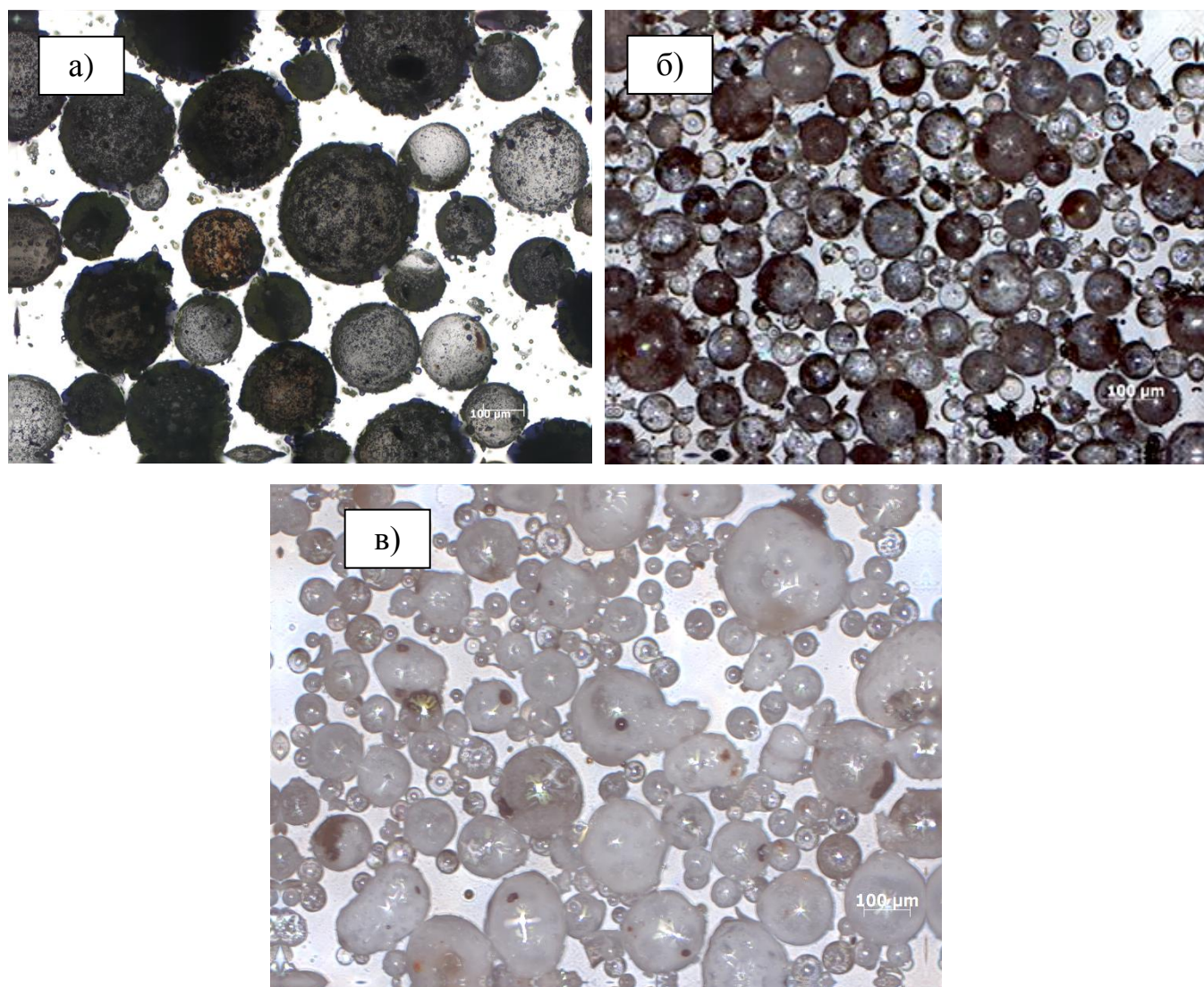


Рисунок 2.1 – Оптические снимки концентратов ценосфер:

(а) – серия Н, (б) – серия М, (в) – серия R

Выделение узких фракций ценосфер проводили по технологической схеме, разработанной в ИХХТ СО РАН – обособленном подразделении ФИЦ КНЦ СО РАН [150, 151] для получения узких фракций микросферических компонентов стабилизированного состава и строения из концентратов всех типов зол, с использованием оригинальных установок, специализированного оборудования, систем контроля качества и тестирования функциональных свойств.

Технологическая схема разделения концентратов ценосфер включала следующие стадии: аэродинамическая классификация, магнитная сепарация, гранулометрическая классификация, разделения в жидкостях разной плотности (вода – обозначение vv, гексан – обозначение vg), гидростатическое отделение от перфорированных и разрушенных глобул. Для выделения однородных фракций ценосфер с воспроизводимыми физико-химическими характеристиками использовали уникальный технологический комплекс, включающий центробежный лабораторный аэродинамический классификатор АТР 50 и установку воздушно-ситового просеивания ALPINE e200 LS («Hosakawa Alpine», Германия).

Принципиальная схема установки 50 АТР приведена на рисунке 2.2. Разделение осуществляется следующим образом: исходный материал, подвергаемый разделению, помещается в загрузочный бункер 4 и с помощью шнекового дозатора 5 подается на ротор классификатора 13, оснащенного направленными к центру короткими прямыми каналами. На частицы в канале действуют противоположно направленные силы: сила воздушного потока, генерируемого вентилятором 1, и центробежная сила, возникающая при вращении ротора 13. В результате более мелкие и легкие частицы захватываются воздушным потоком, проходят через ротор классификатора и собираются в бункере 3. Крупные и тяжелые частицы, выталкиваются из канала центробежной силой и, не проходя через ротор классификатора, собираются в бункере 6. Регулировка параметров разделения осуществляется за счет изменения числа оборотов ротора от 800 до 22000 мин⁻¹ и/или величины объемного расхода воздушного потока в пределах 40-125 м³/ч. При постоянном воздушном потоке увеличение числа оборотов приводит к уменьшению среднего размера частиц легкого продукта и снижению его выхода. Повышение расхода воздуха при постоянном числе оборотов способствует увеличению среднего размера частиц целевого продукта и росту его выхода.

Загрузку концентратов ценосфер осуществляли партиями массой (m) от 900 до 1000 г. Длительность разделения (t) составляла 25-30 мин. Производительность

установки, определяемая как отношение m/t , составляла 2 кг/час. Скорость вращения ротора (n) варьировалась от 2000 до 5000 мин⁻¹. Скорость воздушного потока (V) составляла 40-50 м³/ч.

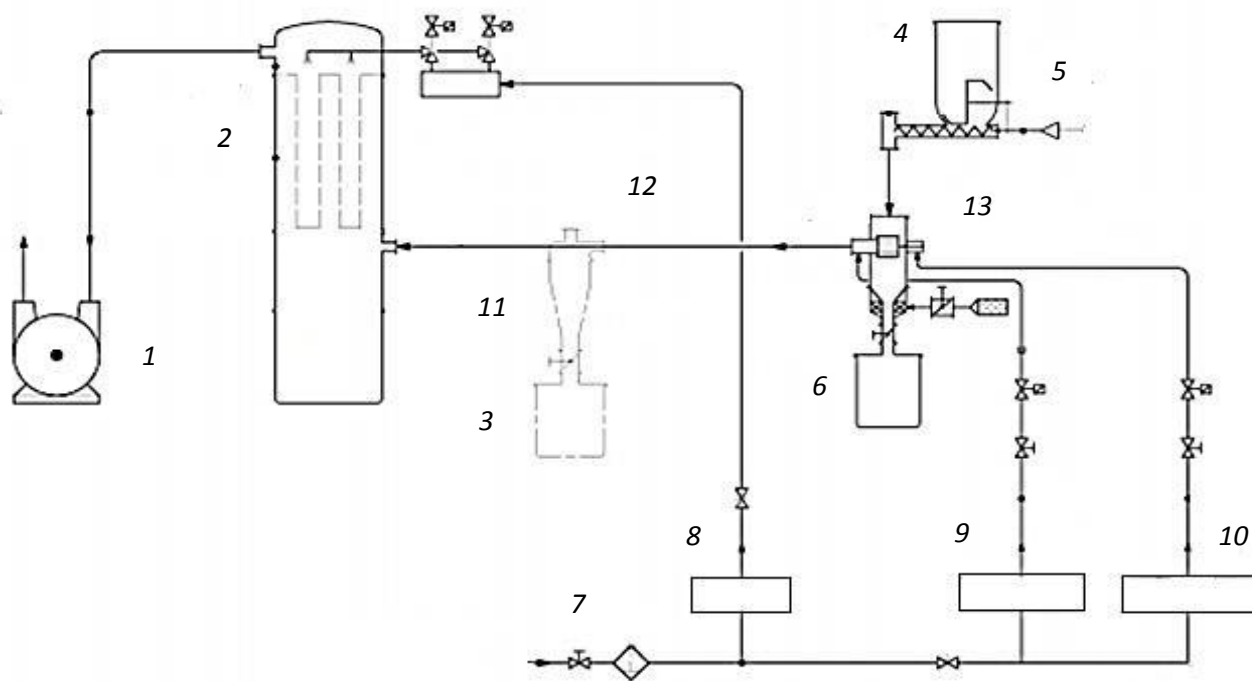


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема аэродинамического классификатора 50 ATP (HOSOKAWA ALPINE):

- | | |
|----------------------------|------------------------------------------------------------|
| 1 – вентилятор | 8 – очистка фильтра |
| 2 – рукавный фильтр | 9 – продувочный воздух зазора ротора |
| 3 – бункер для продукта МФ | 10 – продувочный воздух системы подшипников классификатора |
| 4 – загрузочный бункер | |
| 5 – шнековый дозатор | 11 – циклон |
| 6 – бункер для продукта КФ | 12 – всасывающий трубопровод |
| 7 – подача воздуха | 13 – классификатор |

Узкие фракции ценосфер определенного размера были получены с использованием воздушоструйного ситового аппарата e 200 LS («Hosokawa Alpine», Германия), принципиальная схема которого приведена на рисунке 2.3.

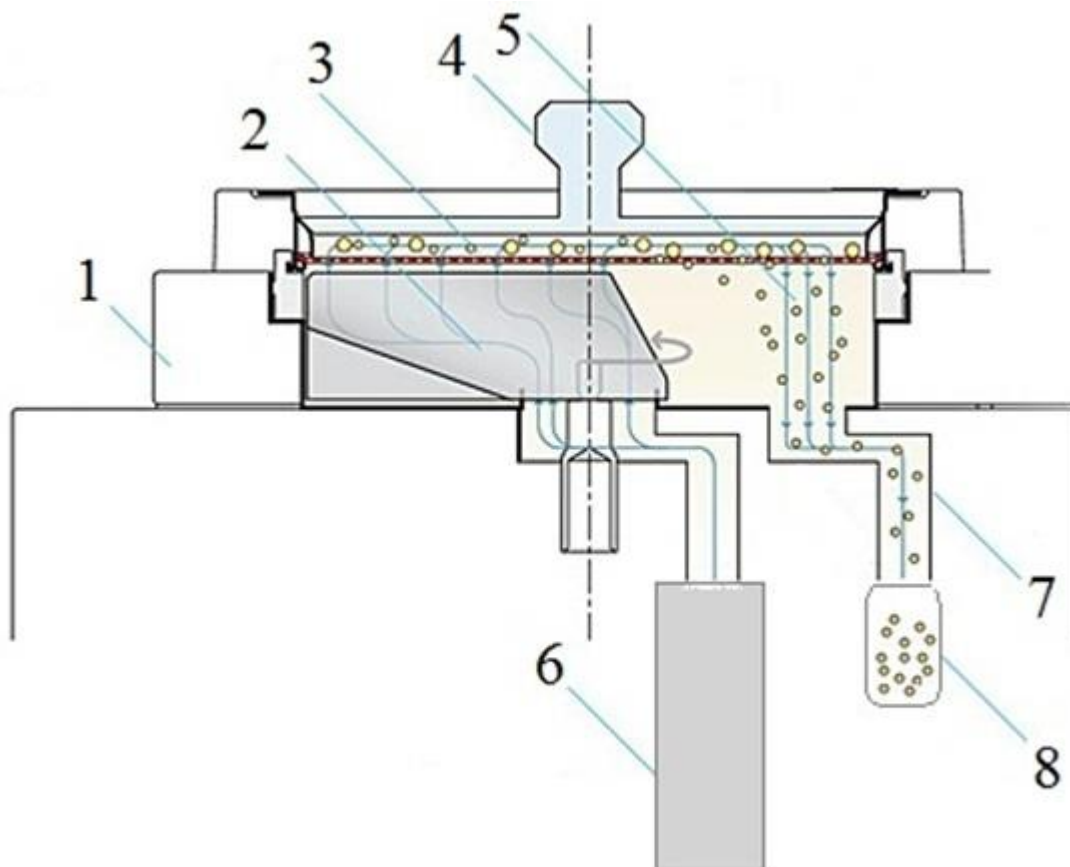


Рисунок 2.3 – Функциональная схема воздушнострейного ситового аппарата е 200 LS:

- 1 – корпус воздушнострейного ситового аппарата е 200 LS;
- 2 – вращающееся щелевое сопло; 3 – контрольное сито;
- 4 – крышка; 5 – секция мелкой фракции;
- 6 – промышленный пылесос; 7 – циклон;
- 8 – пробоприемник мелкой фракции

Разделение осуществлялось следующим образом: навеску ценосфер массой 15-20 г помещали на контрольное сито (3) с меньшим заданным для фракции размером ячеек. Сито (3) с образцом устанавливали в корпус классификатора (1) и сверху накрывали крышкой (4) во избежание уноса образца. Затем аппарат включали в режиме рассев на 4 минуты, при этом мощный поток воздуха, давление которого составляло 3,4 кПа, создаваемый промышленным пылесосом (6), проходит через вращающееся сопло (2) и рассеивает частицы по сит (3).

Поток воздуха способствует разрушению агломератов частиц и непрерывно очищает ситовое полотно, что способствует увеличению качества получаемых продуктов и снижению времени отсева. Частицы, размер которых меньше размера ячеек контрольного сита (3), проходят через него и поступают в секцию мелкой фракции (5) и затем вместе с обратным потоком воздуха (8) уносятся в циклон (7), который заканчивается пробоприемником (9). Крупный продукт, оставшийся на контрольном сите, взвешивали и переносили на сито с более крупными ячейками для заданной получаемой фракции и подвергали отсева, предварительно заменив пробоприемник. В результате в пробоприемнике накапливалась узкая фракция ценосфер необходимого заданного размера.

Разделение ценосфер по магнитным свойствам проводили при варьировании напряженности магнитного поля в диапазоне 0,25-10,55 Кэ с использованием электромагнитного сепаратора марки 138Т (ТУ 24-8-1054-77).

Гидростатическое отделение от перфорированных и разрушенных глобул, образовавшихся на стадиях аэродинамической классификации, магнитной и гранулометрической сепарации, осуществляли с предварительным вакуумированием узких фракций ценосфер. Для этого навеску ценосфер помещали в делительную воронку, которую откачивали водоструйным насосом до остаточного давления 8-10 кПа и выдерживали при этом разряжении 30 минут. После чего в воронку путем засасывания подавали дистиллированную воду в соотношении твердая и жидкая фазы 1:5 и выдерживали еще в течение 30 минут. Затем воронку заполняли атмосферой, в результате чего внутренняя полость перфорированных и разрушенных глобул заполнялась водой. В результате этого ценосферы разделялись на два слоя: нижний и верхний. Нижний непригодный для дальнейшего использования слой удаляли из воронки через нижний кран, а плавающий верхний продукт отфильтровывали от воды и сушили в сушильном шкафу при температуре 100 ± 5 °С до постоянной массы.

Разделение ценосфер в гексане для понижения плотности узких фракций осуществляли следующим образом: навеску ценосфер помещали в делительную воронку, заливали гексаном в объемном соотношении жидкой и твердой фаз ж:т =

2, интенсивно перемешивали, оставляли до полного разделения. Затем, нижний продукт удаляли из воронки через кран, а верхний – отфильтровывали от избытка жидкой фазы и сушили на воздухе при температуре 25 ± 2 °С до постоянной массы. Верхний продукт разделения узких фракций ценосфер в гексане имеет обозначение vg.¹

Отдельные узкие фракции ценосфер были подвергнуты дополнительной термообработке при температуре 1000 или 1100 °С в окислительной атмосфере в течение трех часов при скорости нагрева образца 6 °С/мин. Данный температурный режим был выбран по результатам термического анализа. Предварительно методом ДСК-ТГ (STA 449 C Jupiter, Netzsch)² были определены температуры кристаллизации фаз, при которых наблюдались характерные экзотермические эффекты. Эксперименты проводили в потоке смеси 20 % O₂–Ar в платиновых тиглях с перфорированными крышками при скорости нагрева 10 °С·мин⁻¹. Данные регистрировали при помощи программного обеспечения. Было установлено, что кристаллизация фаз происходит в интервале 980-1100 °С.

2.2 Методики исследования физико-химических свойств узких фракций ценосфер

При создании на основе ценосфер функциональных материалов с прогнозируемыми свойствами, в том числе стеклокристаллических мембран, необходимым условием является детальное исследование физико-химических свойств используемых продуктов. В связи с этим для каждой выделенной узкой фракции ценосфер были определены следующие физико-химические параметры: насыпная плотность ($\rho_{нас}$), распределение частиц по размерам, средний диаметр глобул (D_{cp}), толщина (δ) и плотность (ρ) стеклокристаллической оболочки,

¹ Автор выражает благодарность вед. технологу ИХХТ СО РАН Кушнеровой (Михайловой) О.А. за помощь в получении образцов узких фракций ценосфер.

² Автор выражает благодарность вед. инж. ИХХТ СО РАН Юмашеву В.В. за помощь в проведении этого исследования.

химический и фазовый составы, а также содержание глобул определенного морфологического типа.

Определение насыпной плотности $\rho_{нас}$ осуществляли по стандартной методике [168]. Для этого навеску ценосфер помещали в градуированный цилиндр и проводили уплотнение образцов с использованием автоматизированного уплотнителя «AutoTap» (Quantachrome, США). Величину насыпной плотности определяли как отношение массы ценосфер к занимаемому объему после уплотнения на основании среднеарифметических значений пяти измерений:

$$\rho_{нас} = \frac{m}{V} \quad (2.1)$$

Распределение частиц по размерам, средний диаметр глобул (D_{cp}) и содержание глобул разных морфологических типов осуществляли при помощи метода оптической микроскопии с использованием светового микроскопа «Биолам-Р» (ОАО «Ломо», Россия), снабженного окуляром 10x и микрофотонасадкой МФН-11, предназначенной для фотографирования глобул, оптического микроскопа Axioskop 40 (Carl Zeiss), снабженного окуляром W-PI 10x/23 и цифровой камерой PowerShot A 640 (Canon), а также специально разработанной программой «Msphere», в основу работы которой положен анализ пары черно-белых 24-битовых фотографий в формате «bmp», отснятых в режимах проходящего и отраженного света. Для этого среднюю пробу образца, отбор которой осуществляли по методике [169], закрепляли монослоем с использованием антистатика «Лана» на предварительно очищенное предметное стекло. Стекло с нанесенным на него образцом устанавливали на предметный столик микроскопа и производили фотографирование глобул образца в отраженном и проходящем свете. Запись изображений для последующей обработки и анализа производили с помощью программного пакета Adobe Photoshop. Полученные пары снимков, содержащие не менее 5000 частиц, обрабатывали с помощью программы «Msphere». В результате обработки получали отчет, представляющий собой массив данных, который содержит

информацию о диаметре каждой найденной глобулы и отнесение ее к одному из типов ценосфер, а также статистические данные по диаметрам и морфологии всех глобул. Далее массив данных загружали в программную среду Statistica и строили график, наглядно демонстрирующий распределение частиц по размерам. В качестве примера на рисунке 2.4 приведены распределения частиц по размерам для образцов фракций ценосфер размером $-0,063+0,05$ и $-0,25+0,2$ мм.

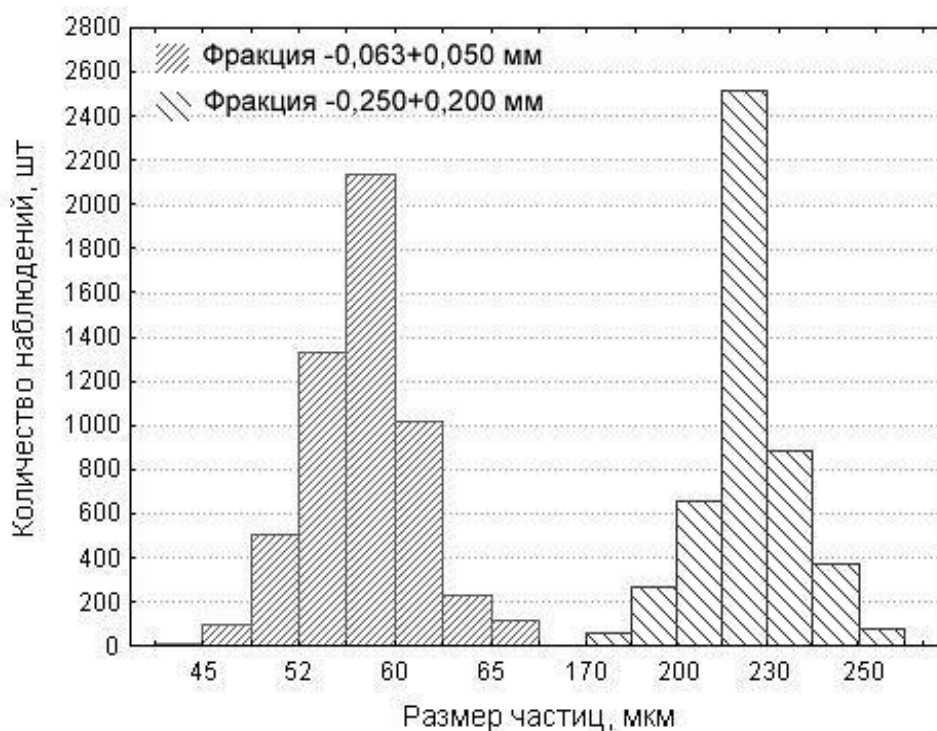


Рисунок 2.4 – Распределение частиц по размерам для узких фракций ценосфер $-0,063+0,05$ и $-0,25+0,2$

Детальное исследование морфологии глобул выделенных узких фракций ценосфер проводили при более высоких увеличениях с помощью оптического микроскопа AxioImager D1 (Carl Zeiss), снабженного цифровой камерой AxioCam MRc5. Снимки с большой глубиной резкости, позволяющие детально проанализировать поверхность ценосфер, были получены с применением свободно распространяемой программы с открытым кодом «Combine ZP», предназначенной для сведения и обработки цифровых снимков, различающихся глубиной резкости вдоль оптической оси (z-stack), путем вычленения резкой

части изображения на каждом снимке и объединения фрагментов в одно целое. На рисунке 2.5 представлены морфологические типы ценосфер, изображения которых получены с использованием объектива с увеличением 50х и программы «Combine ZP».

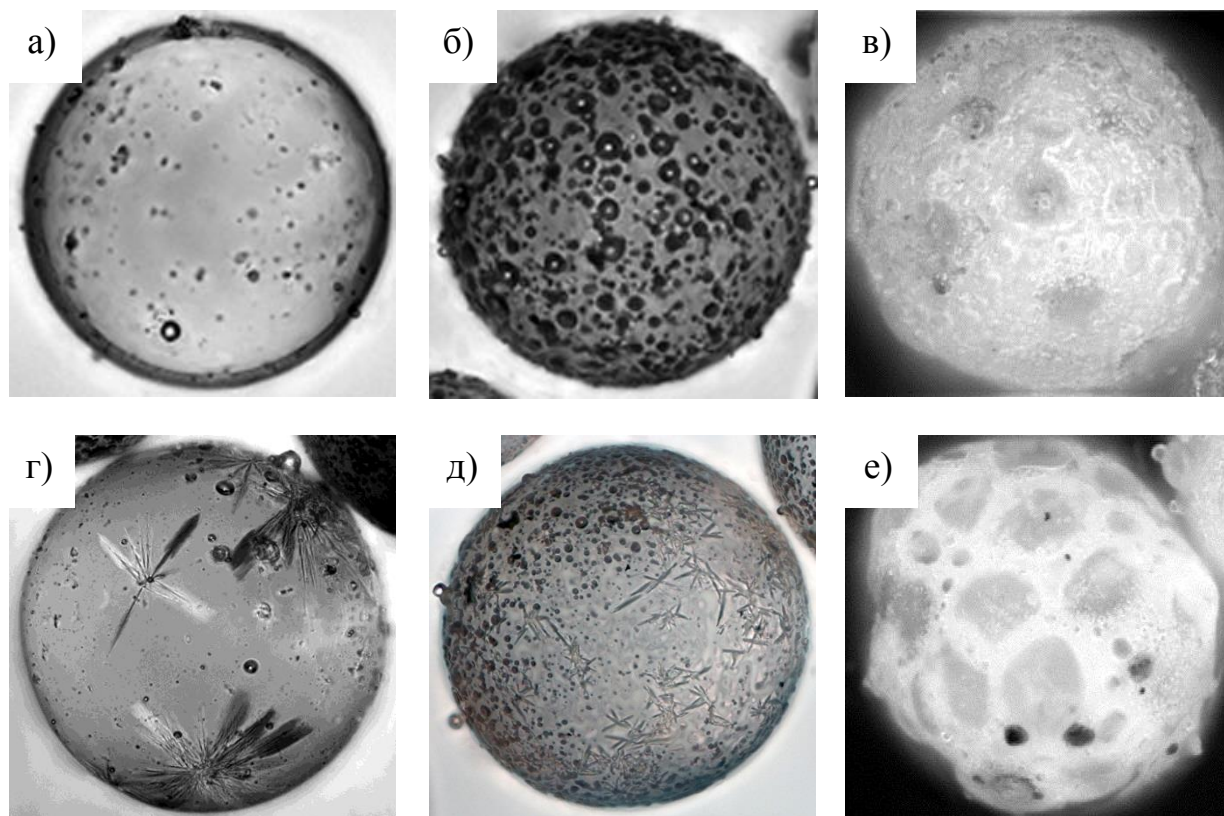


Рисунок 2.5 – Морфологические типы ценосфер по данным оптической микроскопии

- (а) – глобулы со сплошной оболочкой и гладкой поверхностью;
- (б) – глобулы с пористой оболочкой и гладкой поверхностью;
- (в) – глобулы с пористой оболочкой и рельефной поверхностью;
- (г-д) – глобулы, содержащие кристаллы;
- (е) – глобулы сетчатой структуры

Толщину оболочки ценосфер δ рассчитывали по формуле [150]:

$$\delta = 0,5 \cdot D_{cp} \cdot (1 - \sqrt[3]{1 - \rho_{нас.}/(0,6 \cdot \rho)}) \quad (2.2)$$

где D_{cp} – средний диаметр глобул в узкой фракции ценосфер;

$\rho_{нас}$ – насыпная плотность;

ρ – плотность стеклокристаллической оболочки;
коэффициент заполнения 0,6 принят, исходя из предположения, что доля свободного объема в слое шарообразных частиц близкого размера, засыпанных случайным образом, составляет приблизительно 0,4 [170].

Плотность стеклокристаллической оболочки ценосфер ρ , г/см³ была определена методом гелиевой пикнометрии. Определение объема предварительно измельченного образца ценосфер осуществляли в статичной волюмометрической измерительной ячейке автоматизированного сорбционного анализатора ASAP 2020C-MP (Micromeritics, США) по разности давлений гелия.³

Химический состав выделенных узких фракций ценосфер, включающий содержание оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия, титана, марганца, серы и фосфора, а также потери при прокаливании (п.п.п.), определяли методами химического анализа согласно ГОСТ 5382-91 [171]. Стандартная ошибка повторяемости (S_n) и расхождение между результатами параллельных определений (R_{max}) для макрокомпонентов в зависимости от их содержания не превышали значений, указанных в таблице 2.2.

Фазовый состав исходных узких фракций ценосфер и после высокотемпературной обработки определяли с применением полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [172]. Измерения проводили при комнатной температуре на порошковом рентгеновском дифрактометре «X'Pert PRO MRD» («PANalytical», Нидерланды) с твердотельным детектором «PIXcel» и вторичным графитовым монохроматором для CuK_α -излучения. Содержание кристаллических фаз и их структурные параметры (размер кристаллитов, параметры решетки) определены и уточнены методом минимизации производной разности (МПР) [173]. Процедура МПР реализована в пакете компьютерных программ для рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа поликристаллических веществ [174]. Содержание стеклофазы определялось методом внешнего стандарта. Коэффициенты поглощения образцов рассчитывались, исходя из общего

³ Автор выражает благодарность вед. инж. ИХХТ СО РАН Юмашеву В.В. за помощь в проведении этого исследования.

элементного состава по данным химического анализа. Для контроля воспроизводимости результатов в часть образцов подмешивался внутренний стандарт NaCl. При моделировании профиля рентгенограммы использовалась функция TCH-pseudo-Voigt [175], которая позволяет учитывать влияния на форму пиков приборной составляющей, микронапряжений и размера кристаллитов. Для определения приборного уширения использовалась рентгенограмма крупнокристаллического образца корунда. Объемно-нормированный размер кристаллитов рассчитывался, исходя из уточненных параметров интегрального уширения Лоренцевой и Гауссовой компонент формы дифракционных пиков, после вычитания приборной составляющей.⁴

Таблица 2.2 – Ошибка повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений по [171]

Оксид	Содержание оксида, мас. %	S_n	R_{max}	Оксид	Содержание оксида, мас. %	S_n	R_{max}
SiO ₂	40-70	±0,35	0,50	MgO	Меньше 1,0	±0,10	0,15
	70-85	±0,45	0,60		1,0-6,0	±0,20	0,30
	Больше 85	±0,60	0,80	K ₂ O	Меньше 1,0	±0,06	0,08
Al ₂ O ₃	7-20	±0,20	0,30	1,0-5,0	±0,15	0,20	
	20-70	±0,30	0,40	Na ₂ O	Меньше 1,0	±0,04	0,06
FeO, Fe ₂ O ₃	0,5-1,0	±0,04	0,05	1,0-5,0	±0,10	0,15	
	1,0-3,0	±0,10	0,15	TiO ₂	Меньше 0,5	±0,04	0,06
	3,0-10,0	±0,15	0,20		0,5-1,5	±0,07	0,10
CaO	1-10	±0,15	0,20	1,5-5,0	±0,20	0,30	

Изучение структуры и строения стеклокристаллической оболочки индивидуальных глобул⁵ проводили на порошковых образцах и полированных срезах узких фракций ценосфер. Порошковые образцы присыпкой фиксировали на проводящем углеродном скотче, закрепленном на плоской подложке диаметром 30 мм и толщиной 1-3 мм из полиметилметакрилатной смолы Duorur.

⁴ Автор выражает благодарность н.с. ИХХТ СО РАН Соловьеву Л.А. за помощь в проведении этого исследования.

⁵ Исследования выполнены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Изготовление полированных срезов ценосфер ввиду повышенной хрупкости их оболочки было выполнено по специально разработанной методике. На первой стадии ценосферы фиксировали на стеклянной подложке в эпоксидной смоле Eporfix с последующей шлифовкой на высокоточной отрезной шлифовальной машине Discoplan TS (Struers). Толщина остаточного слоя, контролируемая с помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ-1000 (Hitachi), составляла 3/4 от диаметра ценосфер. Затем повторно наносили слой эпоксидной смолы Eporfix, шлифовали на машине Discoplan TS и карборундовой бумагой (carborundum paper) (P2000, P1200 и P1000) до толщины остаточного слоя 1/2 от диаметра глобул. Финишную полировку срезов осуществляли суспензиями фирмы 3М с размером зерна 0,080 и 0,032 мкм на резиновом полировальном диске. Для формирования проводящего покрытия на поверхность порошковых образцов и полированных срезов напыляли слой платины толщиной ~ 20 нм, используя установку плазменного напыления K575XD (Emitech).⁶

Исследования состава и строения глобул (рисунок 2.6) осуществляли методом СЭМ-ЭДС на настольном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) ТМ-3000 (Hitachi, Япония), оборудованном системой микроанализа Bruker, включающей энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (ЭДС) с детектором XFlash 430H и программным обеспечением QUANTAX 70.⁷

Исследования проводили в нескольких вариантах: изучение локальных участков поверхности глобул (рисунок 2.6а), определение брутто-состава полированных срезов оболочки ценосфер различного строения и составов локальных участков, расположенных на пересечении диаметров под углом 45° друг от друга (рисунок 2.6б, 2.6в), неоднородных участков полированных срезов, определенных по элементному картированию (рисунок 2.6г).

⁶ Автор выражает благодарность к.т.н., в.н.с. ИХХТ СО РАН Жижаеву А.М. за помощь в проведении этого исследования.

⁷ Автор выражает благодарность к.х.н., н.с. ИХХТ СО РАН Мазуровой Е.В. за помощь в проведении этого исследования.

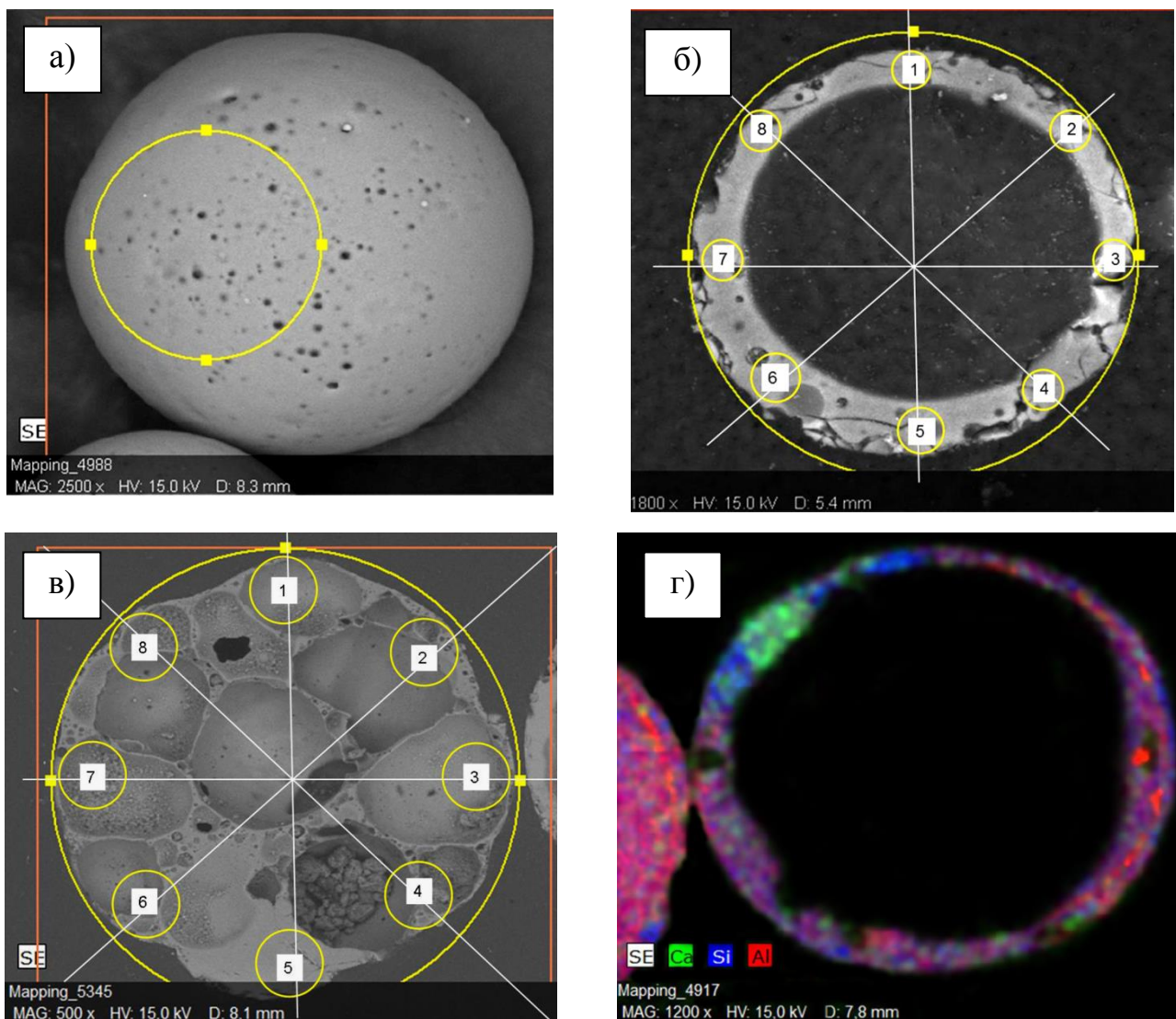


Рисунок 2.6 – СЭМ-снимки ценосфер, демонстрирующие области количественного анализа составов оболочки:

(а) – внешняя поверхность глобулы,

(б) – полированный срез глобулы кольцевого строения,

(в) – полированный срез глобулы сетчатого строения

с обозначением точек анализа,

(г) – карта распределения элементов в оболочке глобулы

Диаметр анализа локальных участков соответствовал толщине оболочки, однородность распределения элементов определяли элементным картированием. Время накопления определялось по качеству сборки спектра, позволяющему проводить количественную обработку, и составляло не менее 10 мин. Содержания элементов были пересчитаны на оксиды, а их сумма приведена к 100%.

Плотность стеклофазы ценосфер ρ_g , г/см³ была рассчитана по формуле:

$$\rho_g = \frac{M_g/100}{\frac{1}{\rho} - \sum_i \frac{M_{cr i}/100}{\rho_{cr i}}} \quad (2.3)$$

где ρ – плотность стеклокристаллической оболочки ценосфер, г/см³;

M_g – содержание стеклофазы, мас. %;

$\rho_{cr i}$ – плотность i -ой кристаллической фазы, рассчитанная исходя из ее состава и рентгеноструктурных параметров, г/см³: кварц – 2,65, кальцит – 2,71, муллит(0) – 3,14-3,15, муллит (I) – 3,15-3,16, β -кристобалит – 2,24, анорит – 2,68;

$M_{cr i}$ – содержание i -ой кристаллической фазы, мас. %.

2.3 Определение газотранспортных характеристик стеклокристаллических мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер

Определение проницаемости стеклокристаллических мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер в отношении индивидуальных газов (He, H₂ и Ne) проводили в вакуумной статической установке, представленной на рисунке 2.7, в режиме диффузии газа из объема реактора внутрь глобул (при предварительном вакуумировании глобул в реакторе) при давлении $3 \cdot 10^4$ Па в интервале температур 25-360 °С в случае гелия и 280-500 °С в случае неона и водорода.

Измерение проводили следующим образом: в реактор (2) на 2/3 его объема помещали 1-2 г образца. Для снижения внутреннего объема реактора в его вертикальную часть помещали стеклянную палочку с диаметром на 0,5-1 мм меньше внутреннего диаметра реактора. Нагрев реактора производили в безградиентной печи (3), для более четкого разделения объемов реактора на зоны с различной температурой использовали теплоизолятор (4), контроль температуры производился хромель-алюмелевой термопарой с контроллером-преобразователем температуры ИРТ-2-Т (10) с точностью ± 1 °С.

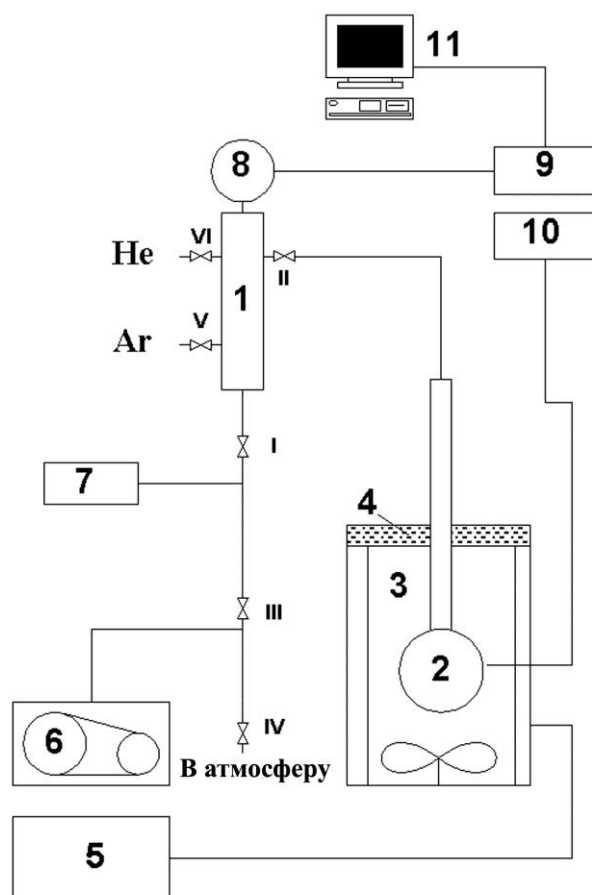


Рисунок 2.7 – Принципиальная схема установки для определения проницаемости индивидуальных газов стеклокристаллических мембранных материалов

1 – гребенка; 2 – реактор; 3 – безградиентная печь;
 4 – теплоизолятор; 5 – регулятор температуры РИФ;
 6 – ротационный масляный вакуумный насос DSE-II;
 7 – вакуумметр термопарный ВИТ; 8 – датчик давления АИР-20М;
 9, 10 – контроллеры-преобразователи давления и температуры;
 11 – компьютер; I-VI – вентили

Заполненный образцом реактор (2) вакуумировали до остаточного давления около 4 Па. Затем напускали газ в гребенку (1), определяли его давление и перепускали в реактор (2). Измерение давления производилось датчиком давления (8) с одновременной записью результатов на компьютер (11). Считывание, запись и обработка давления реализовывались в программной среде «Matlab» набором специализированных команд (программ), каждая из которых

выполняет одну определенную функцию по считыванию, анализу, сравнению данных.

Диффузию газа через оболочку стеклокристаллических мембранных материалов обеспечивает разность парциальных давлений исследуемого газа (He, H₂ или Ne) снаружи и внутри глобул. Расчет величины проницаемости оболочки ценосфер Q , моль/(Па·с·г), основывался на измерении падения давления во времени после перепуска газа в реактор, заполненный ценосферами:

$$Q = dP/dt(V_0/T_0 + V_p/T_0)/P_{out} \cdot R \quad (2.4)$$

где V_0 – объем гребенки, л;

T_0 – комнатная температура, К;

V_p – объем реактора, л;

T_1 – температура в реакторе, К;

P_{out} – давление газа (He, H₂ или Ne) снаружи частиц в момент времени t , Па;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 (л·Па)/(моль·К).

Относительная ошибка определения проницаемости газов (He, H₂ и Ne) через стеклокристаллическую оболочку микросферических мембран на основе узких фракций ценосфер не превышала 10%.

Значения коэффициентов проницаемости стеклофазы оболочки ценосфер K , (моль·м)/(м²·с·Па) были рассчитаны по уравнению (2.5):

$$K = (Q \cdot \delta \cdot 100) / (S \cdot V_g) \quad (2.5)$$

где Q – проницаемость газа через оболочку ценосфер, моль/(Па·с·г);

δ – кажущаяся толщина оболочки ценосфер, м;

S – геометрическая поверхность образца, рассчитанная как сумма поверхностей идентичных сфер с определенным средним диаметром, м²/г;

V_g – содержание стеклофазы, об. %.

Селективности $\alpha_{He/Ne}$ и α_{He/H_2} и рассчитывали как отношение коэффициентов проницаемостей индивидуальных газов:

$$\begin{aligned} \alpha_{He/Ne} &= K_{He}/K_{Ne} \\ \alpha_{He/H_2} &= K_{He}/K_{H_2} \end{aligned} \quad (2.6)$$

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Физико-химические свойства стеклокристаллических мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер

Стабильные в условиях эксплуатации свойства современных функциональных материалов определяются постоянством их состава и строения. Для получения на основе микросфер энергетических зол стеклокристаллических мембранных материалов с улучшенной микроструктурой и газотранспортными характеристиками необходимым условием является выделение морфологически однородных узких фракций ценосфер в широком диапазоне изменения химического и фазового составов, исследование их физико-химических свойств, определение проницаемости и селективности стеклокристаллической оболочки в отношении He, H₂ и Ne.

Методологический подход к получению из энергетических зол переменного состава микросферических продуктов стабилизированного состава [150, 151] базируется на одном из фундаментальных принципов физико-химического анализа, определяющем взаимосвязь «состав – морфология – структура – свойства», и включает систематическое исследование составов энергетических зол от сжигания разных типов углей, выделение узких фракций микросфер по специально разработанным технологическим схемам, контроль их качества и тестирование функциональных свойств.

3.1.1 Химический и фазовый составы узких фракций ценосфер

По данным химического анализа выделенные узкие фракции ценосфер представляют собой многокомпонентную систему SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-CaO-MgO-Na₂O-K₂O. Содержания основных макрокомпонентов SiO₂ и Al₂O₃ изменяются в широком диапазоне значений – от 56 до 68 и от 21 до 38 мас. % соответственно

(таблица 3.1), который соответствует содержанию алюмосиликатных компонентов для всех известных в мире составов ценосфер [150, 151]. Для выделенных фракций характерно низкое содержание железа Fe_2O_3 , не превышающее 3,5 мас. %.

Таблица 3.1 – Химический состав узких фракций ценосфер

Наименование образца	п.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
Серия Н											
Н-0,08 -0,063+0,05 vg	0,62	60,92	25,92	3,40	1,63	2,31	0,21	1,18	3,55	0,09	2,35
НМ-Н-1А -0,16+0,125	0,20	67,52	21,27	3,46	1,21	1,71	0,17	0,97	3,37	0,10	3,17
НМ-Н-1А -0,16+0,125 аеро (0,298)	0,44	62,25	21,75	3,43	1,68	2,10	0,38	0,95	3,42	0,10	2,86
Серия М											
НМ-М-5А -0,063+0,05	0,82	58,26	32,08	2,80	1,27	1,15	0,27	0,72	2,39	0,08	1,82
НМ-М-5А -0,16+0,125	0,40	67,16	23,66	2,05	1,92	1,44	0,28	0,43	2,60	–	2,84
НМ-М-1А -0,063+0,05 vg	0,96	59,20	32,10	2,30	1,01	0,71	0,19	0,64	2,53	0,08	1,84
НМ-М-5А -0,063+0,05 аеро (0,321)	0,56	60,52	30,63	2,16	1,45	1,25	0,25	0,51	2,28	–	1,98
НМ-М-5А -0,1+0,08 аеро (0,260)	0,14	64,12	30,85	1,92	1,52	1,62	0,33	0,40	2,24	0,06	2,08
НМ-М-5А -0,1+0,08 аеро (0,303)	0,12	62,58	28,94	2,14	1,58	1,70	0,30	0,40	2,32	0,08	2,16
НМ-М-1А -0,16+0,125 аеро (0,306)	0,72	65,16	25,34	3,43	0,91	1,35	0,12	0,41	2,38	–	2,57
Серия R											
НМ-R-5А -0,063+0,05	0,06	58,12	36,63	0,80	1,54	1,22	0,21	0,63	0,56	0,08	1,59
НМ-R-5А -0,16+0,125	0,41	57,73	37,35	1,33	0,97	1,17	0,13	0,40	0,42	0,06	1,55
НМ-R-5А -0,2+0,16	0,15	57,29	37,04	1,82	1,48	1,11	0,22	0,33	0,40	0,06	1,55

HM-R-5A -0,25+0,2	0,39	56,18	38,08	1,68	1,62	1,17	0,28	0,29	0,39	0,05	1,48
HM-R-5A vg -0,063+0,05	0,14	60,80	34,65	1,02	1,02	1,12	0,10	0,31	0,51	0,10	1,75
HM-R-5A vg -0,071+0,063	0,20	57,80	36,37	1,25	1,24	0,88	0,08	0,56	0,68	0,08	1,59
HM-R-5A vg -0,16+0,125	0,14	57,28	38,00	1,17	1,24	1,28	0,14	0,37	0,46	0,08	1,51
HM-R-5A vg -0,2+0,16	0,14	57,24	38,21	1,42	1,36	1,20	0,06	0,39	0,42	0,10	1,50
HM-R-5A vg -0,25+0,2	0,12	57,30	38,42	1,03	1,24	1,23	0,09	0,36	0,50	0,09	1,49

Важной характеристикой состава узких фракций ценосфер является отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, которое представляет собой критерий применимости ценосфер в качестве функциональных материалов в определенных областях, например в качестве матриц для долговременного захоронения радионуклидов в виде минералоподобных керамик [176]. Кроме того, значение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ выступает в роли своеобразного геохимического индикатора, показывая, что за состав расплава, из которого образовались ценосферы, отвечают определенные алюмосиликатные минералы углей – глины, гидрослюды, полевые шпаты [133, 177, 178]. Значение отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ изменяется от 2,86 до 3,17 для узких фракций ценосфер серии Н; от 1,81 до 2,84 – серии М; от 1,48 до 1,75 – серии R, (таблица 3.1). Это свидетельствует о том, что минеральными прекурсорами ценосфер являются присутствующие в кузнецких [133, 177, 178] и экибастузских [178] углях глинистые минералы: каолинит ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,18$) и монтмориллонит ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,82$); гидрослюды: иллит ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,39$) и хлорит ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,76$); полевые шпаты: альбит ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,53$), анортит ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,18$) и ортоклаз ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,53$). Термохимические превращения этих минералов с включениями дополнительного количества кварца приводят к формированию ценосфер различного состава и размера со стеклокристаллической оболочкой различной толщины и пористости [151]. Характерные диапазоны значений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, отличающиеся для узких фракций ценосфер, полученных от сжигания разных типов углей, свидетельствует об участии различных минеральных форм в образовании глобул.

Фазовый состав узких фракций ценосфер (таблица 3.2) включает основные кристаллические фазы: муллит (0) и кварц в количестве 1-42 и 1-7 мас. % соответственно. Фаза кальцита присутствует на уровне примесей 0,1-0,7 мас. %. Содержание аморфной стеклофазы составляет 58-93 мас. %. Муллит является основной кристаллической фазой термохимического превращения алюмосиликатных минералов, а его теоретически возможный выход при обжиге в одних и тех же условиях больше у каолиновых глин (55-64 %), чем у иллита (35-46 %) и монтмориллонита (15-31%) [133].

Таблица 3.2 – Фазовый состав узких фракций ценосфер, мас. %

Наименование образца	Фазовый состав				
	Стеклофаза	Муллит (0)	Кварц	Кварц I (Al, Si)O ₂	Кальцит
Серия Н					
Н-0,08 -0,063+0,05 vg	92,7	3,7	1,2	1,8	0,6
НМ-Н-1А -0,16+0,125	91,5	1,5	3,2	3,5	0,3
НМ-Н-1А -0,16+0,125 аеро (0,298)	92,5	1,3	3,0	2,8	0,4
Серия М					
НМ-М-5А -0,063+0,05	89,4	8,4	0,2	1,3	0,7
НМ-М-5А -0,16+0,125	90,1	7,0	2,6	–	0,3
НМ-М-1А -0,063+0,05 vg	89,4	8,9	1,3	–	0,4
НМ-М-5А -0,063+0,05 аеро (0,321)	86,7	11,7	0,8	0,4	0,4
НМ-М-5А -0,1+0,08 аеро (0,260)	83,8	13,7	2,0	–	0,5
НМ-М-5А -0,1+0,08 аеро (0,303)	86,4	11,0	2,2	–	0,4
НМ-М-1А -0,16+0,125 аеро (0,306)	89,0	8,2	2,4	–	0,4
Серия R					
НМ-R-5А -0,063+0,05	68,2	30,1	1,4	–	0,3
НМ-R-5А -0,16+0,125	63,3	35,0	1,6	–	0,1
НМ-R-5А -0,2+0,16	62,9	36,1	0,9	–	0,1
НМ-R-5А -0,25+0,2	61,5	36,7	1,7	–	0,1
НМ-R-5А vg -0,063+0,05	68,9	29,8	1,2	–	0,1
НМ-R-5А vg -0,071+0,063	59,5	38,9	1,2	–	0,4
НМ-R-5А vg -0,16+0,125	59,5	39,6	0,3	0,5	0,1
НМ-R-5А vg -0,2+0,16	62,9	36,1	0,4	0,5	0,1
НМ-R-5А vg -0,25+0,2	57,5	41,3	0,3	0,8	0,1

Фаза кварца представляет собой минерал исходного угля [133, 134], который в условиях промышленного сжигания при высоких температурах и малых временах контакта ~ 1 с не подвергается плавлению. Детальное исследование структурных параметров фазы кварца в образцах ценосфер позволило выделить две модификации с различными параметрами решетки. Одна из них (в таблице 3.2 – Кварц) по параметрам решетки ($a = 4,911(3)$ - $4,917(1)$ Å, $c = 5,408(5)$ - $5,412(2)$ Å) близка к чистому кварцу ($a = 4,91344$ Å, $c = 5,405$ - $5,40524$ Å) [179]; доля ее в исследуемых образцах серии Н составляет 1,2-3,2, серии М – 0,2-2,6, серии R – 0,9-1,6 мас. %. Другая модификация кварца (в таблице 3.2 – Кварц I) характеризуется бóльшими параметрами решетки ($a = 4,936(3)$ - $4,945(2)$ Å, $c = 5,424(6)$ Å), что связано с внедрением в нее ионов Al. Наличие этой дефектной модификации $(Al,Si)O_2$ в большей степени характерно для узких фракций ценосфер серии Н – 1,8-3,5 мас. %. В сериях М и R эта фаза идентифицирована лишь в единичных образцах в количестве 0,4-1,3 и 0,5-0,8 мас. % соответственно. В процессе сгорания угля при формировании ценосфер в углеродной матрице частицы кварца были захвачены расплавленной стеклофазой и частично в ней растворились, что привело к образованию дефектной модификации Кварц I, включающей ионы алюминия [134, 151].

Высокое содержание аморфной составляющей в узких фракциях ценосфер – от 58 до 93 мас. % (таблица 3.2) является следствием неравновесности процесса пылевидного сжигания угля, когда в условиях высоких температурных градиентов при малых временах контакта [133, 134] термохимические превращения минеральных форм протекают не до конца.

По совокупности данных химического и фазового анализа установлено, что с ростом концентрации Al_2O_3 в составе узких фракций ценосфер содержание фазы кварца и стеклофазы снижается, а содержание фазы муллита увеличивается (рисунок 3.1). Зависимости концентраций муллита и стеклофазы от содержания оксида алюминия носят по отношению друг к другу обратный характер (рисунок 3.1 б).

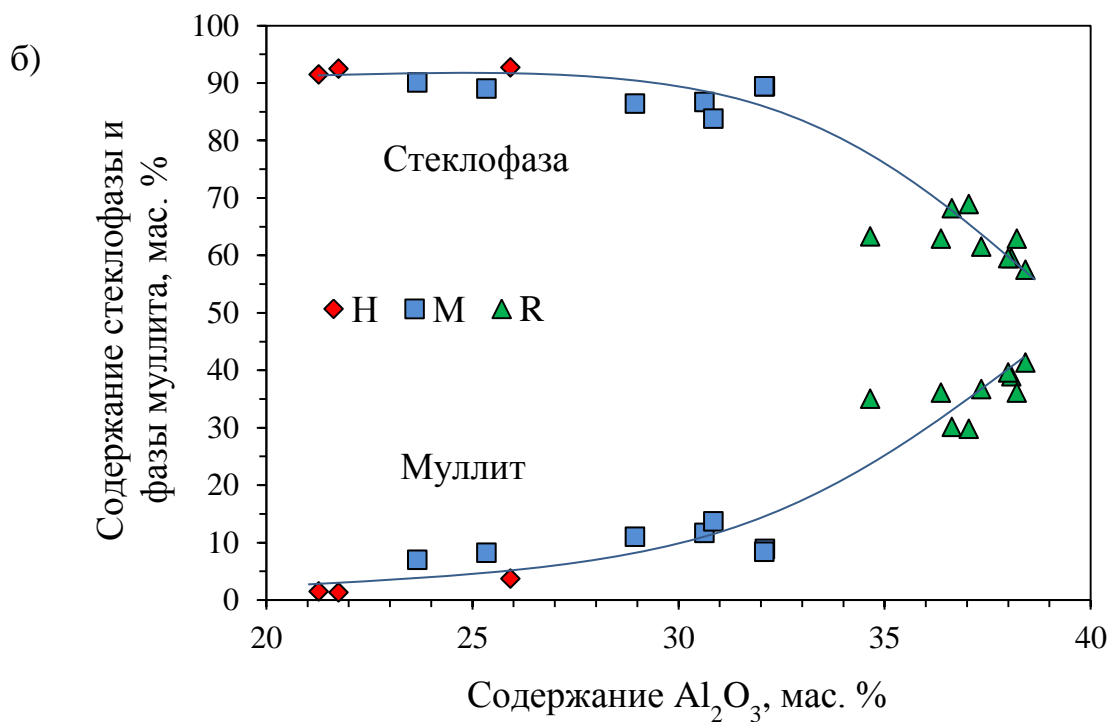
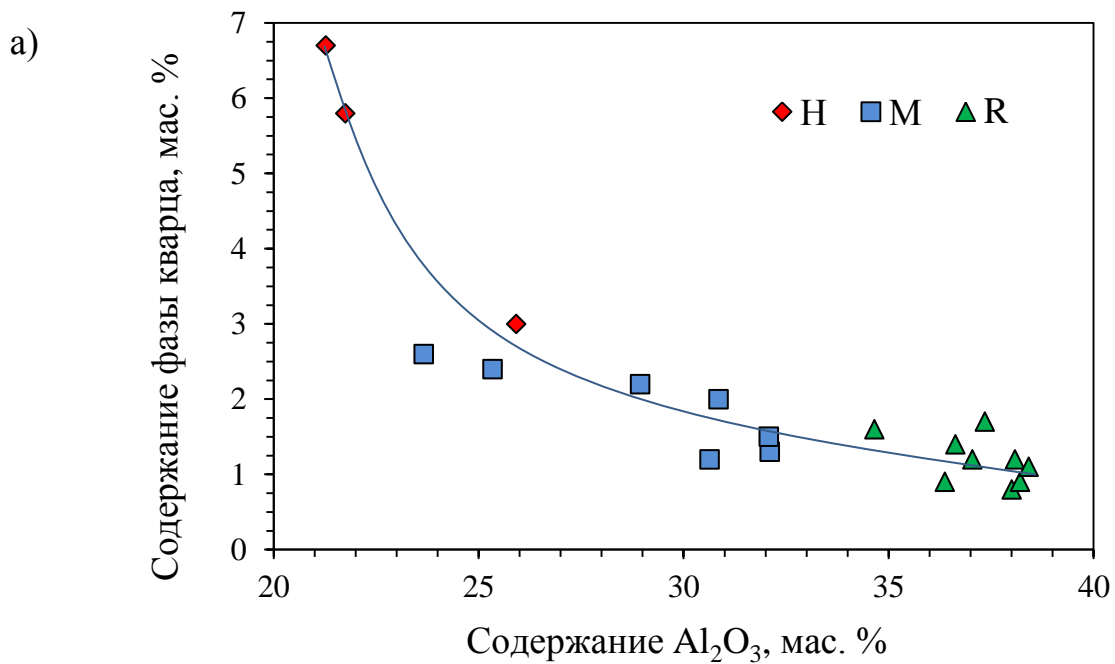


Рисунок 3.1 – Зависимости содержания фазы кварца (а), стеклофазы и фазы муллита (б) от содержания Al_2O_3 в исходных узких фракциях ценосфер

С целью изменения фазового состава стеклокристаллической оболочки ценосфер и химического состава стеклофазы узкие фракции подвергли

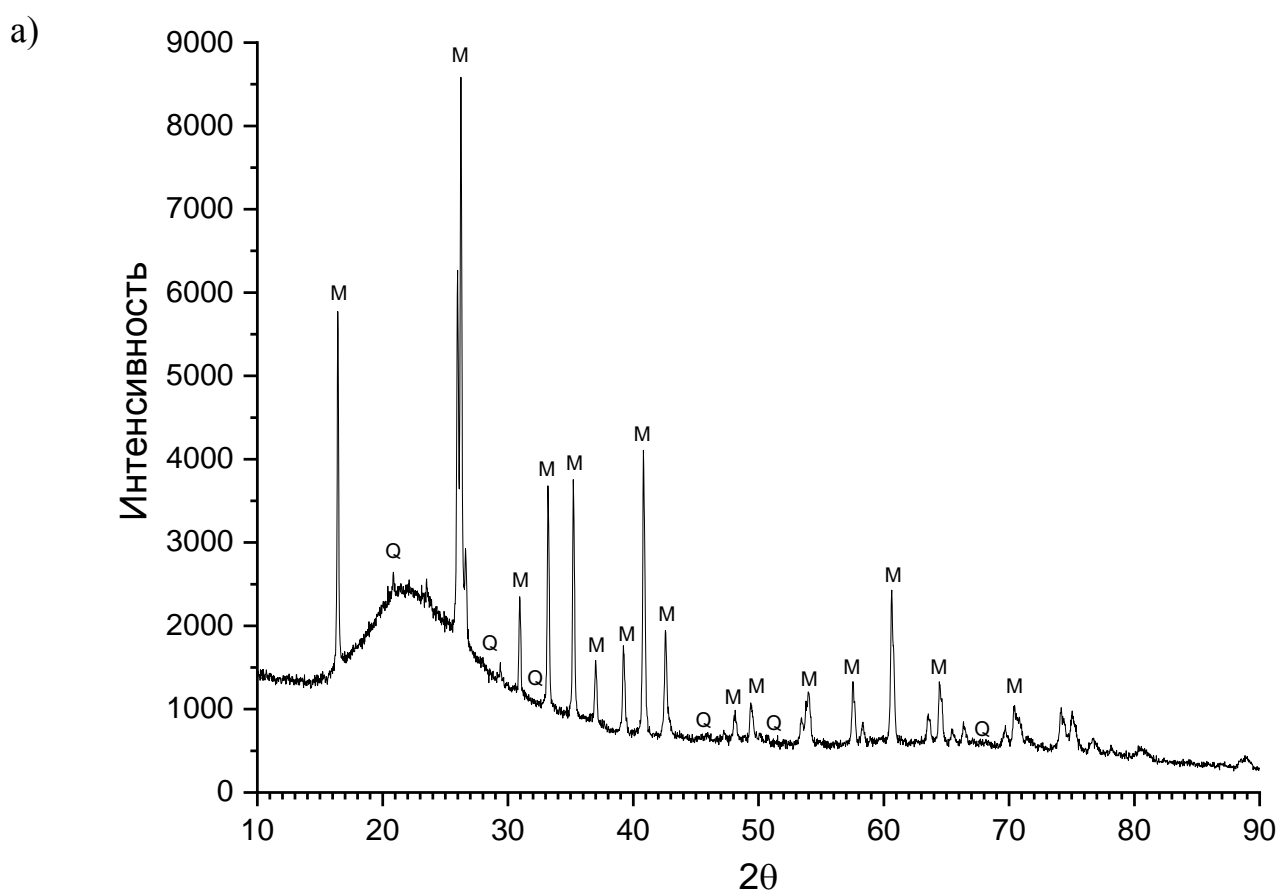
дополнительной высокотемпературной обработке при температуре 1000 °С и 1100 °С в атмосфере кислорода. В результате были сформированы дополнительные кристаллические фазы: муллит (I), β-кристобалит и анортит (таблица 3.3). В ценосферах серии R появляется дефектная фаза Кварц I (таблица 3.3), отсутствующая в исходных узких фракциях (таблица 3.2). Количество фазы муллит (I) для ценосфер серии M составляет 15-21, серии R – 1-13 мас. %. На рисунке 3.2 в качестве примера приведены рентгенограммы узких фракций ценосфер HM-R-5A -0,063+0,05 и HM-R-5A -0,063+0,05 1100 °С.

Таблица 3.3 – Фазовый состав узких фракций ценосфер после температурной обработки, мас. %

Наименование образца	Фазовый состав						
	Стеклофаза	Муллит (0)	Муллит (I)	Кварц	Кварц I (Al, Si)O ₂	β-Кристобалит	Анортит
HM-M-5A -0,063+0,05 1000 °С	67,9	9,5	20,9	0,3	1,4	–	–
HM-M-5A -0,1+0,08 аеро (0,260) 1000 °С	66,7	15,8	14,9	0,4	1,9	0,3	–
HM-M-5A -0,16+0,125 1000 °С	73,7	7,2	16,5	0,5	2,1	–	–
Серия R							
HM-R-5A -0,063+0,05 1000 °С	59,4	31,5	6,0	0,8	1,4	0,5	0,4
HM-R-5A -0,063+0,05 1100 °С	30,2	37,2	13,0	0,3	2,2	14,7	2,4
HM-R-5A -0,16+0,125 1000 °С	55,7	36,5	3,7	1,2	1,9	1,0	–
HM-R-5A -0,16+0,125 1100 °С	31,4	39,2	5,0	1,4	1,2	15,8	6,0
HM-R-5A -0,2+0,16 1100 °С	30,5	38,9	9,4	0,6	1,6	14,9	4,1
HM-R-5A -0,25+0,2 1000 °С	53,9	36,8	4,2	1,6	2,3	1,2	–
HM-R-5A -0,25+0,2 1100 °С	33,5	42,3	4,1	1,2	1,0	16,0	1,9
HM-R-5A vg -0,063+0,05 1000 °С	61,7	32,5	4,0	1,4	–	0,4	–
HM-R-5A vg -0,063+0,05 1100 °С	40,9	33,1	9,8	1,1	0,5	13,9	0,7
HM-R-5A vg -0,16+0,125 1000 °С	52,8	39,8	2,7	0,7	1,3	0,9	1,8
HM-R-5A vg -0,16+0,125 1100 °С	33,4	42,2	5,6	0,5	1,3	14,1	2,9
HM-R-5A vg -0,2+0,16 1100 °С	31,3	38,2	9,5	0,6	1,6	14,7	4,1
HM-R-5A vg -0,25+0,2 1000 °С	51,1	43,1	1,3	0,5	1,5	1,1	1,4
HM-R-5A vg -0,25+0,2 1100 °С	33,1	47,4	3,5	0,4	1,1	12,0	2,5

Следует отметить, что образование β -кristобалита и анортита характерно для узких фракций ценосфер серии R и после термообработки при 1100 °C (таблица 3.3); в таких образцах их содержание составляет 12-16 и 1-6 мас. % соответственно. Кристобалит – продукт высокотемпературного (1150-1250 °C) превращения каолинита, что наряду с высоким содержанием фазы муллита в узких фракциях ценосфер серии R – до 51 мас. % (таблица 3.2), свидетельствует о существенном вкладе этого глинистого минерала в формирование ценосфер при сжигании экибастузского угля [180].

Исследование параметров решетки дополнительно образованных кристаллических фаз муллит (I) и β -кristобалит выявило дефектность их кристаллической структуры. Так, параметр кубической решетки β -кristобалита составил $a=7,1136(5)-7,1199(8)$ Å [179], что соответствует его высокотемпературной модификации. Именно дефектность структуры, связанная с внедрением ионов алюминия, служит причиной стабилизации высокотемпературной формы кристобалита.



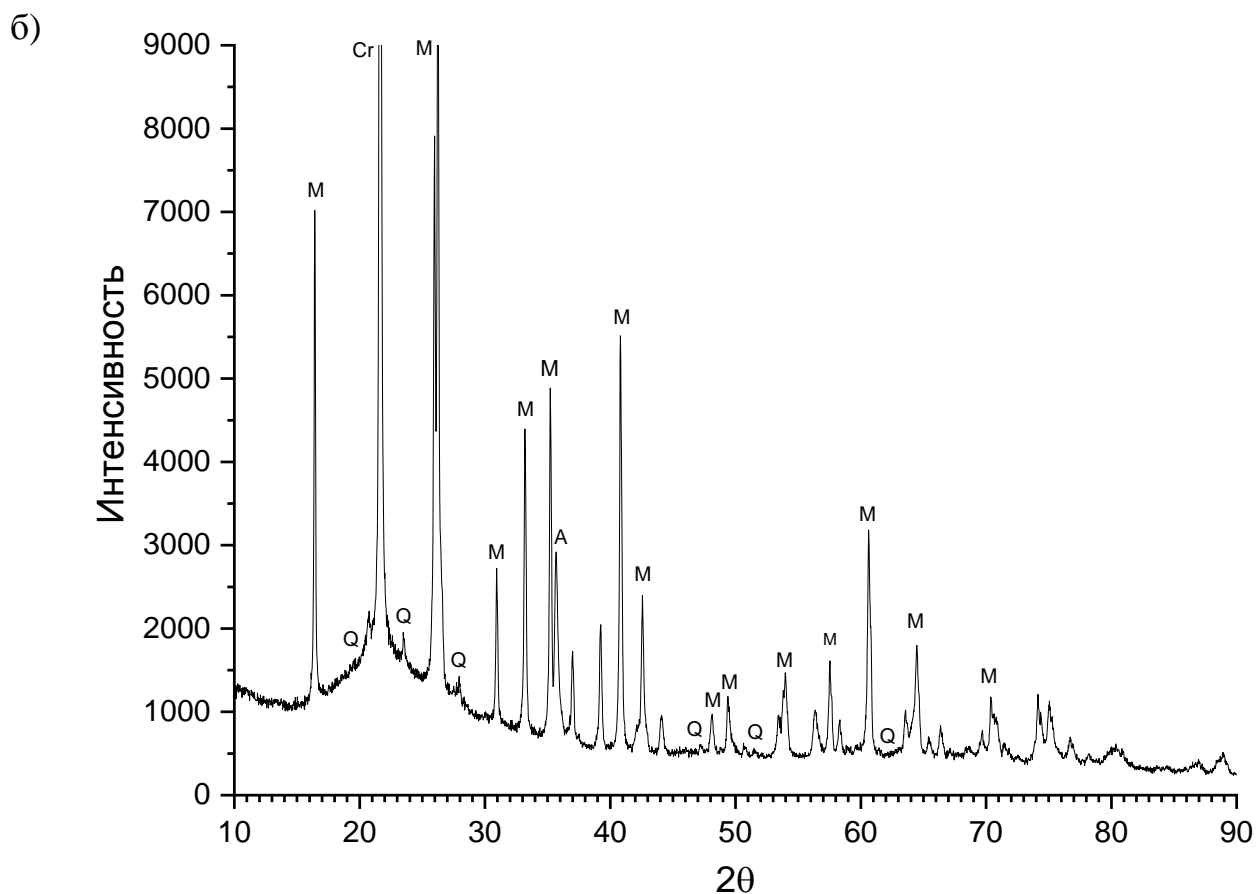


Рисунок 3.2 – Рентгенограммы узких фракций ценосфер:

(а) – НМ-R-5А $-0,063+0,05$; (б) – НМ-R-5А $-0,063+0,05$ 1100 °С;

М – муллит, Q – кварц, Cr – кристобалит, А – анортит

Структурные параметры кристаллических фаз муллит (0) и муллит (I), включая параметры решетки и размер кристаллитов, будут детально рассмотрены в разделе «3.1.4 Состав стеклофазы стеклокристаллической оболочки ценосфер».

Таким образом, выделенные узкие фракции ценосфер характеризуются широким диапазоном изменения макрокомпонентного алюмосиликатного состава и разнообразием кристаллических фаз, в том числе с дефектной структурой, связанной с внедрением ионов алюминия.

3.1.2 Строение оболочки узких фракций ценосфер

Узкие фракции немагнитных неперфорированных ценосфер серии Н, М и R характеризуются низкой насыпной плотностью в интервале 0,26-0,45 г/см³, узким распределением глобул внутри каждой из фракций, содержат глобулы со средним диаметром от 58 до 226 мкм и оболочкой толщиной от 2,1 до 11,6 мкм (таблица 3.4). По данным оптической микроскопии установлено (таблица 3.4), что основными морфологическими типами ценосфер в исследуемых узких фракциях являются глобулы кольцевого строения с тонкой сплошной оболочкой – до 85% частиц (серия М), кольцевого строения с пористой оболочкой – до 95% частиц (серия Н), глобулы сетчатого строения – до 57% частиц (серия R) Характерные для основных морфологических типов ценосфер оптические снимки приведены в главе 2 на рисунке 2.5, а СЭМ-снимки поверхности и полированных срезов – на рисунке 3.3.

Таблица 3.4 – Физические характеристики и морфологические типы глобул узких фракций ценосфер

Наименование образца	Физические характеристики			Содержание глобул определенного морфологического типа, частиц %		
	Насыпная плотность, г/см ³	Средний диаметр, мкм	Эффективная толщина оболочки, мкм	Глобулы кольцевого строения		Глобулы сетчатого строения
				со сплошной оболочкой	с пористой оболочкой	
Серия Н						
Н-0,08 –0,063+0,05 vg	0,35	59	2,5	53	47	–
НМ-Н-1А –0,16+0,125	0,38	144	6,8	5	95	–
НМ-Н-1А –0,16+0,125 aero (0,298)	0,30	129	4,7	54	46	–

Серия М						
HM-M-5A -0,063+0,05	0,34	60	2,5	74	26	–
HM-M-5A -0,16+0,125	0,34	146	6,2	22	78	–
HM-M-1A -0,063+0,05 vg	0,29	58	2,1	85	15	–
HM-M-5A -0,063+0,05 aero (0,321)	0,32	58	2,3	70	30	–
HM-M-5A -0,1+0,08 aero (0,260)	0,26	90	2,8	65	35	–
HM-M-5A -0,1+0,08 aero (0,303)	0,30	91	3,4	59	41	–
HM-M-1A -0,16+0,125 aero (0,306)	0,31	144	5,4	36	64	–
Серия R						
HM-R-5A -0,063+0,05	0,40	58	3,0	26	74	–
HM-R-5A -0,16+0,125	0,44	142	7,4	–	75	25
HM-R-5A -0,2+0,16	0,45	181	9,6	–	55	45
HM-R-5A -0,25+0,2	0,44	226	11,6	–	43	57
HM-R-5A -0,063+0,05 vg	0,37	60	2,8	31	69	–
HM-R-5A -0,071+0,063 vg	0,37	69	3,2	30	70	–
HM-R-5A vg -0,16+0,125	0,35	143	6,3	–	78	22
HM-R-5A vg -0,2+0,16	0,34	181	7,7	–	58	42
HM-R-5A vg -0,25+0,2	0,35	225	9,9	–	44	56

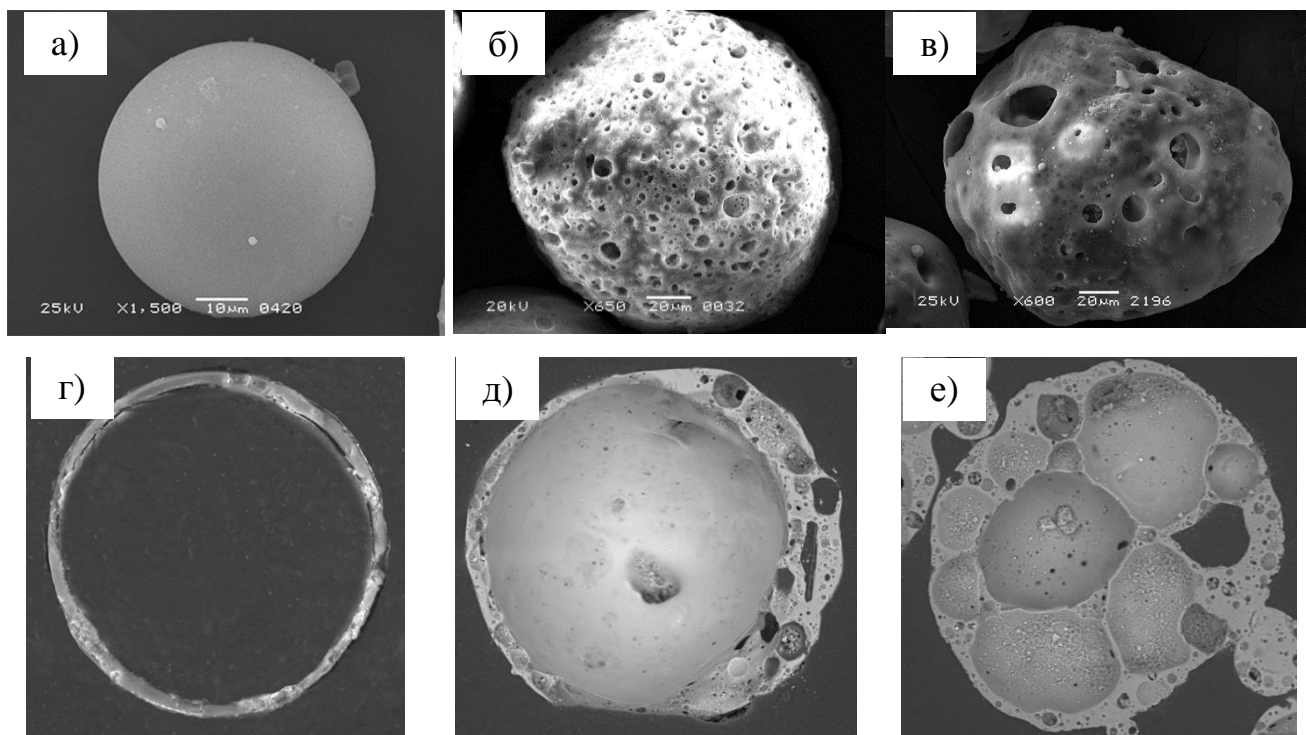


Рисунок 3.3 – СЭМ-снимки отдельных ценосфер с оболочкой кольцевого строения с тонкой сплошной оболочкой (а, г), кольцевого строения с пористой оболочкой (б, д), глобулы сетчатого строения (в, е)

Так, во фракции Н-0,08 $-0,063+0,05$ vg со средним диаметром 59 мкм все глобулы кольцевого строения, примерно половина – со сплошной оболочкой, другая половина – с пористой оболочкой (таблица 3.4, рисунок 3.4).

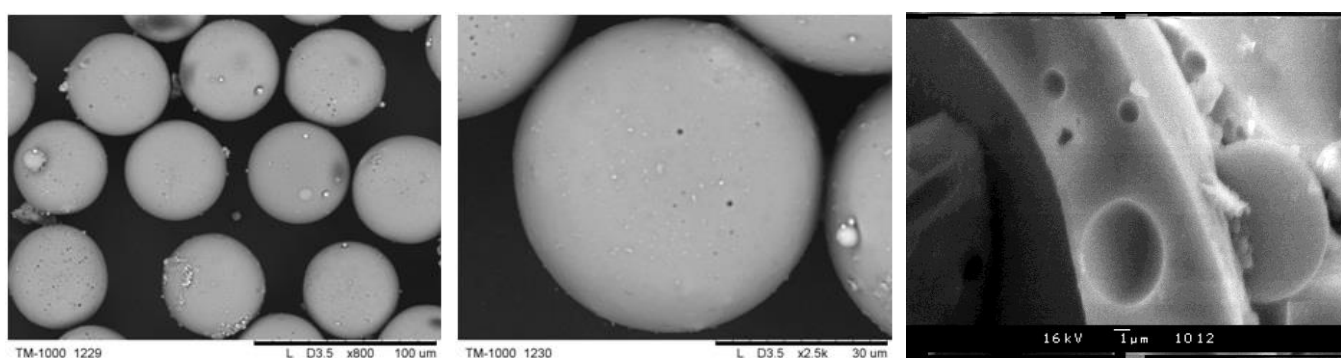


Рисунок 3.4 – СЭМ-снимки ценосфер узкой фракции Н-0,08 $-0,063+0,05$ vg

Во фракции НМ-Н-1А $-0,16+0,125$ с $d_{cp} = 144$ мкм количество сфер кольцевого строения с пористой оболочкой достигает 95% – максимального содержания среди исследуемых фракций ценосфер (таблица 3.4, рисунок 3.5).

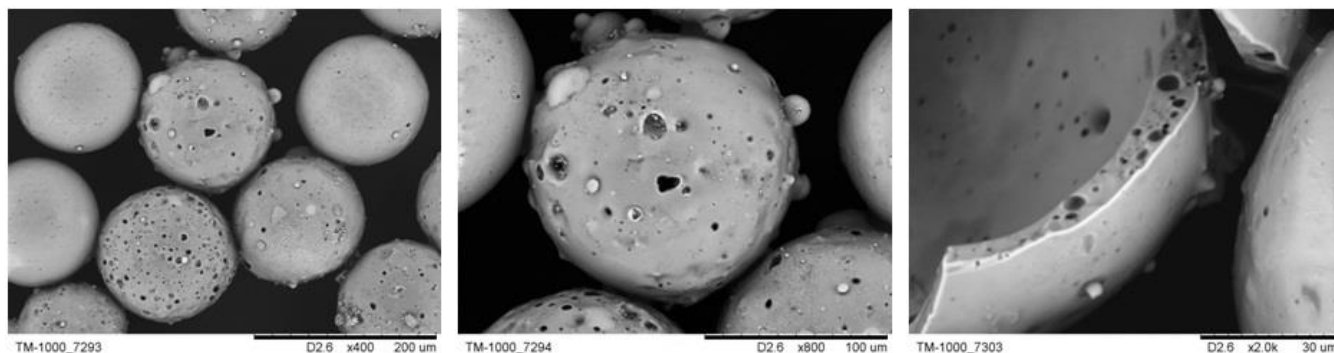


Рисунок 3.5 – СЭМ-снимки ценосфер узкой фракции
НМ-Н-1А $-0,16+0,125$

В узких фракциях ценосфер серии М все сферы кольцевого строения, при этом с увеличением среднего диаметра глобул от 58 до 146 мкм, также как и для ценосфер серии Н, пористость оболочки увеличивается. Во фракции НМ-М-1А $-0,063+0,05$ vg содержится 74% глобул с тонкой сплошной оболочкой (таблица 3.4, рисунок 3.6), во фракции НМ-М-5А $-0,16+0,125$ – 78% глобул с пористой оболочкой (таблица 3.4, рисунок 3.7).

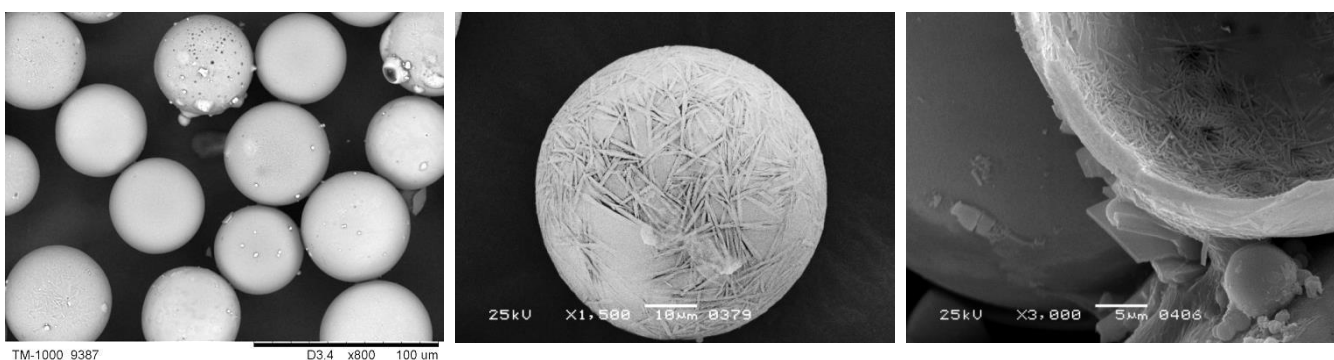


Рисунок 3.6 – СЭМ-снимки ценосфер узкой фракции
НМ-М-1А $-0,063+0,05$ vg

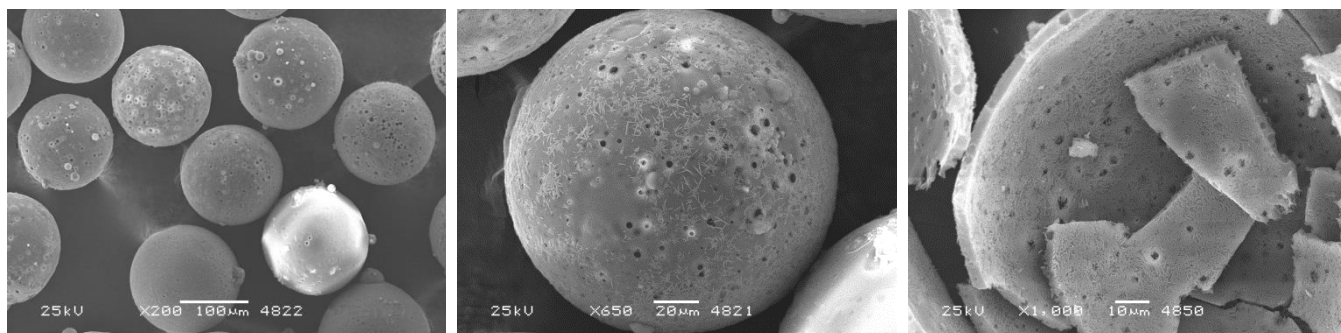


Рисунок 3.7 – СЭМ-снимки ценосфер узкой фракции
 НМ-М-5А-0,16+0,125

Преобладающий морфологический тип ценосфер во фракциях серии R со средним диаметром глобул от 58 до 69 мкм – сферы кольцевого строения с пористой оболочкой в количестве 69-74% (таблица 3.4, рисунок 3.8). При переходе к крупным фракциям с d_{cp} от 142 до 226 мкм наблюдается появление и постепенный рост содержания частиц сетчатого строения – от 22 до 57% (таблица 3.4, рисунок 3.9).

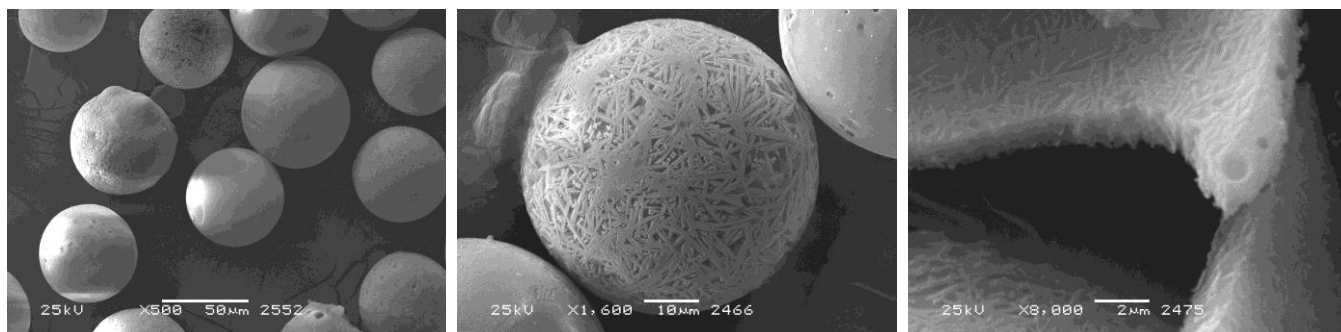
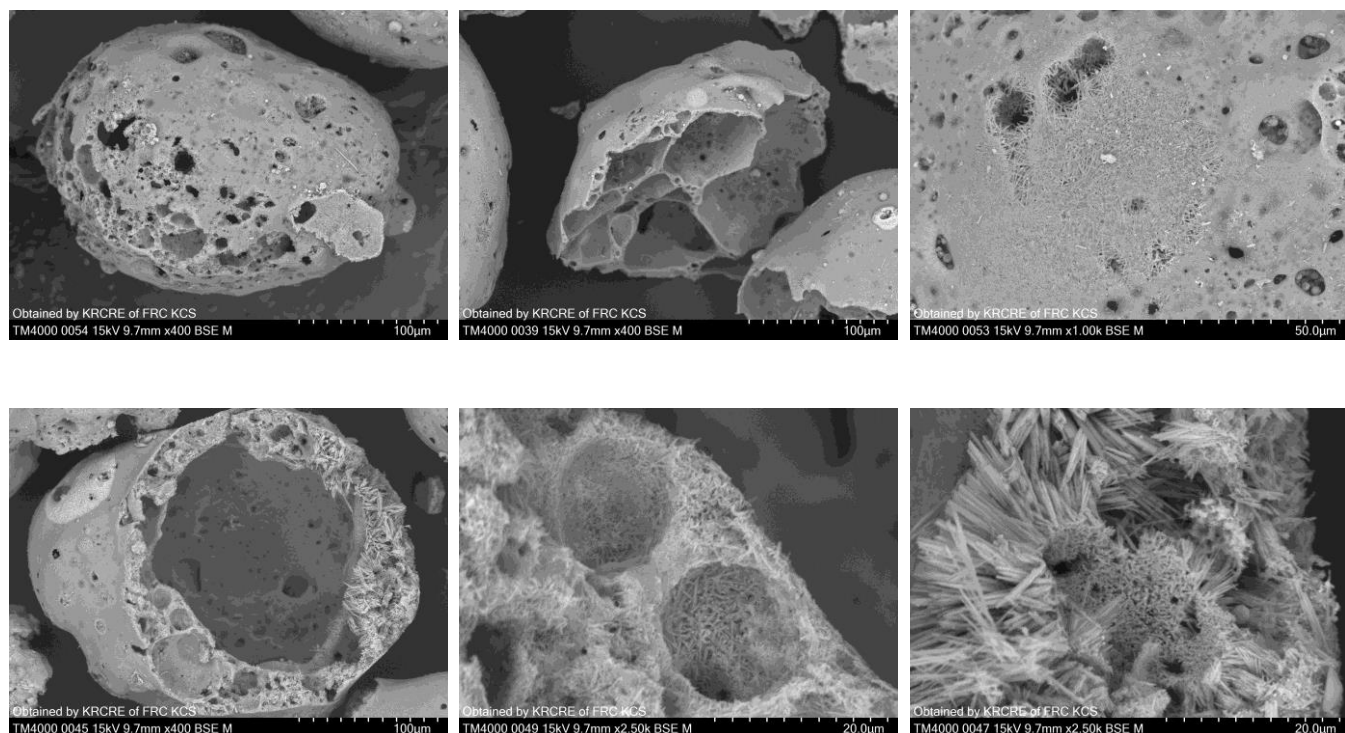


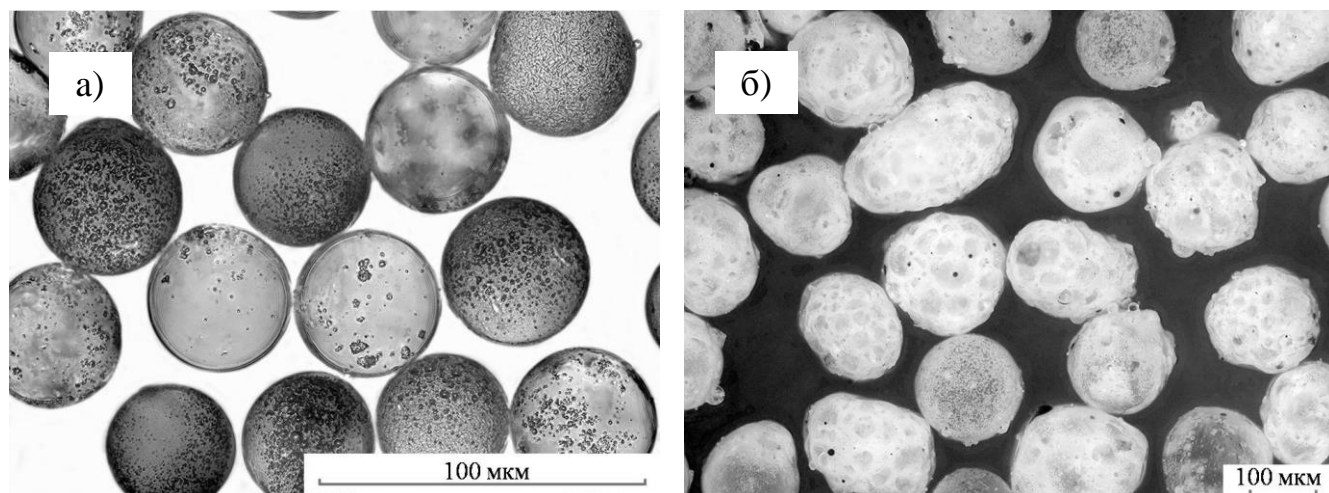
Рисунок 3.8 – СЭМ-снимки ценосфер узкой фракции
 НМ-Р-5А-0,063+0,05

На рисунке 3.10 приведены оптические снимки ценосфер узкой фракции НМ-Р-5А-0,063+0,05 (проходящий свет) и узкой фракции НМ-Р-5А -0,25+0,2 (отраженный свет), а также электронные микрофотографии полированных срезов для глобул этих фракций, наглядно демонстрирующие, с одной стороны морфологическую однородность выделенных фракций, предназначенных для

получения стеклокристаллических мембранных материалов, а с другой – их отличительные особенности.



**Рисунок 3.9 – СЭМ-снимки ценосфер узкой фракции
HM-R-5A $-0,25+0,2$**



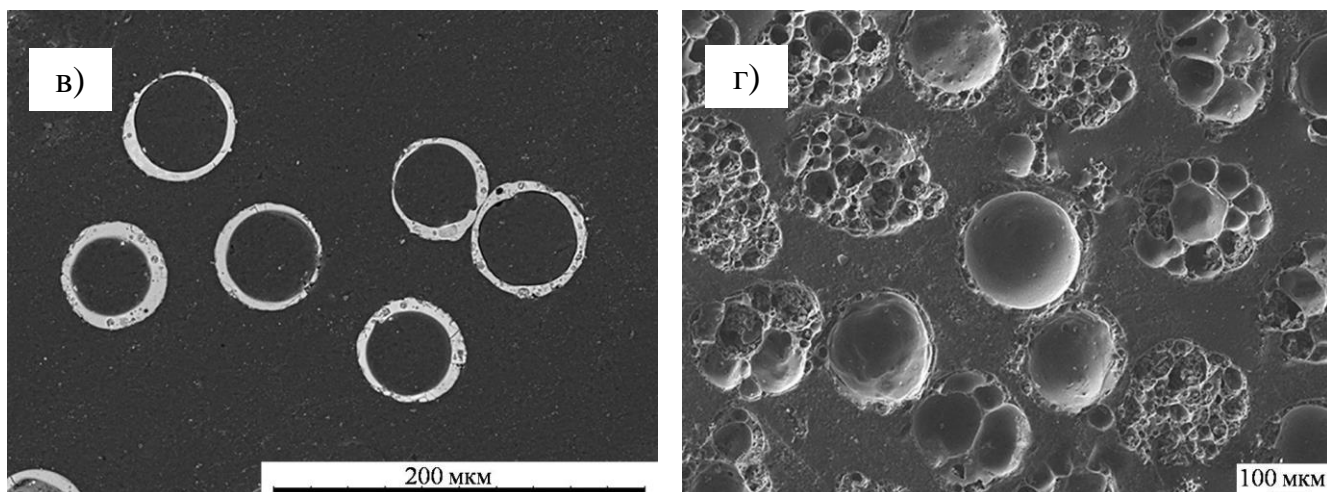


Рисунок 3.10 – Оптические снимки (а – проходящий свет, б – отраженный свет) и СЭМ-снимки полированных срезов (в, г) ценосфер узких фракции НМ-R-5А-0,063+0,05 (а, в) и НМR -0,25+0,2 (б, г)

Детальное СЭМ исследование показало, что оболочка ценосфер имеют сложное строение, включающее стеклокристаллическую матрицу и поверхностную наноразмерную пленку (рисунок 3.11) толщиной 30-50 нм, которая локализована на внешней и внутренней поверхностях глобул [150].

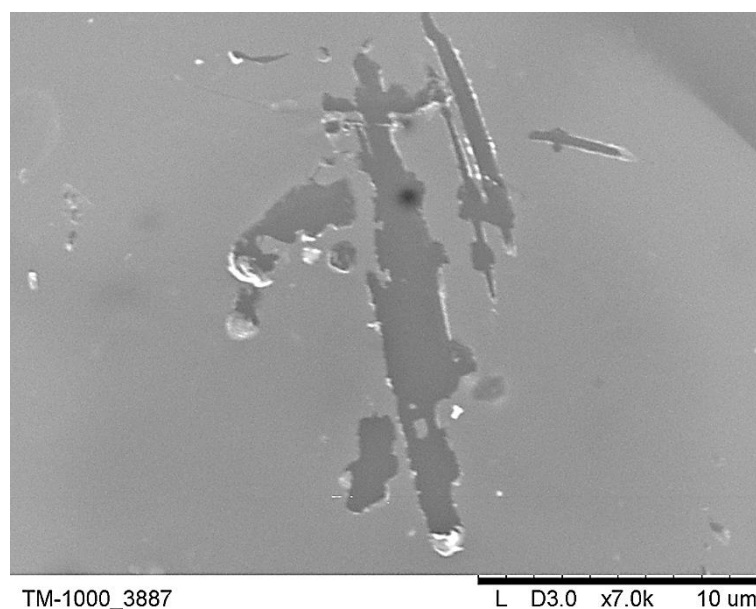


Рисунок 3.11 – СЭМ-снимок поверхности ценосферы с намеренно поврежденной наноразмерной пленкой

СЭМ-исследование индивидуальных глобул показало, что характерными являются три типа ценосфер: сферы, в которых кристаллы не проявляются (рисунок 3.4, 3.5); глобулы с планарно-локализованными на внешней и внутренней поверхности игольчатыми кристаллами муллита (рисунок 3.6, 3.7); ценосферы, для которых наряду с планарными кристаллами наблюдается кристаллизация всей оболочки (рисунок 3.8, рисунок 3.9).

Сферы без кристаллов чаще встречаются во фракциях с максимальным содержанием стеклофазы 92-93 мас. % и кварца – 3-7 мас. % и минимальной концентрацией муллита 1-4 мас. %. Так, для ценосфер фракций Н-0,08 –0,063+0,05 vg и НМ-Н-1А-0,16+0,125, содержащих 25,9 и 21,3 мас. % Al_2O_3 , 3,7 и 1,5 мас. % муллита, соответственно, кристаллы не обнаружены (рисунок 3.4, рисунок 3.5).

По мере увеличения содержания Al_2O_3 в узких фракциях ценосфер серии М с 23,7 до 32,1 мас. % игольчатые кристаллы муллита начинают проявляться под поверхностной пленкой (рисунок 3.6, 3.7). Так, например, для ценосфер фракции НМ-М-1А-0,063+0,05 vg с содержанием Al_2O_3 32,1 мас. % и фазы муллита 8,9 мас. % игольчатые кристаллы планарно-локализованы на внешней и внутренней поверхности оболочки (рисунок 3.6).

Для фракций ценосфер серии R, характеризующихся максимальным содержанием Al_2O_3 и фазы муллита среди исследуемых фракций – 34,7-38,4 и 30-42 мас. % соответственно, наблюдается кристаллизация всей оболочки (рисунок 3.8, 3.9). Особенно четко кристаллиты муллита проявляются после обработки ценосфер фторсодержащими реагентами в результате удаления наноразмерной поверхностной пленки (рисунок 3.12, 3.13).

Таким образом, анализ СЭМ-снимков глобул кольцевого строения со сплошной и пористой оболочкой и глобул сетчатого строения показал, что с увеличением содержания Al_2O_3 наблюдается постепенный переход от практически стеклянной к стеклокристаллической оболочке.

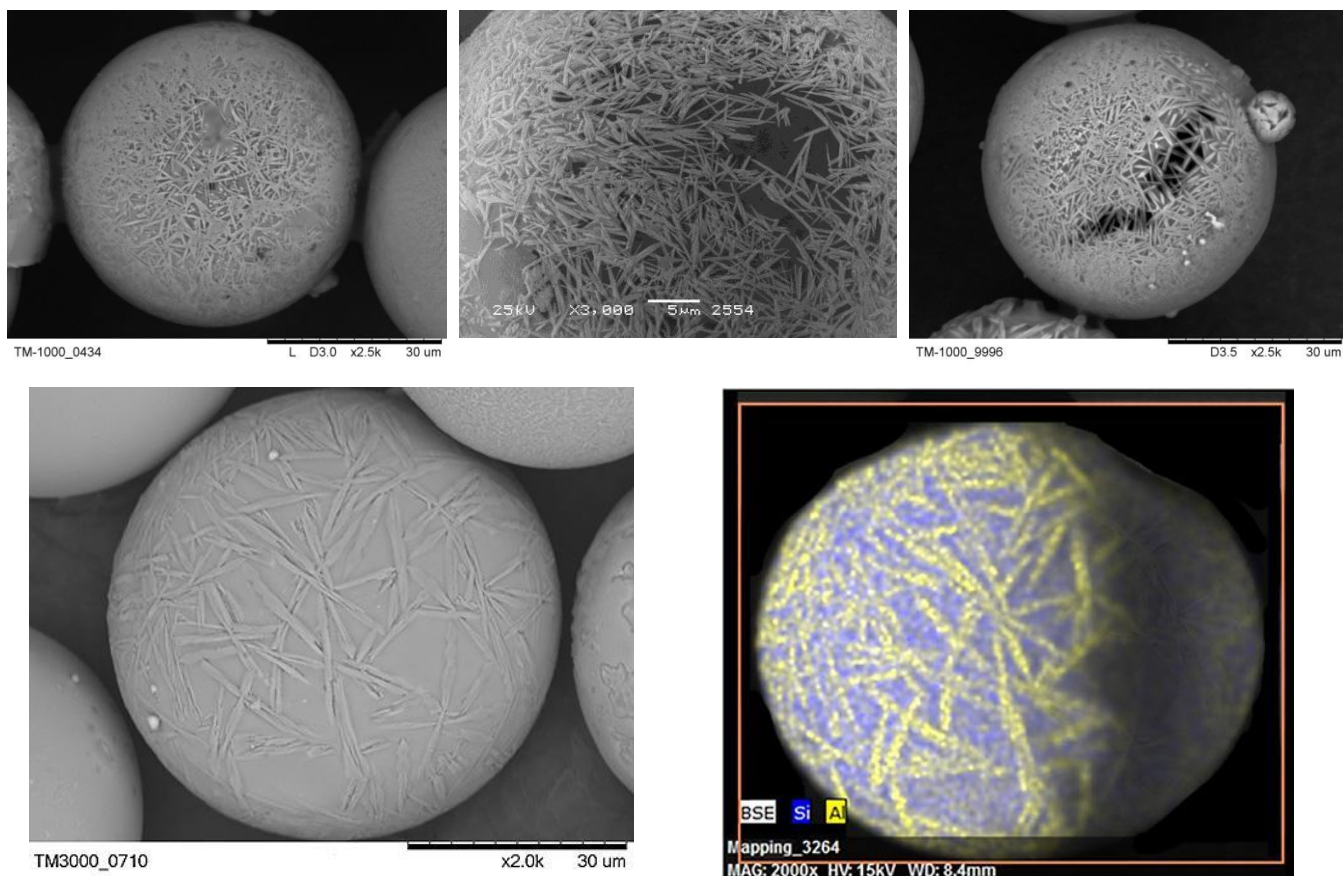


Рисунок 3.12 – СЭМ-снимки ценосфер узкой фракции
 НМ-R-5A $-0,063+0,05$ после удаления поверхностной пленки
 кислотным травлением HF

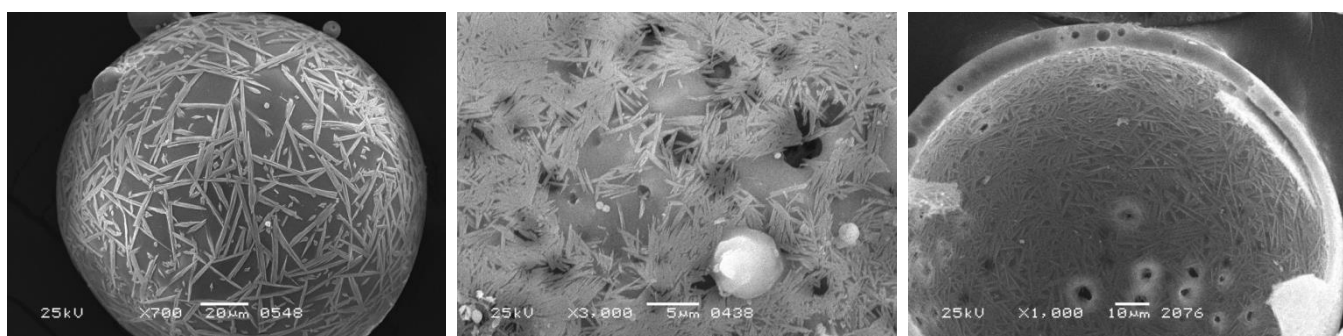


Рисунок 3.13 – СЭМ-снимки ценосфер узкой фракции
 НМ-M-1A $-0,16+0,125$

Микрокристаллический муллит покрывает не только поверхность микросфер, но и пронизывает весь объем оболочки, игольчатые кристаллы образуют своеобразный кристаллический каркас, придающий глобуле дополнительные прочностные характеристики по типу ситалловых структур. Это обеспечивает

ценосферам структурную устойчивость и способность выдерживать высокое давление, что особенно важно при создании на их основе микросферических мембран [181].

3.1.3 СЭМ-ЭДС исследование составов стеклокристаллической оболочки индивидуальных ценосфер

СЭМ-ЭДС-исследования химического состава стеклокристаллической оболочки индивидуальных ценосфер были проведены для фракций, захватывающих весь диапазон составов энергетических зол от сжигания разных типов углей [150] по содержанию основных макрокомпонентов SiO_2 и Al_2O_3 – от 56 до 68 и от 21 до 38 мас. % соответственно (таблица 3.1). Абсолютным преимуществом выбранных фракций является преобладающее количество глобул определенного морфологического типа (таблица 3.4). Это фракция НМ-Н-1А $-0,16+0,125$, которая содержит 95% глобул кольцевого строения с пористой оболочкой, НМ-М-5А $-0,063+0,05$ – 74% глобул кольцевого строения со сплошной оболочкой, НМ-Р-5А $-0,25+0,2$ – 57% ценосфер сетчатого строения. Исследование включало определение брутто-состава полированных срезов оболочки индивидуальных глобул различного строения и составов локальных участков, расположенных на пересечении диаметров под углом 45° друг от друга. Диаметр локальных участков соответствовал толщине оболочки, однородность распределения элементов определяли элементным картированием.

Установлено, что диапазон изменения концентраций Al_2O_3 брутто-составов индивидуальных ценосфер фракции НМ-Н-1А $-0,16+0,125$ составляет 20,2-27,5 мас. %. С ростом толщины оболочки этих глобул количество и размер пор увеличиваются. Брутто-составы индивидуальных ценосфер фракции НМ-М-5А $-0,063+0,05$ характеризуется более широким диапазоном изменения содержания Al_2O_3 – 21,8-41,9 мас.%. Оболочка этих глобул тонкая и монолитная, лишь иногда содержит мелкие единичные поры. Карты распределения Si и Al наглядно

показывают, что для обоих типов глобул оболочка неоднородна по составу, имеет фрагментарное строение (рисунок 3.14), которое в большей степени характерно для ценосфер с толстой пористой оболочкой фракции НМ-Н-1А -0,16+0,125 (рисунок 3.14 а, б).

Количественный анализ составов локальных участков оболочки индивидуальных ценосфер НМ-Н-1А -0,16+0,125 показал, что их алюмосиликатные макрокомпоненты связаны зависимостями $[\text{SiO}_2] = f[\text{Al}_2\text{O}_3]$, которые описываются линейными уравнениями регрессии с высокими значениями коэффициентов корреляции (рисунок 3.15 а). Для локальных участков ценосфер с пористой оболочкой в диапазоне изменения концентраций Al_2O_3 12-29 мас. % эта зависимость имеет вид $[\text{SiO}_2] = 92,39 - 1,13 \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$, $r = -0,88$ (рисунок 3.15 а). Основная плотность составов локальных участков расположена в области алюмосиликатных составов Na, K-полевых шпатов: альбита $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_8)$ и ортоклаза $\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_8)$, другая – в области дегидроксилированного глинистого минерала монтмориллонита $\text{Na}_{0,33}(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Алюмосиликатные составы полевых шпатов и дегидроксилированных глинистых минералов рассчитаны по их стехиометрическим формулам согласно литературным данным [182].

Для ценосфер со сплошной оболочкой узкой фракции НМ-М-5А -0,063+0,05 алюмосиликатный состав локальных участков удовлетворяет двум отдельным зависимостям. Одна из них находится в диапазоне содержаний Al_2O_3 15-30 мас. % и описывается линейным уравнением регрессии $[\text{SiO}_2] = 95,61 - 1,13 \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$, $r = -0,93$ (рисунок 3.15 б). Эта зависимость параллельна аналогичной зависимости $[\text{SiO}_2] = f[\text{Al}_2\text{O}_3]$ для составов ценосфер с пористой оболочкой (рисунок 3.15 а) и характеризуется двумя областями плотности составов, расположенных в области монтмориллонита и альбита. Другая зависимость для локальных участков ценосфер со сплошной оболочкой находится в диапазоне Al_2O_3 30-45 мас. % и описывается линейным уравнением регрессии $[\text{SiO}_2] = 87,46 - 0,87 \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$, $r = -0,89$ (рисунок 3.15 б).

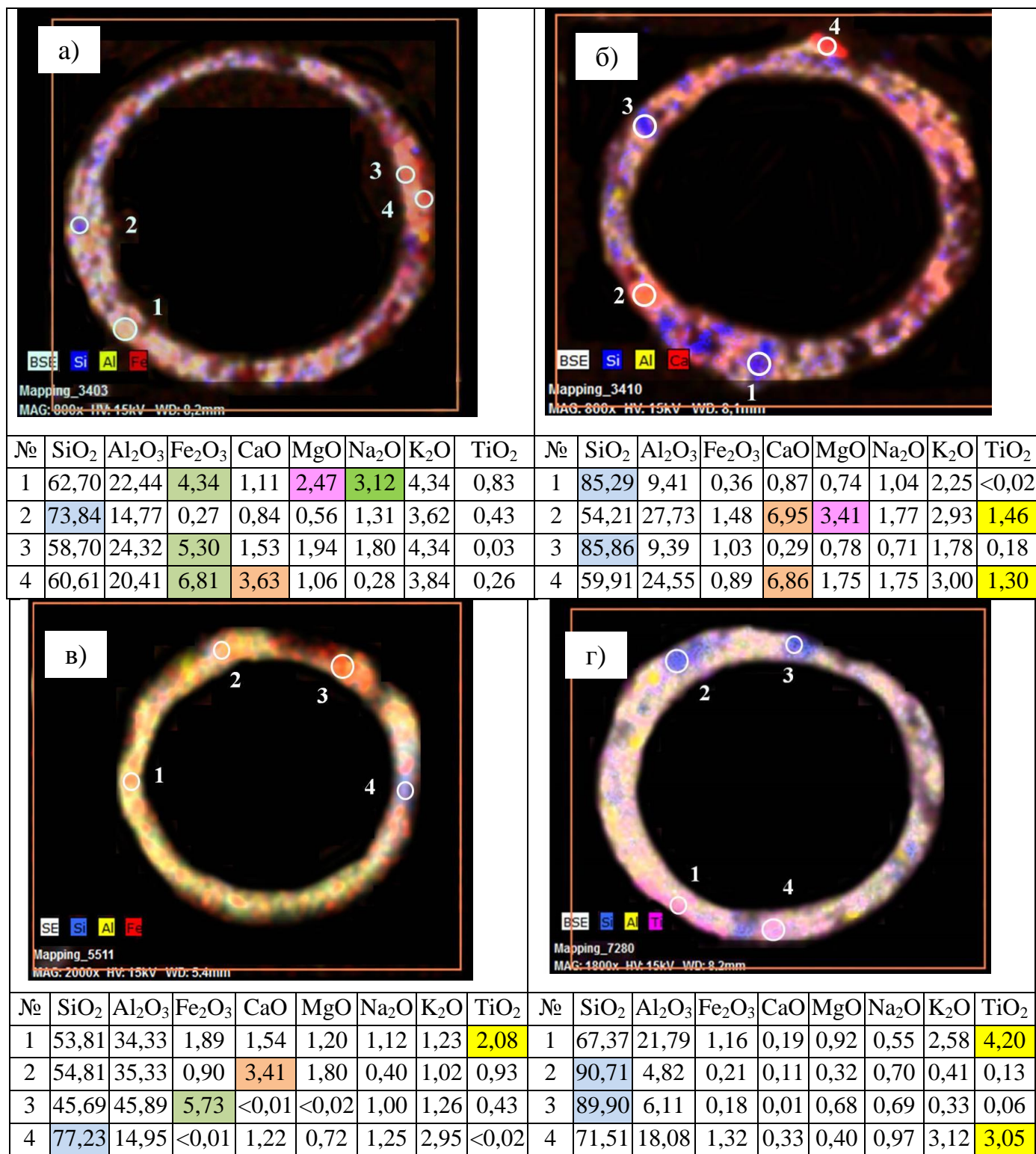
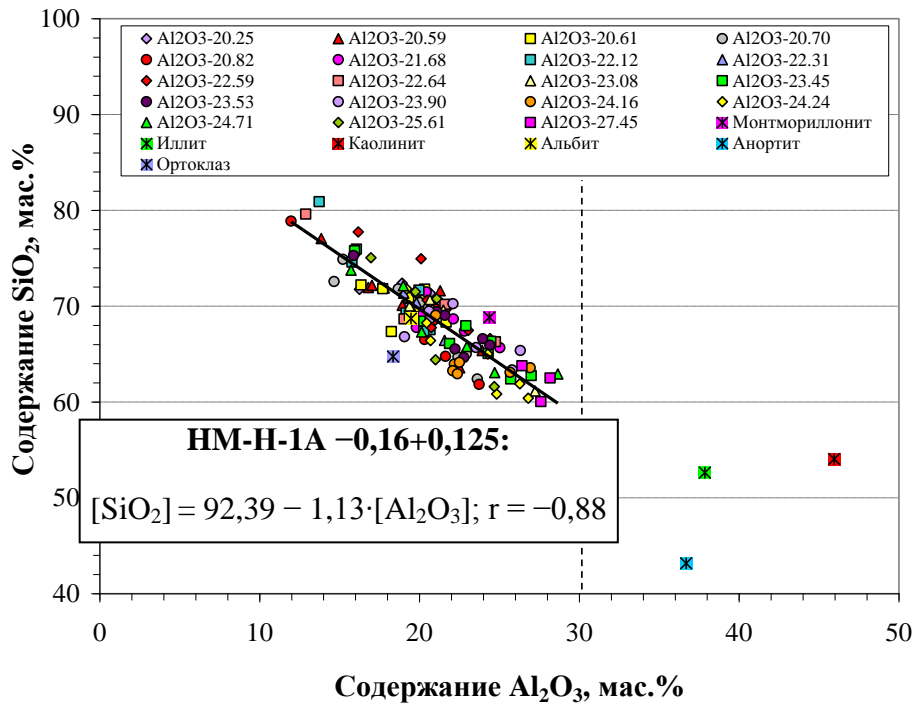


Рисунок 3.14 – СЭМ-снимки и карты распределения отдельных элементов в полированных срезах оболочки индивидуальных глобул различного строения с указанием гетерогенных участков и их составов: пористая оболочка ценосфер узкой фракции НМ-Н-1А $-0,16+0,125$ (а, б) и сплошная оболочка ценосфер узкой фракции НМ-М-5А $-0,063+0,05$ (в, г).

а)



б)

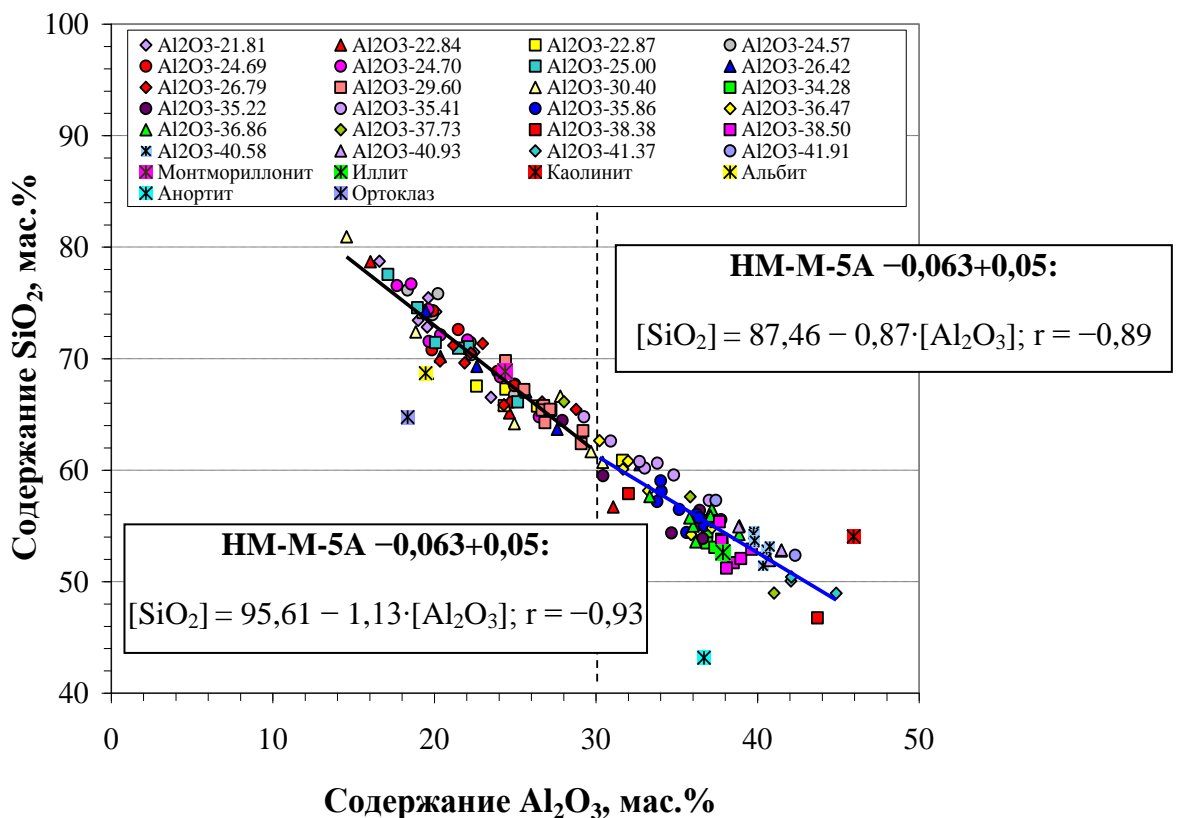


Рисунок 3.15 – Зависимости содержаний SiO_2 от Al_2O_3 для локальных участков полированных срезов оболочки индивидуальных глобул узких фракций ценосфер HM-H-1A $-0,16+0,125$ (а) и HM-M-5A $-0,063+0,05$ (б)

Тренду второй зависимости удовлетворяет безводный стехиометрический состав гидрослюдистого минерала угля – К-иллита – $K_{1,5}Al_4(Si_{6,5}Al_{1,5})O_{20}(OH)_4$ [182].

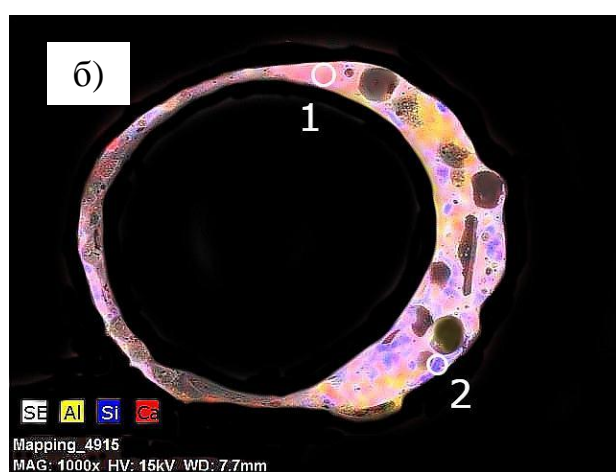
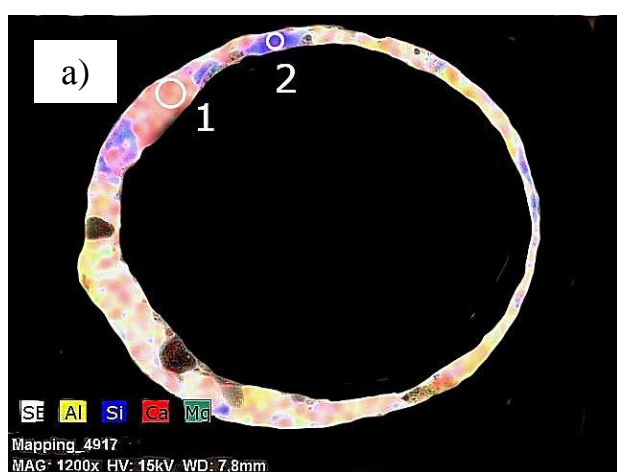
Помимо неоднородного распределения в оболочке ценосфер Si и Al для обоих морфологических типов глобул кольцевого строения фракций НМ-Н-1А –0,16+0,125 и НМ-М-5А –0,63+0,05 характерны области, содержащие гетерогенные включения Ca, Mg, Ti, Fe, (рисунок 3.14), образованные с участием примесных минералов исходного угля: кальцита, доломита, гипса, магнезита, рутила, пирита [178].

Диапазон изменения концентраций Al_2O_3 для брутто-составов индивидуальных ценосфер фракции НМ-Р-5А –0,25+0,2 составляет 34,3-50,9 мас. %. СЭМ-снимки глобул, карты распределения Si, Al и некоторых примесных элементов в полированном срезе оболочки представлены на рисунке 3.16 в порядке возрастания концентрации Al_2O_3 в брутто-составе частиц. Анализ СЭМ-снимков позволил установить, что с увеличением концентрации Al_2O_3 наблюдается монотонное изменение строения оболочки ценосфер (рисунок 3.16).

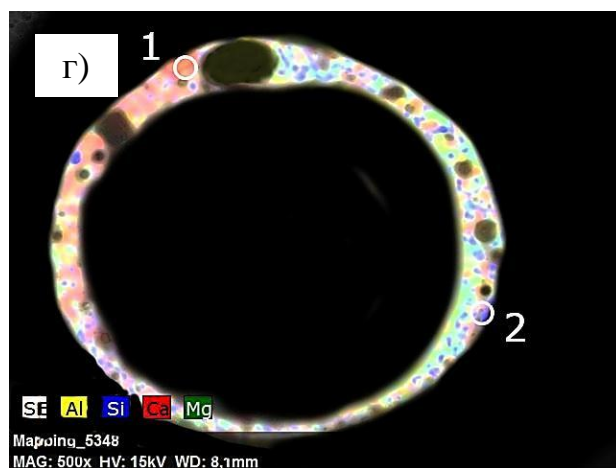
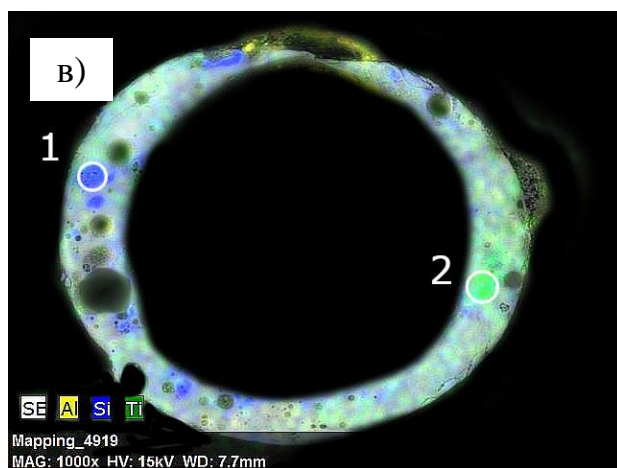
Так, в интервале концентраций Al_2O_3 34-43 мас. % глобулы имеют оболочку типичного кольцевого строения, толщина и пористость которой постепенно увеличивается в указанном диапазоне (рисунок 3.16 а-г). С дальнейшим ростом содержания Al_2O_3 до 46 мас. % появляются сферы переходного строения с двумя крупными полостями (рисунок 3.16 д), затем количество полостей возрастает, и при концентрации 47-51 мас. % глобулы приобретают характерное сетчатое строение (рисунок 3.16 е, ж, з) [183, 184].

Суммарное содержание оксидов SiO_2 и Al_2O_3 в полном срезе оболочки ценосфер кольцевого строения меньше, чем для сетчатых глобул – 90-94 и 93-98 мас.% соответственно. При этом в кольцевой оболочке наблюдается повышенное содержание FeO, достигающее 5,2 мас. %, CaO – до 1,4 мас. %, MgO – до 2,0 мас. % по сравнению с ценосферами сетчатого строения, для которых концентрации этих компонентов не превышают значений 1,5; 0,7 и 0,4 мас. % соответственно. В отдельных глобулах сетчатого строения обнаружено повышенное содержание TiO_2 – до 4 мас. %.

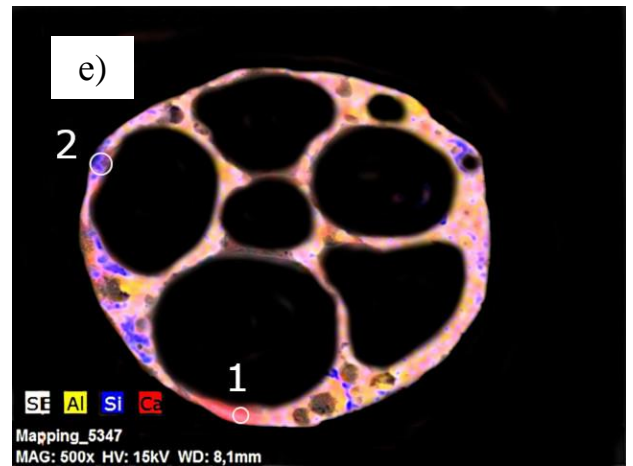
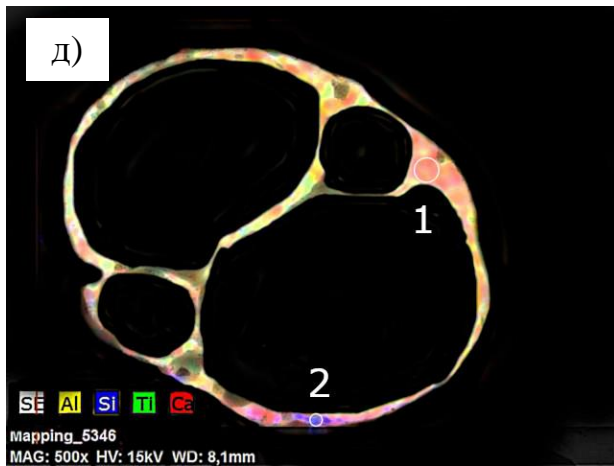
Карты распределения элементов (рисунок 3.16) наглядно показывают, что для всех глобул характерна неоднородная по составу оболочка фрагментарного строения. Дополнительный анализ позволил выявить гетерогенные участки оболочки с повышенным содержанием как основных макрокомпонентов Si и Al, так и примесных включений Ca, Mg, Ti. Так, для некоторых из них содержание SiO₂ достигает 92 мас. % (рисунок 3.16 а), Al₂O₃ – до 60 мас. % (рисунок 3.16 з), CaO – до 9 мас. % (рисунок 3.16 г), MgO – до 5 мас. % (рисунок 3.16 г), TiO₂ – до 6 мас. % (рисунок 3.16 в).



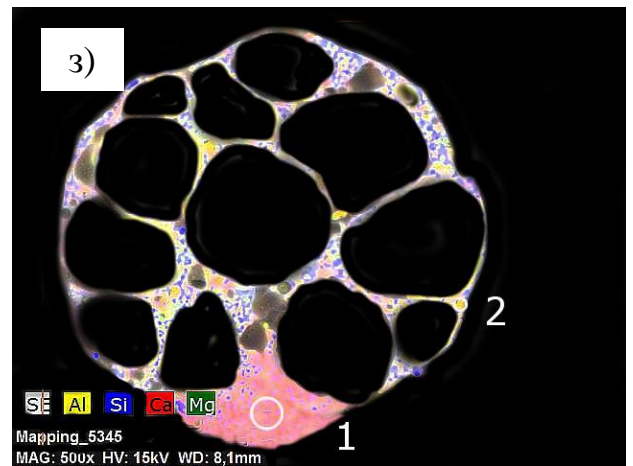
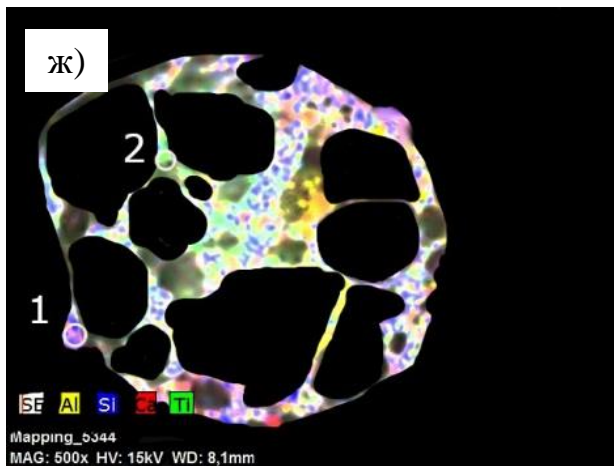
№	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	№	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
1	60,72	29,03	1,95	4,37	2,65	0,18	0,19	0,91	1	58,14	33,76	2,23	2,56	1,05	0,84	0,64	0,71
2	91,75	6,04	0,58	0,45	<0,02	0,43	0,22	0,54	2	77,25	20,02	<0,01	0,04	<0,02	0,63	0,98	0,71



№	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	№	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
1	78,18	17,13	0,55	0,89	0,41	0,29	0,45	2,11	1	49,18	32,58	2,84	9,38	4,70	0,35	0,64	<0,02
2	53,81	37,53	0,88	0,86	0,64	0,28	0,27	5,73	2	62,58	30,25	1,72	1,14	1,69	0,33	1,99	0,29



№	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	№	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
1	48,12	43,77	0,32	2,36	0,49	<0,01	<0,01	4,93	1	50,03	39,65	1,93	5,30	<0,02	0,60	0,50	0,92
2	75,10	21,70	1,21	0,93	0,36	0,36	0,21	0,09	2	70,15	26,96	0,11	1,39	<0,02	0,00	0,87	0,41



№	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	№	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
1	59,10	31,73	1,48	2,52	0,79	0,73	0,93	1,93	1	51,38	36,19	2,61	5,98	2,34	0,34	0,26	0,89
2	45,85	46,88	<0,01	0,24	<0,02	0,00	0,46	6,57	2	37,03	60,33	0,44	0,45	0,14	0,22	0,27	0,56

Рисунок 3.16 – СЭМ-снимки и карты распределения отдельных элементов в полированных срезах оболочки индивидуальных глобул различного строения узкой фракции ценосфер НМ-R-5А–0,25+0,2 с указанием гетерогенных участков и их составов

Количественный анализ составов локальных участков оболочки фракции ценосфер НМ-R-5А–0,25+0,2 (без включения дополнительных анализов гетерогенных участков) показал, что характерный диапазон содержаний Al₂O₃ для ценосфер кольцевого и сетчатого строения составляет 26-44 и 43-60 мас. %

соответственно и включает брутто-составы глобул каждого типа в отдельности. В зависимости от содержания SiO_2 и Al_2O_3 составы локальных участков оболочки различного строения могут быть отнесены к отдельным группам, в которых содержание $[\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3] > 95$ мас. % (1); $[\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3] = 90-95$ мас. % (2); $[\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3] < 90$ мас. % (3). Так, оболочка глобул кольцевого строения включает единичные области, принадлежащие по составу к группе (1) с минимальным содержанием примесных компонентов; основная доля участков характеризуется повышенным содержанием Fe, Ca, Mg и Ti, составляя группу (2). В отдельных областях кольцевой оболочки, относящихся к группе (3), наблюдается увеличение содержания Fe, Mg, K по сравнению с составами участков предыдущих групп.

Более половины локальных участков оболочки глобул сетчатого строения характеризуются минимальным содержанием примесей и относится к группе (1); в остальных областях наблюдается рост содержания Fe, Ti и K, определяя их принадлежность к группе (2). Единичные участки с повышенным содержанием примесных включений, удовлетворяющие критерию составов группы (3), в глобулах сетчатого строения были обнаружены лишь при дополнительном анализе гетерогенных областей (рисунок 3.16 е, з).

Алюмосиликатные составы локальных участков оболочки узкой фракции ценосфер НМ-R-5А-0,25+0,2, отличающихся строением и отнесенные в зависимости от содержания SiO_2 и Al_2O_3 к различным группам, описываются отдельными функциональными зависимостями $[\text{SiO}_2] = f[\text{Al}_2\text{O}_3]$ с высокими значениями коэффициентов корреляции (рисунок 3.17):

- **Группа (1):**

ценосферы кольцевого строения $[\text{SiO}_2] = 95,56 - 1,00 \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3], r = -1,00$ (3.1)

ценосферы сетчатого строения $[\text{SiO}_2] = 89,43 - 0,85 \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3], r = -0,96$ (3.2)

- **Группа (2):**

ценосферы кольцевого строения $[\text{SiO}_2] = 90,82 - 0,97 \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3], r = -0,94$ (3.3)

ценосферы сетчатого строения $[\text{SiO}_2] = 88,93 - 0,90 \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3], r = -0,96$ (3.4)

Уравнения линейной регрессии для составов локальных участков оболочки ценосфер кольцевого и сетчатого строения различных групп (уравнения 3.1 и 3.3, уравнения 3.2 и 3.4 соответственно) отличаются свободным членом при близких значениях углового коэффициента. Графически это отображается параллельным сдвигом прямых при переходе от одной группы составов к другой, локализуясь для глобул различного строения в характерном диапазоне содержаний основных макрокомпонентов (рисунок 3.17), что свидетельствует об изменении структурообразующих минеральных прекурсоров и дополнительном вкладе кварца.

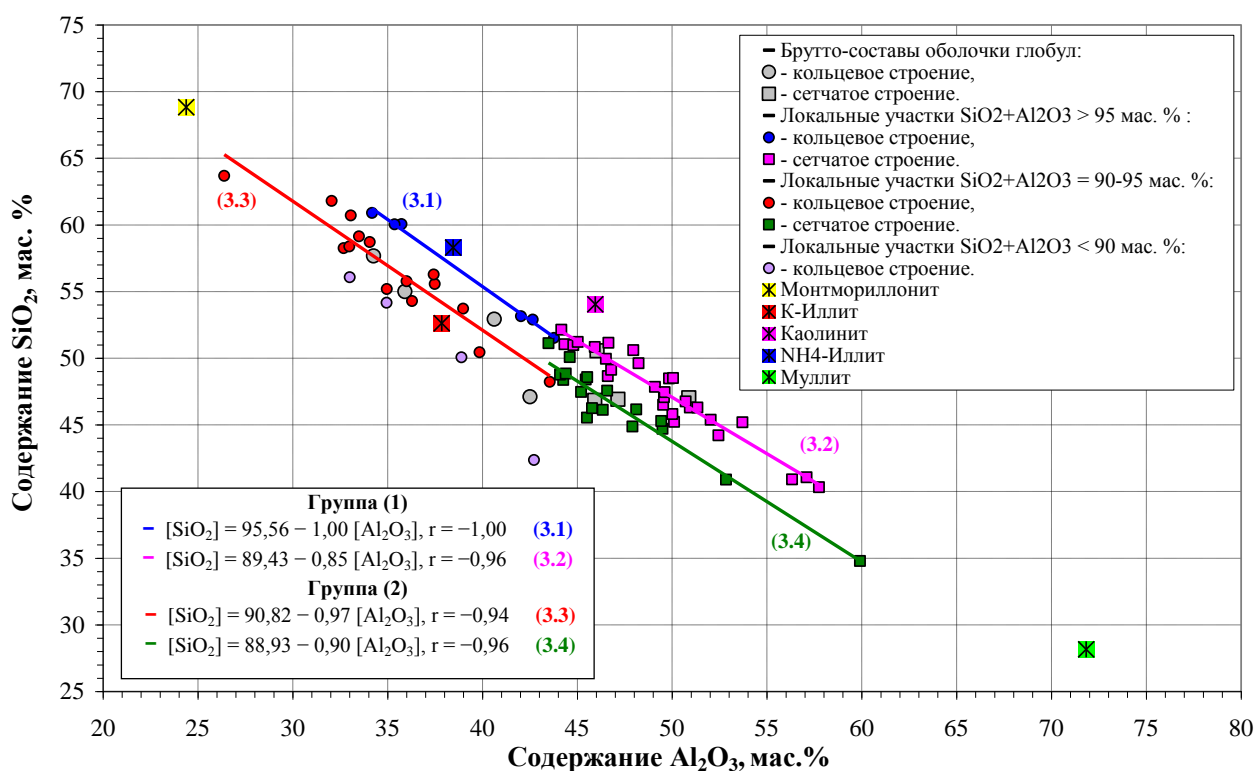


Рисунок 3.17 – Зависимости содержаний SiO_2 от Al_2O_3 для брутто-составов и локальных участков полированных срезов оболочки индивидуальных глобул кольцевого и сетчатого строения узкой фракции ценосфер HM-R-5A-0,25+0,2

Функциональным зависимостям $[\text{SiO}_2] = f[\text{Al}_2\text{O}_3]$ составов оболочки ценосфер HM-R-5A-0,25+0,2 различного строения удовлетворяют

алюмосиликатные составы дегидроксилированных глинистых минералов, продуктов их генезиса и термохимического превращения (рисунок 3.17):

- NH_4 -Иллит – $(\text{NH}_{4\ 0.67}, \text{K}_{0.11})(\text{Al}_{1.90}, \text{Fe}_{0.06}, \text{Mg}_{0.04})(\text{Al}_{0.68}, \text{Si}_{3.32})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ [185];
- Монтмориллонит – $\text{Na}_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$;
- К-Иллит – $\text{K}_{1.5}\text{Al}_4(\text{Si}_{6.5}\text{Al}_{1.5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$;
- Каолинит – $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$;
- Муллит – $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ [182].

Характерной особенностью глинистых минералов, благодаря их слоистой структуре, является способность к изоморфным замещениям и обмену межслоевых катионов, что приводит к разнообразию составов смешанно-слоистых фаз, включая многокомпонентные смеси, а также переходу одного минерала в другой [186]. В случае кольцевой оболочки тренды зависимостей (3.1) и (3.2) практически проходят через состав NH_4 -иллита и К-иллита соответственно, обеим зависимостям соответствует состав монтмориллонита. Для оболочки сетчатого строения в непосредственной близости от основной плотности составов находится состав каолинита, трендам (3.2) и (3.4) удовлетворяет состав муллита (рисунок 3.17).

Таким образом, выполненное СЭМ-ЭДС исследование составов стеклокристаллической оболочки ценосфер определенной морфологии показало [183, 184], что сплошная и пористая оболочка кольцевого строения, а также оболочка сетчатого строения характеризуется фрагментарной структурой, неоднородна по химическому составу и содержит участки с повышенным содержанием кремния, алюминия, железа, кальция, магния, титана. Структурообразующими минералами ценосфер с тонкой сплошной оболочкой являются изоморфные смеси глинистых минералов – монтмориллонит и иллит, а также Na-полевой шпат. За образование ценосфер с толстой пористой оболочкой отвечают полевые шпаты и монтмориллонит. Ценосфер с оболочкой сетчатого строения образованы с преимущественным участием каолинита.

Формирование фрагментарной оболочки ценосфер кольцевой структуры различной толщины и степени пористости произошло в результате коалесценции микрокапель расплава минеральных включений [187] в полости углеродной матрицы [188]. При минимальном количестве слоев микрокапель образуются ценосферы с тонкой сплошной оболочкой кольцевой структуры. Увеличение числа слоев приводит к образованию толстой оболочки, включающей поры разного размера. Формирование частиц сетчатого строения происходит [180] в процессе дегидроксилирования каолинита, когда, в результате высокоскоростного нагрева с последующим быстрым охлаждением, происходит интенсивное газовыделение и вспенивание пиропластического состояния.

3.1.4 Состав и плотность стеклофазы стеклокристаллической оболочки ценосфер

Уточненный расчет состава стеклофазы стеклокристаллической оболочки ценосфер был проведен по совокупности данных химического анализа и количественного рентгенофазового анализа. Необходимым являлось определение состава кристаллической фазы муллита. Это связано с тем, что муллит – алюмосиликат непостоянного состава с различным отношением Al/Si и, помимо стехиометрического муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, может быть представлен серией твердых растворов типа $\text{Al}_2[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}]\text{O}_{10-x}$, где $0,18 \leq x \leq 0,88$ [189]. Известно [189-191], что величины параметров решетки муллита зависят от соотношения Al/Si в его структуре: с ростом содержания Al_2O_3 в составе муллита значения параметров решетки a и c увеличиваются, значение параметра b – уменьшается. Для всего диапазона известных в литературе составов твердых растворов муллита содержание Al_2O_3 составляет 57-92 мол. % (69-95 мас. %), при этом параметры решетки муллита изменяются в следующих широких интервалах: $a = 7,5251(4) - 7,7616(5)$; $b = 7,6873(5) - 7,6969(8)$; $c = 2,8862(2) - 2,9201(2)$ Å [189, 191].

Наблюдается линейная зависимость между мольным содержанием Al_2O_3 в муллите m (мол. %) и параметром решетки a (Å) [190]:

$$m = 144,5 \cdot a - 1029,5. \quad (3.5)$$

Согласно этой зависимости из значения параметра решетки (a) может быть определен химический состав муллита.

Детальное исследование структурных характеристик фазы муллита для узких фракций ценосфер, включающее определение параметров решетки и размер кристаллитов, показало, что параметры решетки муллита (0) в сравнении с литературными данными [189-191] изменяются незначительно: $a = 7,5600(2)$ - $7,577(3)$; $b = 7,6884(5)$ - $7,699(4)$; $c = 2,8859(1)$ - $2,8888(1)$ Å (таблица 3.5). Содержания Al_2O_3 в муллите (0) для узких фракций ценосфер, рассчитанные по зависимости от параметра решетки (a) [190] составляют 63-65 мол. % (74-76 мас. %). Эти значения несколько превышают содержания Al_2O_3 в составе стехиометрического муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, содержащего 60 мол. % (72 мас. %) Al_2O_3 [191], смещаясь в область Al-rich муллита [190]. Содержание оксидов-модификаторов $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ в стеклофазе стеклокристаллической оболочки ценосфер составляет 15-29 мол. % (таблица 3.6). Размер кристаллитов фазы муллита (0) ~117-387 нм (таблица 3.5).

С целью очистки стеклофазы от ионов-модификаторов узкие фракции ценосфер подвергали дополнительной высокотемпературной обработке при температуре 1000 °C и 1100 °C в атмосфере кислорода. Как было отмечено в разделе 3.1.1, в результате термообработки в оболочке ценосфер были сформированы дополнительные кристаллические дефектные фазы, в том числе муллита (I) (таблица 3.3). Параметры решетки образованной фазы муллита (I) составляют: $a = 7,559(2)$ - $7,572(1)$; $b = 7,7131(9)$ - $7,728(4)$; $c = 2,8903(6)$ - $2,898(1)$ Å (таблица 3.7).

Таблица 3.5 – Параметры решетки кристаллической фазы муллита (0) узких фракций ценосфер

Наименование образца	Содержание муллита (0), мас, %	Размер кристаллитов, нм	Параметры ячейки			
			a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
Серия Н						
Н-0,08 -0,063+0,05 vg	3,7	196	7,564(2)	7,694(1)	2,8878(5)	168,07
НМ-Н-1А -0,16+0,125	1,5	–	7,567(5)	7,697(4)	2,887(1)	168,17
НМ-Н-1А -0,16+0,125 аеро (0,298)	1,3	–	7,573(3)	7,699(4)	2,887(1)	168,35
Серия М						
НМ-М-1А -0,063+0,05 vg	8,9	173	7,5674(6)	7,6913(6)	2,8872(2)	167,98
НМ-М-5А -0,063+0,05	8,4	143	7,5671(3)	7,6911(3)	2,8873(1)	167,80
НМ-М-5А -0,063+0,05 аеро (0,321)	11,7	–	7,5626(6)	7,6884(5)	2,8859(1)	167,80
НМ-М-5А -0,1+0,08 аеро (0,260)	13,7	156	7,5660(4)	7,6915(4)	2,8873(1)	168,03
НМ-М-5А -0,1+0,08 аеро (0,303)	11,0	162	7,5664(6)	7,6917(5)	2,8875(1)	167,33
НМ-М-5А -0,16+0,125	7,0	165	7,577(3)	7,6909(4)	2,8880(1)	168,08
НМ-М-1А -0,16+0,125 аеро (0,306)	8,2	227	7,5677(7)	7,6913(6)	2,8876(2)	168,08
НМ-М-5А -0,2+0,16	5,3	332	7,5679(9)	7,690(1)	2,8876(2)	168,06
НМ-М-5А -0,25+0,2	4,5	387	7,567(1)	7,6921(8)	2,8877(2)	168,09
Серия R						
НМ-R-5А -0,063+0,05	30,1	122	7,5611(2)	7,6913(2)	2,8885(1)	167,98
НМ-R-5А -0,16+0,125	35,0	134	7,5615(2)	7,6915(2)	2,8888(1)	168,01
НМ-R-5А -0,2+0,16	36,1	126	7,5605(2)	7,6916(2)	2,8885(1)	167,97
НМ-R-5А -0,25+0,2	36,7	142	7,5600(2)	7,6919(2)	2,8884(1)	167,96
НМ-R-5А vg -0,063+0,05	29,8	131	7,5617(3)	7,6914(2)	2,8884(1)	167,99
НМ-R-5А vg -0,071+0,063	38,9	124	7,5615(2)	7,6917(2)	2,8887(1)	168,01
НМ-R-5А vg -0,16+0,125	39,6	117	7,5621(2)	7,6912(2)	2,8888(1)	168,02
НМ-R-5А vg -0,2+0,16	36,1	135	7,5610(2)	7,6914(2)	2,8888(1)	168,00
НМ-R-5А vg -0,25+0,2	41,3	137	7,5607(3)	7,6919(2)	2,8886(1)	167,99

Диапазон значений параметров решетки муллита (I) соответствует уровню для железосодержащих муллитов, доля Fe₂O₃ в которых может достигать 12 мас. % [191-194]. Так, по данным [194] для муллита, содержащего 10,3 мас. % Fe₂O₃, параметры решетки составили: a = 7,5740(1); b = 7,726(1); c = 2,9004(5) Å.

Таблица 3.6 – Состав стеклофазы стеклокристаллической оболочки узких фракций ценосфер, мол. %

Наименование образца	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Серия Н								
H-0,08 -0,063+0,05 vg	71,07	16,99	1,59	1,73	4,32	1,42	2,83	0,05
HM-H-1A -0,16+0,125	75,18	14,74	1,61	1,39	3,19	1,17	2,68	0,05
HM-H-1A -0,16+0,125 aero (0,298)	72,29	15,73	1,66	2,01	4,06	1,18	2,81	0,05
Серия М								
HM-M-1A -0,063+0,05 vg	73,59	19,75	1,14	1,11	1,41	0,82	2,13	0,04
HM-M-5A -0,063+0,05	72,12	20,00	1,39	1,24	2,28	0,92	2,01	0,04
HM-M-5A -0,063+0,05 aero (0,321)	75,00	17,08	1,08	1,75	2,49	0,66	1,93	0
HM-M-5A -0,1+0,08 aero (0,260)	75,10	16,33	0,97	1,79	3,28	0,52	1,93	0,03
HM-M-5A -0,1+0,08 aero (0,303)	75,30	15,90	1,05	1,90	3,33	0,51	1,93	0,04
HM-M-5A -0,16+0,125	77,99	13,45	0,95	2,33	2,68	0,52	2,06	0
HM-M-1A -0,16+0,125 aero (0,306)	77,77	14,45	1,65	0,94	2,59	0,51	1,95	0
Серия R								
HM-R-5A -0,063+0,05	79,07	13,51	0,48	2,37	2,95	0,98	0,58	0,05
HM-R-5A -0,063+0,05 vg	82,35	11,61	0,61	1,64	2,66	0,48	0,52	0,07
HM-R-5A -0,071+0,063 vg	84,98	7,94	0,85	1,98	2,40	0,99	0,79	0,06
HM-R-5A -0,16+0,125	81,71	11,51	0,86	1,70	3,04	0,67	0,46	0,04
HM-R-5A -0,2+0,16	82,99	8,71	1,27	2,83	3,09	0,59	0,47	0,05
HM-R-5A -0,25+0,2	80,36	11,37	1,12	2,99	3,13	0,50	0,44	0,04
HM-R-5A vg -0,16+0,125	83,18	9,00	0,79	2,28	3,45	0,64	0,53	0,06
HM-R-5A vg -0,2+0,16	81,93	10,19	0,94	2,46	3,17	0,66	0,47	0,07
HM-R-5A vg -0,25+0,2	83,78	8,38	0,71	2,33	3,39	0,64	0,59	0,07
После термообработки								
HM-M-5A -0,063+0,05 1000 °C	82,54	9,16	0	1,71	3,15	0,94	2,50	0
HM-M-5A -0,16+0,125 1000 °C	85,73	5,05	0	3,01	3,16	0,61	2,43	0
HM-M-5A -0,1+0,08 aero (0,260) 1000 °C	82,88	7,45	0	2,65	3,96	0,63	2,33	0,04
HM-R-5A -0,063+0,05 1100 °C	90,14	0	0	1,68	5,53	1,25	1,10	0,16
HM-R-5A -0,16+0,125 1100 °C	85,01	9,18	0	0	3,76	1,20	0,86	0
HM-R-5A -0,2+0,16 1100 °C	86,03	2,06	0	4,91	5,15	0,99	0,79	0,08
HM-R-5A -0,25+0,2 1100 °C	91,45	1,12	0	2,15	3,45	1,00	0,83	0
HM-R-5A vg -0,063+0,05 1100 °C	87,80	3,60	0	2,43	4,32	0,77	0,84	0,11
HM-R-5A vg -0,2+0,16 1100 °C	87,32	2,30	0	1,92	5,98	1,25	0,89	0,14
HM-R-5A vg -0,25+0,2 1100 °C	89,41	4,53	0	1,79	2,16	1,26	0,85	0

Таблица 3.7 – Параметры решетки кристаллической фазы муллита (0) и муллита (I) для узких фракций ценосфер после высокотемпературной обработки

Наименование образца	Содержание муллита (0), мас, %	Параметры ячейки				Содержание муллита (I), мас, %	Размер кристаллитов, нм	Параметры ячейки			
		a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³			a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
Серия М											
HM-M-5A -0,063+0,05 1000 °C	9,5	7,5655(3)	7,6894(2)	2,8871(1)	167,95	20,9	24	7,572(1)	7,7131(9)	2,8929(2)	168,96
HM-M-5A -0,16+0,125 1000 °C	7,2	7,5665(6)	7,6886(7)	2,8878(2)	168,00	16,5	26	7,567(1)	7,716(1)	2,8943(5)	168,99
Серия R											
HM-R-5A -0,063+0,05 1100 °C	37,2	7,5599(3)	7,6912(4)	2,8879(1)	167,92	13,0	27	7,559(2)	7,719(3)	2,8903(6)	168,64
HM-R-5A -0,16+0,125 1100 °C	39,2	7,5597(5)	7,6915(4)	2,8875(1)	167,89	5,0	н.о.	7,566(2)	7,719(2)	2,8978(8)	169,24
HM-R-5A -0,2+0,16 1100 °C	38,9	7,5595(8)	7,6907(2)	2,8875(1)	167,87	9,4	н.о.	7,566(1)	7,717(3)	2,8944(4)	168,99
HM-R-5A -0,25+0,2 1100 °C	42,3	7,5579(3)	7,6922(3)	2,8875(1)	167,87	4,1	82	7,564(4)	7,728(4)	2,898(1)	169,40
HM-R-5A vg -0,063+0,05 1100 °C	33,1	7,5617(3)	7,6914(2)	2,8884(1)	167,99	9,8	29	7,56892)	7,718(3)	2,8928(9)	168,99
HM-R-5A vg -0,16+0,125 1100 °C	42,2	7,5597(9)	7,6902(2)	2,8875(1)	167,87	5,6	н.о.	7,566(5)	7,717(7)	2,8944(6)	168,99
HM-R-5A vg -0,2+0,16 1100 °C	38,2	7,5596(8)	7,6906(2)	2,8875(1)	167,87	9,5	н.о.	7,566(1)	7,716(3)	2,8943(4)	168,97
HM-R-5A vg -0,25+0,2 1100 °C	47,4	7,5582(3)	7,6903(3)	2,8876(1)	167,84	3,5	н.о.	7,564(6)	7,728(2)	2,896(1)	169,28

В процессе дополнительной термообработки ценосфер образование фазы муллит (I) в окислительной атмосфере сопровождалось окислением ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} , их извлечением из стеклофазы и внедрением в решетку кристаллизующегося муллита в позиции ионов Al^{3+} . В результате в стеклокристаллической оболочке сформировалась дефектная железосодержащая фаза муллита (I), что способствовало дополнительной очистке стеклофазы ценосфер от ионов-модификаторов. Их содержание снизилось до 10-18 мол. % (таблица 3.6). Размер кристаллитов фазы муллит (I) составил ~20-80 нм (таблица 3.7) что существенно меньше, чем для муллита (0) (таблица 3.5).

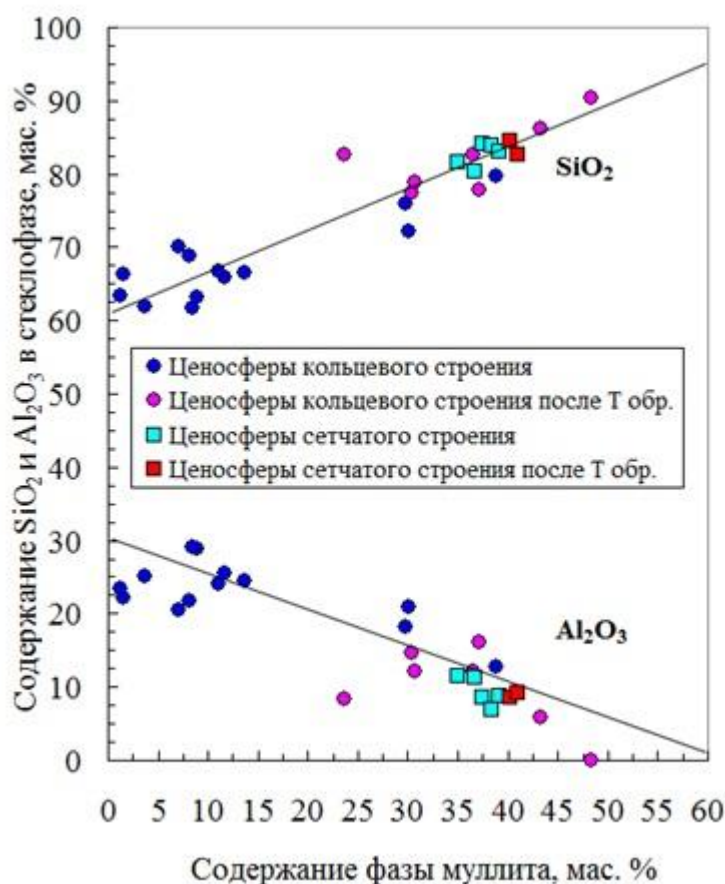


Рисунок 3.18 – Зависимости содержания SiO_2 и Al_2O_3 в стеклофазе ценосфер от содержания в оболочке кристаллической фазы муллита

Таким образом, кристаллизация дефектной фазы муллита (I) в оболочке ценосфер привела к падению содержания Al_2O_3 в стеклофазе до нулевых значений при одновременном росте SiO_2 до 90 % (рисунок 3.18).

Методом гелиевой пикнометрии была определена плотность материала стеклокристаллической оболочки ценосфер. Плотность стеклофазы была рассчитана согласно формуле 2.3. В таблице 3.8 приведены значения плотности стеклофазы стеклокристаллической оболочки для некоторых узких фракций (для удобства сравнения исходные и термообработанные образцы выделены одинаковым цветом). Установлено, что с уменьшением количества ионов-модификаторов в стеклофазе ценосфер заметно снижается и ее плотность (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Содержание оксидов-модификаторов и плотность стеклофазы стеклокристаллической оболочки узких фракций ценосфер

Образец	Содержание оксидов-модификаторов $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$, мол. %	Плотность стеклофазы, г/см^3
Н-0,08 –0,063+0,05 vg	28,88	2,43
НМ-Н-1А –0,16+0,125	24,77	2,42
НМ-М-5А –0,063+0,05	27,83	2,44
НМ-М-5А –0,16+0,125	21,99	2,38
НМ-Р-5А –0,063+0,05	20,88	2,35
НМ-Р-5А –0,25+0,2	19,56	2,43
<i>После термообработки</i>		
НМ-М-5А –0,063+0,05 1000 °С	17,46	2,37
НМ-М-5А –0,16+0,125 1000 °С	14,25	2,34
НМ-Р-5А –0,063+0,05 1100 °С	9,55	2,21
НМ-Р-5А –0,25+0,2 1100 °С	8,55	2,38

Для образца ценосфер НМ-Р-5А –0,063+0,05 1100 °С с минимальным содержанием модификаторов 9,55 мол. % плотность стеклофазы составляет $\rho = 2,21 \text{ г/см}^3$. Такое значение характерно для кварцевого стекла ($\text{SiO}_2 - 100 \%$, $\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$ [118]), в котором ионы-модификаторы отсутствуют. Для сравнения, силикатное стекло марки *Corning Glass #7056* содержит равное этим ценосферам количество оксидов-модификаторов – 10 мол. %, а значение его плотности выше – $\rho = 2,29 \text{ г/см}^3$ [117]. Это свидетельствует о том, что для стеклофазы ценосфер

характерна расширенная структура, сформированная благодаря кристаллизации в стеклокристаллической алюмосиликатной оболочке дефектных фаз.

Структура алюмосиликатных стекол является предметом исследования на протяжении многих лет. Согласно теории стеклообразного состояния [108, 109, 117] Al_2O_3 представляет собой промежуточный оксид, а атомы алюминия способны выступать в качестве стеклообразователя либо модификатора. Особый интерес вызывает координация атомов алюминия в структурной сетке, в зависимости от которой существует две модели алюмосиликатных стекол:

1. атомы Al существуют в 4- и 6-координированном состоянии;
2. атомы Al существуют в 4-, 5- и 6-координированном состоянии.

Так, авторы [195] наиболее предпочтительную координацию атомов Si и Al в алюмосиликатных стеклах считают равной 4 и, на основании баланса зарядов, рассматривают строение алюмосиликатных стекол в виде тетраэдрических трикластеров – трех тетраэдров, соединенных общим атомом кислорода, которые образуются в результате частичного замещения ионов Si на Al. В работе [196] также придерживаются трикластерной модели строения алюмосиликатных стекол, утверждая, что атомы Al в них присутствуют только в 4-координированном состоянии.

Авторы [197] предлагают другую структурную модель алюмосиликатного стекла, согласно которой существуют многогранники Al-O в октаэдрической, тетраэдрической и пентаэдрической координации алюминия. В работе [198] факт 5-координированного состояния Al опровергли, утверждая, что алюминий находится в четырех-координированном состоянии и наблюдается искажение тетраэдров, что связано с удлинением связи Al-O.

Модель структуры алюмосиликатного стекла, состоящего из катион-кислородных полиэдров одного и того же типа: SiO_4^- , AlO_4^- -тетраэры, AlO_6^- -октаэдры и трикластерные $(Si, Al)O_4^-$ -тетраэры, рассматривается в работе [199]. С помощью метода молекулярной динамики авторами [199, 200] обосновано существование в алюмосиликатных стеклах 4-, 5- и 6-координированных атомов Al, а также трикластеров, в которых атомы O окружены тремя катионами (Al,

Al+Si); отмечается, что доля таких трикластеров в структурной сетке стекла составляет практически половину (43%).

По общему мнению, формироваателями сетчатой структуры алюмосиликатного стекла являются 4- и 5-координированные атомы алюминия, а 6-координированные – это ионы-модификаторы [201-203]. После отжига при высоких температурах 5-координированные атомы алюминия постепенно перестраиваются в 4- и 6-координированные [202, 204]. Причем с увеличением температуры преобладающей становится 6-кратная координация алюминия [203]. Катионы неупорядоченно размещаются в пространстве между кремнекислородными тетраэдрами, образующими кремнекислородный каркас [108, 109].

Структура алюмосиликатного стекла, когда алюминий выступает как стеклообразователь, состоит из отдельных подсетей Si-O и Al-O. Атомы Al и Si по-разному распределены в сетке стекла за счет того, что упаковка тетраэдров AlO_4 плотнее, чем тетраэдров SiO_4 [200]. Большая часть Si принадлежит одной большой подсети Si-O, в то время как атомы Al образуют несколько подсетей Al-O. Такое различное упорядочение атомов Al и Si приводит к микрофазному разделению в стекле, в результате чего богатая Al-O сетка своеобразным образом просачивается через сетку Si-O. Переплетение сеток приводит к формированию Al-rich-участков, которые служат каналами-зародышеобразователями (основой) для последующего формирования игольчатых кристаллитов фазы муллита при кристаллизации алюмосиликатного стекла [204, 205]. Связь Si-O прочнее связи Al-O. Диффузия алюминия осуществляется по механизму разрыва связей, который чаще происходит в подсетях Al-O и на границах Si-O-Al [205].

Таким образом, детальное исследование состава стеклокристаллической оболочки узких фракций ценосфер показало, что содержание ионов-модификаторов в стеклофазе изменяется в диапазоне от 10 до 29 мас. %; с уменьшением количества ионов-модификаторов заметно снижается расчетная плотность – от 2,21 до 2,44 г/см³. Для стеклофазы ценосфер характерна расширенная структура, сформированная благодаря быстрой диффузии атомов

алюминия из алюмосиликатного стекла при кристаллизации дефектных фаз. Представляет интерес установить, как отразятся наблюдаемые отличия в составе и строении ценосфер на газовой проницаемости и селективности стеклокристаллических материалов, полученных на их основе. Предполагается, что определенная расширенная структура свободного пространства стеклофазы способна существенно облегчить процесс диффузии газов.

3.2 Газотранспортные свойства стеклокристаллических мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер

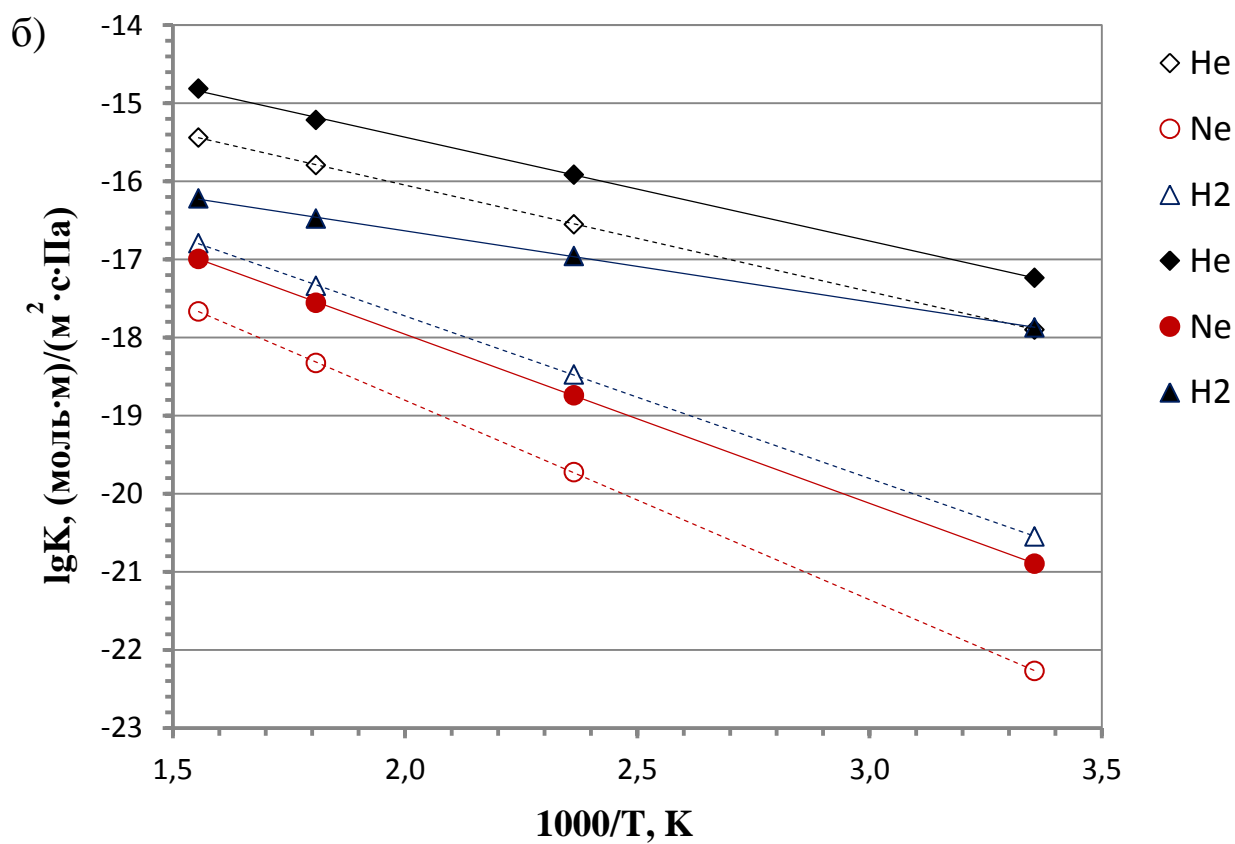
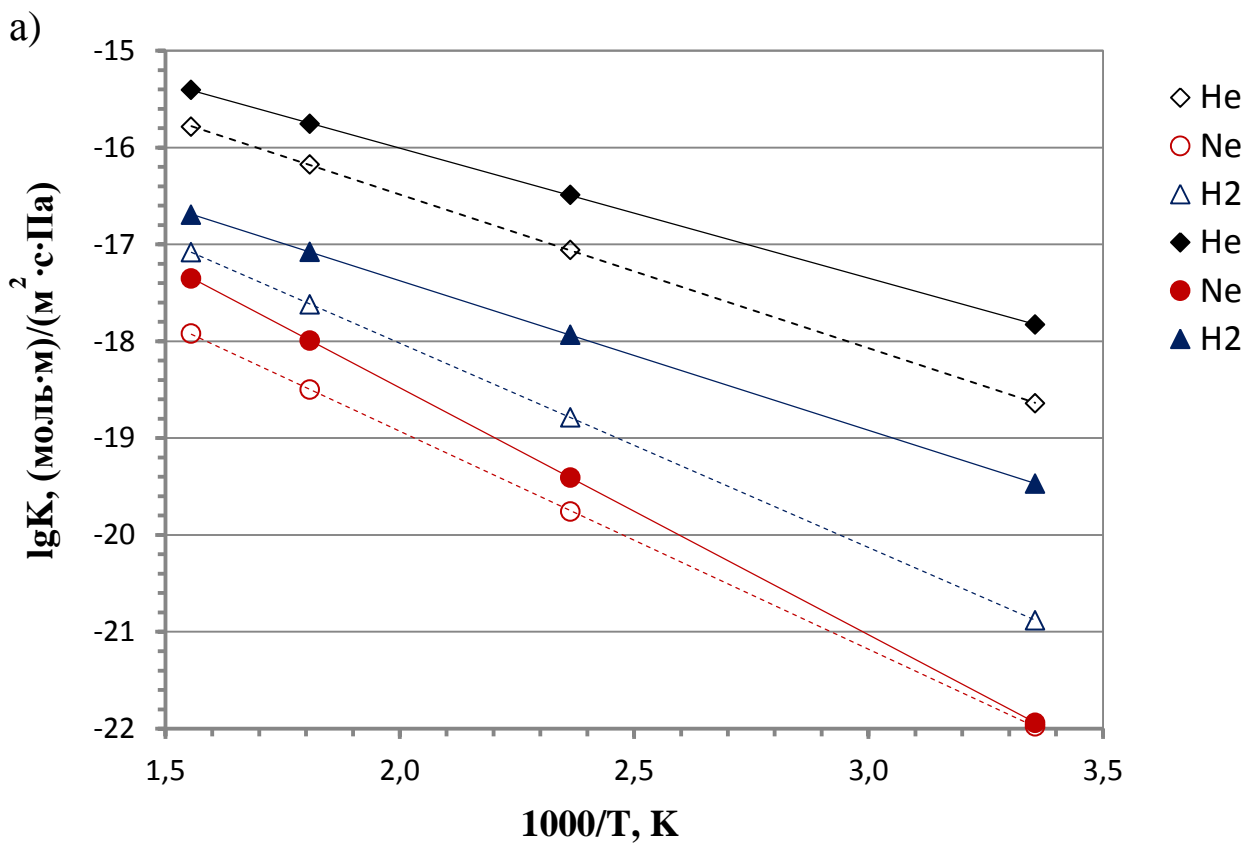
В литературном обзоре отмечалось, что перспективными системами при создании газоразделительных мембран для получения высокочистого гелия являются высокоселективные материалы на основе непористых силикатных стекол [12, 106, 107]. Транспортные свойства силикатных мембранных материалов зависят от состава и строения стеклофазы, определяющих миграцию газа в свободном от ионов-модификаторов междуузельном пространстве структурной сетки стекла, образованной (SiO_4) -тетраэдрами [108, 109]. Стеклокристаллические мембраны могут обладать улучшенными газотранспортными свойствами.

Исследование газотранспортных свойств стеклокристаллических мембранных материалов было выполнено в отношении He, H_2 и Ne на примере узких фракций алюмосиликатных ценосфер, отличающихся строением оболочки, в широком диапазоне изменения макрокомпонентного и фазового составов: SiO_2 – 56-68, Al_2O_3 – 21-38; муллит – 1-50, кварц – 0-7, кристобалит 0-16, анортит – 0-6, кальцит 0-1, стеклофаза – 30-93. Узкие фракции ценосфер характеризуются преобладающим содержанием глобул определенного морфологического типа (рисунок 3.1): кольцевого строения со сплошной оболочкой – до 85% частиц, кольцевого строения с пористой оболочкой – до 95% частиц, сетчатого строения – до 57% частиц (таблица 3.4). В качестве образца сравнения были использованы

полые стеклянные микросферы 3M™ Glass Bubbles K37 (США) фракции $-0,063+0,05$ мм с насыпной плотностью $0,20$ г/см³, средним диаметром глобул 57 мкм с оболочкой толщиной $1,4$ мкм. Оболочка полых микросфер содержит (мас. %): $\text{SiO}_2 - 70,62$, $\text{CaO} - 13,67$, $\text{B}_2\text{O}_3 - 8,90$, $\text{Na}_2\text{O} - 5,40$, $\text{MgO} - 0,63$, $\text{SO}_3 - 0,29$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,12$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 0,08$, $\text{K}_2\text{O} - 0,01$; состоит из стеклофазы в количестве 99 мас. % и 1 мас. % кристобалита.

На рисунке 3.19 приведены температурные зависимости в интервале $25-280$ °С коэффициентов проницаемости стеклофазы в отношении индивидуальных газов He, H_2 и Ne для отдельных узких фракций ценосфер – исходных и после высокотемпературной обработки. Значения рассчитаны из экспериментальных данных величин проницаемости оболочки ценосфер Q , моль/(Па·с·г), определенных по измерению падения давления во времени после перепуска газа в реактор, заполненный ценосферами. Для образцов ценосфер, прошедших высокотемпературную обработку по сравнению с исходными, наблюдается увеличение коэффициентов проницаемости исследуемых газов во всем диапазоне температур (рисунок 3.19).

Количественно связать проницаемость гелия и водорода с составами силикатных стекол позволяют эмпирические уравнения (1.12) и (1.13), полученные авторами [126] на основании анализа экспериментальных данных [117]. Экспериментальные данные по диффузии гелия в силикатных стеклах разного состава, представленные в работе [117], были детально проанализированы. Анализ показал, с ростом в составе силикатных стекол оксидов-стеклообразователей $G = \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ (G – суммарное содержание оксидов-стеклообразователей, мол. %) в интервале $65-100$ мол. % их проницаемость в отношении гелия и водорода существенно увеличивается, что например при 280 °С составляет более, чем три порядка (рис. 3.20). Согласно уравнениям (1.12) и (1.13), расчетные значения коэффициентов проницаемости для них при 280 °С описываются уравнениями регрессии (3.6) и (3.7):



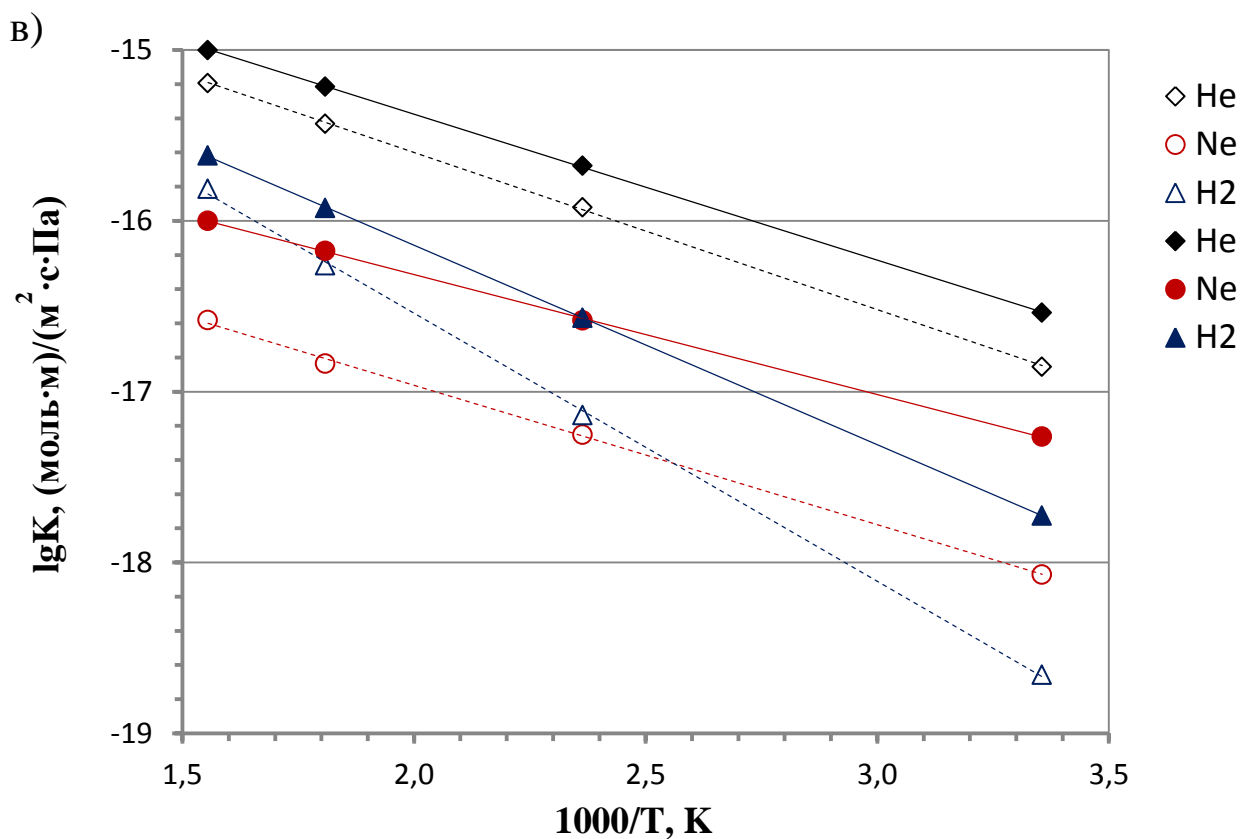


Рисунок 3.19 – Температурные зависимости коэффициентов проницаемости стеклофазы в отношении He, H₂ и Ne для узких фракций ценосфер

(а) – НМ-М-5А $-0,063 \pm 0,05$ и НМ-М-5А $-0,063 \pm 0,05$ 1000 °С,

(б) – НМ-Р-5А $-0,063 \pm 0,05$ и НМ-Р-5А $-0,063 \pm 0,05$ 1100 °С,

(в) – НМ-Р-5А $-0,25 \pm 0,2$ и НМ-Р-5А $-0,25 \pm 0,2$ 1100 °С.

Открытые символы – исходные образцы,

закрытые символы – образцы после высокотемпературной обработки

$$\lg K_{He} = -24,62 + 0,099 \times G, r = 1,00 \quad (3.6)$$

$$\lg K_{H_2} = -26,70 + 0,100 \times G, r = 1,00 \quad (3.7)$$

Экспериментальные значения коэффициентов проницаемости гелия [117] и водорода [206] для силикатных стекол практически полностью совпадают с расчетными и при 280°С описываются близкими к уравнениям (3.6) и (3.7) зависимостями (3.8) и (3.9):

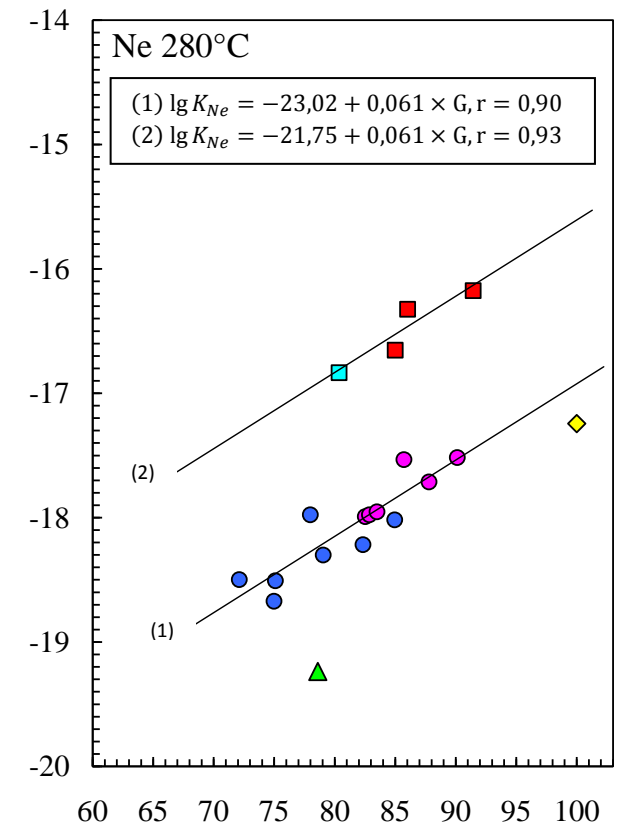
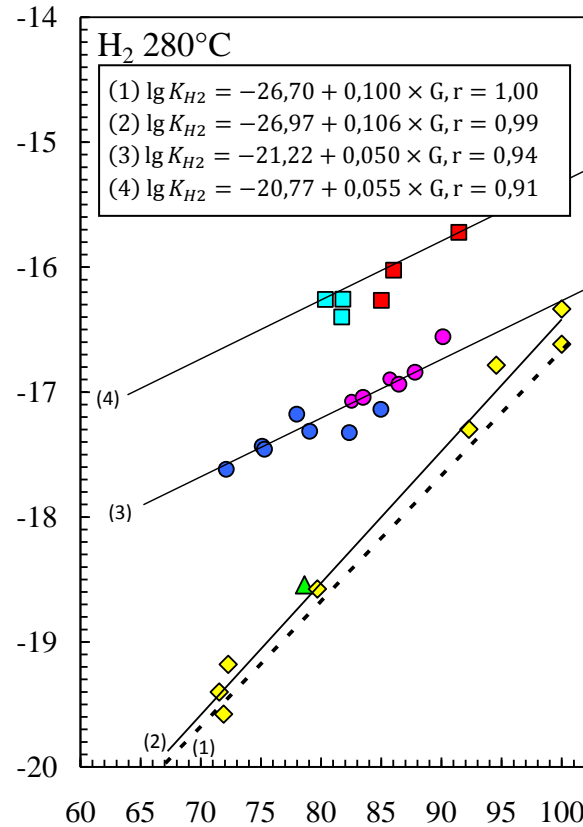
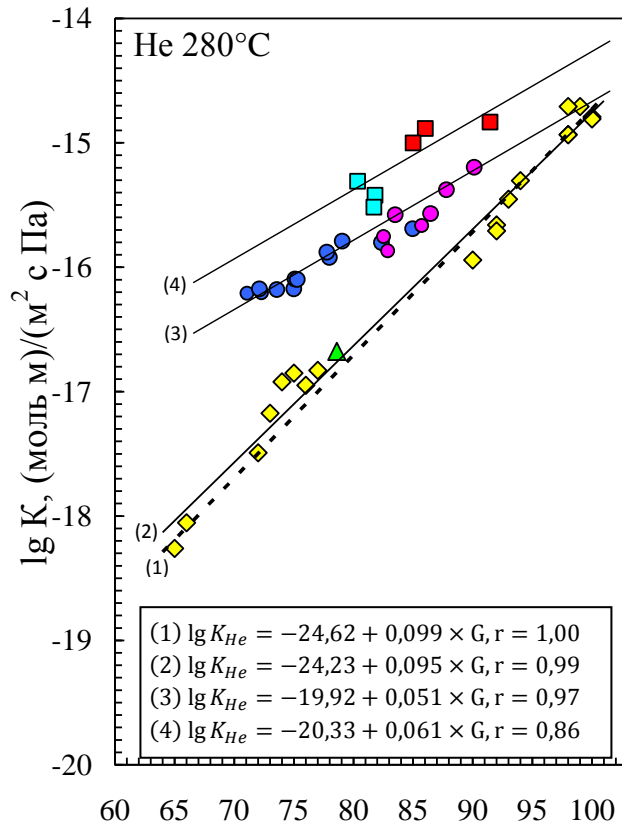
$$\lg K_{He} = -24,23 + 0,095 \times G, r = 0,99 \quad (3.8)$$

$$\lg K_{H_2} = -26,97 + 0,106 \times G, r = 0,99 \quad (3.9)$$

Исследования показали (таблица 3.9, рисунок 3.20), что экспериментальные значения коэффициентов проницаемости стеклофазы узких фракций ценосфер прямо пропорциональны содержанию в ней оксидов-стеклообразователей G (SiO_2 , мол. %) и зависят от строения стеклокристаллической оболочки. Так, для узких фракций ценосфер с глобулами кольцевого строения с ростом содержания SiO_2 в интервале 71-90 мол. % K_{He} , K_{H_2} и K_{Ne} увеличиваются на порядок, достигая при 280 °С значений $6,1 \cdot 10^{-16}$, $3,3 \cdot 10^{-17}$ и $2,8 \cdot 10^{-18}$ (моль·м)/(м²·с·Па) соответственно (таблица 3.9, рисунок 3.20).

Таблица 3.9 – Транспортные свойства полых стеклянных микросфер 3М К37 и узких фракций ценосфер кольцевого и сетчатого строения

Образец	SiO ₂ , мол. %	Коэффициент проницаемости стеклофазы, (моль·м)/(м ² ·сек·Па) · 10 ⁻¹⁹				Энергия активации процессов диффузии, кДж/моль			Плотность стеклофазы, г/см ³
		25 °С		280 °С		He	H ₂	Ne	
		K _{He}	K _{He}	K _{H₂}	K _{Ne}				
3М К37	78,6	0,9	267	3,8	0,3	30	54	62	2,41
Ценосферы кольцевого строения									
H-0,08 -0,063+0,05 vg	71,07	2,13	619	–	4,91	31	–	34	2,43
HM-H-1A -0,16+0,125	75,18	1,84	823	80,1	46,5	33	31	10	2,42
HM-M-5A -0,063+0,05	72,12	2,30	668	24,1	3,18	30	40	43	2,44
HM-M-5A -0,16+0,125	79,99	8,81	1200	67,4	10,5	26	38	32	2,38
HM-M-5A -0,063+0,05 1000°С	82,54	15,0	1770	84,3	10,2	26	30	49	2,37
HM-M-5A -0,16+0,125 1000°С	85,73	54,7	2160	127	28,0	20	35	25	2,34
HM-R-5A -0,063+0,05	79,07	12,0	1620	46,0	4,73	26	40	49	2,35
HM-R-5A -0,063+0,05 1100°С	90,14	58,5	6120	334	27,8	25	30	42	2,21
Ценосферы сетчатого строения									
HM-R-5A -0,16+0,125	81,71	53,5	3030	127	41,9	22	40	28	2,39
HM-R-5A -0,25+0,2	80,36	138	4910	550	146	19	32	21	2,43
HM-R-5A -0,16+0,125 1100°С	85,01	253	9950	540	222	20	34	19	2,38
HM-R-5A -0,2+0,16 1100°С	86,03	473	13000	945	473	18	28	15	2,45
HM-R-5A -0,25+0,2 1100°С	91,45	693	14700	1893	666	16	22	13	2,38



Содержание оксидов-стеклообразователей, мол. %

- Ценосферы кольцевого строения
- Ценосферы кольцевого строения после Тобр.
- ◆ Силикатные стекла
- ▲ 3М К37 микросферы
- Ценосферы сетчатого строения
- Ценосферы сетчатого строения после Т обр.
- - - Расчетные значения
- Экспериментальные значения

Рисунок 3.20 – Зависимости К проницаемости He, H₂ и Ne стеклофазы ценосфер кольцевого и сетчатого строения, полых стеклянных микросфер 3М К37 от содержания оксидов-стеклообразователей в сравнении с литературными данными для марочных силикатных стекол [117, 126]

Для узких фракций ценосфер, содержащих глобулы сетчатого строения, диапазон изменения содержания SiO_2 в стеклофазе составляет 80-92 мол. %, при этом K_{He} и K_{H_2} увеличивается в 3 раза, достигая $1,5 \cdot 10^{-15}$ и $1,2 \cdot 10^{-16}$ (моль·м)/(м²·с·Па) соответственно, K_{Ne} увеличивается почти в 5 раз, достигая $6,7 \cdot 10^{-17}$ (моль·м)/(м²·с·Па) (таблица 3.9, рисунок 3.20).

Экспериментальные значения коэффициентов проницаемости стеклофазы ценосфер различного строения в зависимости от содержания оксидов-стеклообразователей при 280 °С описываются следующим уравнениями регрессии (таблица 3.10), которые в отношении гелия и водорода существенно отличаются от зависимостей для силикатных стекол (3.6), (3.7) и (3.8), (3.9).

Таблица 3.10 – Уравнения регрессии зависимостей коэффициентов проницаемости стеклофазы ценосфер от содержания оксидов-стеклообразователей

<i>Ценосферы кольцевого строения</i>	<i>Ценосферы сетчатого строения</i>
$\lg K_{\text{He}} = -19,92 + 0,051 \times G, r = 0,97$	$\lg K_{\text{He}} = -20,33 + 0,061 \times G, r = 0,86$
$\lg K_{\text{H}_2} = -21,22 + 0,050 \times G, r = 0,94$	$\lg K_{\text{H}_2} = -20,77 + 0,055 \times G, r = 0,91$
$\lg K_{\text{Ne}} = -23,02 + 0,061 \times G, r = 0,90$	$\lg K_{\text{Ne}} = -21,75 + 0,061 \times G, r = 0,93$

Лучшими экспериментальными значениями проницаемости стеклофазы в отношении He, H₂ и Ne обладают узкие фракции ценосфер, содержащие глобулы сетчатого строения (таблица 3.9, рисунок 3.20). Как показали результаты СЭМ-ЭДС исследования составов индивидуальных глобул, для ценосфер сетчатого строения характерно минимальное содержание оксидов-модификаторов в оболочке по сравнению с ценосферами кольцевого строения, что, наряду с различным строением, также способствует увеличению газопроницаемости.

Значения энергии активации для процессов диффузии He, H₂ и Ne с ростом содержания оксида-стеклообразователя SiO_2 в стеклофазе уменьшаются. Для ценосфер кольцевого строения при максимальном содержании SiO_2 90 мол. % E_a для He, H₂ и Ne составляет 25, 30 и 42 кДж/моль соответственно. Для фракции

ценосфер с максимальным содержанием глобул сетчатого строения при содержании SiO_2 в стеклофазе 91 мол. % процесс диффузии He, H_2 и Ne характеризуется меньшими значениями E_a , особенно в отношении неона – 16, 22 и 13 кДж/моль соответственно.

Выполнен сравнительный анализ газопроницаемости стеклофазы узких фракций ценосфер с оболочкой кольцевого строения, сетчатого строения и силикатных стекол в интервале содержания оксидов-стеклообразователей $G = 65$ -100 мол. %, в том числе синтетических стеклянных микросфер 3М К37 с $G = 79$ мол. %. Установлено, что узкие фракции ценосфер, содержащие глобулы сетчатого строения, превышают по проницаемости ценосферы с кольцевой оболочкой и силикатные стекла. Так, для фракции ценосфер, характеризующейся максимальным содержанием глобул сетчатого строения 57% и минимальным содержанием ионов-модификаторов в стеклофазе 9 мол. % ($G = 91$ мол. %), коэффициент проницаемости превышает аналогичные значения для фракции ценосфер с оболочкой кольцевого строения близкого состава ($G = 90$ мол. %) в случае He в 2 раза, H_2 – в 6 раз, а Ne – в 24 раза (рисунок 3.20). В сравнении с силикатным стеклом с близким значением $G = 92$ мол. % наблюдаемое превышение составляет около одного порядка в отношении He и полтора порядка – в отношении H_2 (рисунок 3.20). В сравнении с кварцевым стеклом, в котором ионы-модификаторы отсутствуют, значения K_{He} совпадают, K_{H_2} превышает кварцевое стекло в 8 раз, а K_{Ne} – в 12 раз (рисунок 3.20).

Наблюдаемое превышение экспериментальных значений коэффициентов проницаемости стеклофазы ценосфер по сравнению с силикатными стеклами связано с фрагментарным строением оболочки глобул и расширенной структурой стеклофазы, сформированными благодаря кристаллизации в стеклокристаллической оболочке дефектных фаз муллита, кварца, кристобалита и анортита. По химическому составу оболочка ценосфер неоднородна и содержит области, обогащенные SiO_2 и не содержащие оксидов-модификаторов (рисунок 3.14, рисунок 3.16), препятствующих диффузии. Плотность стеклофазы ценосфер с оболочкой кольцевого строения снижается в интервале 2,44-2,21 г/см³ по мере

уменьшения содержания Al_2O_3 от 20 мол. % до нулевого значения (таблица 3.6, таблица 3.8), при этом K_{He} увеличивается на порядок, существенно превышая аналогичные значения для силикатных стекол с плотностью 2,36-2,49 г/см^3 , содержащих от 0 до 25 мол. % Al_2O_3 [117, 207].

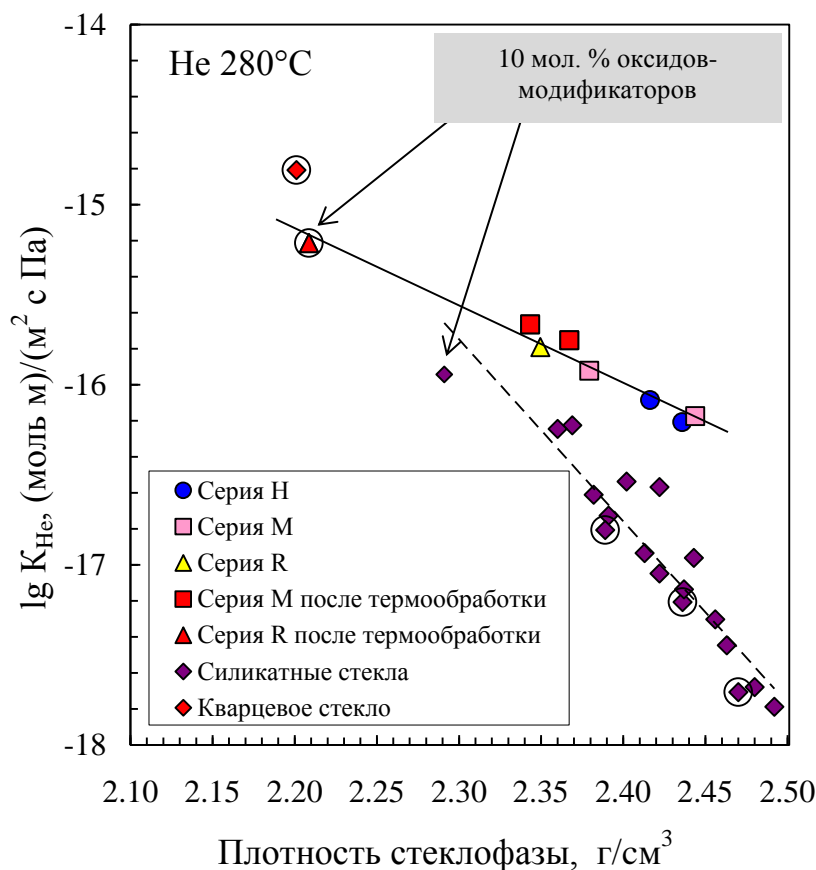


Рисунок 3.21 – Зависимость K_{He} стеклофазы ценосфер кольцевого строения от плотности в сравнении с литературными данными для силикатных стекол [117, 207].

Образцы, не содержащие Al_2O_3 , выделены символами \circ

По плотности и уровню проницаемости стеклофаза оболочки ценосфер, содержащая 10 мол. % ионов-модификаторов, соответствует кварцевому стеклу ($\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$), в котором ионы-модификаторы отсутствуют (рисунок 3.21). Коэффициент гелиевой проницаемости стеклофазы ценосфер низкой плотности в 5 раз превышает аналогичное значение для силикатного стекла *Corning Glass* #7056 с таким же содержанием оксидов-модификаторов 10 мол. %, но при этом имеющем большую плотность $\rho = 2,29 \text{ г/см}^3$ [117] (рис. 3.21). Полученные данные

свидетельствует о том, что для стеклофазы ценосфер характерна расширенная структура низкой плотности, облегчающая диффузию гелия по сравнению с силикатными стеклами.

Одним из основных факторов, определяющим применение мембранных материалов на практике является селективность разделения газовых смесей [8, 43, 44]. Значения селективности $\alpha_{\text{He}/\text{H}_2}$ и $\alpha_{\text{He}/\text{Ne}}$ стеклокристаллических мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер находятся на высоком уровне, составляя при 280 °С для ценосфер кольцевого строения 10-35, 77-342, сетчатого – 8-24 и 22-72 (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Селективность узких фракций ценосфер

Образец	Селективность	
	$\alpha_{\text{He}/\text{H}_2}$	$\alpha_{\text{He}/\text{Ne}}$
<i>Ценосферы кольцевого строения</i>		
H-0,08 -0,063+0,05 vg	н.о.	126
HM-H-1A -0,16+0,125	10	н.о.
HM-M-5A -0,063+0,05	28	210
HM-M-5A -0,16+0,125	18	114
HM-R-5A -0,063+0,05	35	342
HM-M-5A -0,063+0,05 1000 °С	21	174
HM-M-5A -0,16+0,125 1000 °С	17	77
HM-R-5A -0,063+0,05 1100 °С	18	220
<i>Ценосферы сетчатого строения</i>		
HM-R-5A -0,16+0,125	24	72
HM-R-5A -0,25+0,2	9	34
HM-R-5A -0,16+0,125 1100 °С	18	45
HM-R-5A -0,2+0,16 1100 °С	14	27
HM-R-5A -0,25+0,2 1100 °С	8	22

Эти значения соответствуют уровню селективности кварцевого стекла с $\alpha_{\text{He}/\text{H}_2} = 20-50$ и $\alpha_{\text{He}/\text{Ne}} = 237-300$ [12, 106, 108, 111-123] и существенно превышают аналогичные значения для таких мембранных материалов, как полимеры [27, 30-33, 35, 36, 38-42], MOFs [62-68], цеолиты [74-86], мембраны со смешанной матрицей [91-93], для которых $\alpha_{\text{He}/\text{H}_2}$ в большинстве случаев составляет 1-2.

Таким образом, установлено, что газопроницаемость алюмосиликатных стеклокристаллических мембран на основе ценосфер энергетических зол в отношении He, H₂ и Ne определяется составом и строением оболочки глобул. Фрагментарное строение оболочки и наличие областей, обогащенных оксидом-стеклообразователем SiO₂, стеклофаза расширенной структуры облегчают процесс диффузии газов, что позволяет объяснить наблюдаемое превышение экспериментальных значений коэффициентов проницаемости мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер по сравнению с марочными силикатными стеклами. Существенным преимуществом стеклокристаллических мембранных материалов на основе ценосфер является сочетание высокой селективности и проницаемости, определяющее перспективность их использования в мембранном разделении и очистки газов.

ВЫВОДЫ

1. Новые стеклокристаллические мембранные материалы в широкой области составов (мас. %): SiO_2 – 56-68, Al_2O_3 – 21-38, муллит – 1-50, кварц – 0-7, кристобалит – 0-16, анортит – 0-6, стеклофаза – 30-93, получены на основе узких фракций ценосфер с оболочкой кольцевого и сетчатого строения.
2. Комплексом физико-химических методов выполнено систематическое исследование взаимосвязи состава и строения стеклокристаллической оболочки ценосфер. Установлено, что с увеличением концентрации Al_2O_3 наблюдается рост содержания фазы муллита и постепенный переход от практически стеклянной к стеклокристаллической оболочке. Игольчатые кристаллиты муллита формируются на внешней и внутренней поверхности глобул кольцевого строения, для ценосфер сетчатого строения наблюдается объемная кристаллизация оболочки.
3. Впервые установлено, что структурообразующими минеральными прекурсорами глобул с тонкой сплошной оболочкой являются изоморфные смеси глинистых минералов – монтмориллонит и иллит, а также Na-полевой шпат. Ценосферы с толстой пористой оболочкой формируются при участии монтмориллонита и полевых шпатов. Ценосферы с оболочкой сетчатого строения образуются преимущественно из каолинита.
4. Впервые показано, что формирование в стеклокристаллической оболочке ценосфер дефектных фаз железосодержащего муллита, кварца и кристобалита с внедренными катионами алюминия, а также кальциевого алюмосиликата анортита приводит к заметному снижению содержания ионов-модификаторов в стеклофазе до 10 мол. % и уменьшению ее плотности до уровня кварцевого стекла с $\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$.

5. Исследование газотранспортных свойств стеклокристаллических мембранных материалов на основе ценосфер впервые показало, наличие областей, обогащенных оксидом-стеклообразователем SiO_2 , формирование стеклофазы низкой плотности существенно облегчают процесс диффузии газов. Коэффициенты проницаемости He , H_2 и Ne прямо пропорциональны содержанию SiO_2 в стеклофазе и превышают аналогичные значения для силикатных стекол. Селективность стеклокристаллических мембранных материалов соответствуют высокому уровню: $\alpha_{\text{He}/\text{H}_2} - 8-35$, $\alpha_{\text{He}/\text{Ne}} - 22-342$ при 280°C .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Recycling Solutions. Редкие технические газы [Электронный ресурс]. URL: <http://re-solutions.com.ua/ru/our-direction/redkie-teh-gazi> (дата обращения 09.08.2022).
2. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справочник / под ред. Д.Ю. Гамбурга, Л.Н. Смирнова. – М.: Химия, 1989. – 672 с.
3. Сапрыкин В.Л. Мембранное газоразделение. 2. Выделение водорода (обзор) / В.Л. Сапрыкин // Химическая технология. –1991. – №5. – С. 32-46.
4. Голубева И.А. Гелий в России сегодня: проблемы и пути решения / И.А. Голубева [и др.] // Газовая промышленность. – 2021. – № 4. – С. 70-78.
5. Бондаренко В.Л. Криогенные технологии извлечения редких газов / В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко. – Одесса: ПО Издательский центр, 2009. – 232 с.
6. Separation technology R&D needs for hydrogen production in the chemical and petrochemical industries. A Chemical industry Vision 2020 initiative to help identify future R&D needs [Электронный ресурс]. URL: http://www.chemicalvision2020.org/pdfs/h2_report.pdf (дата обращения 20.08.2022).
7. Ritter J.A. State-of-the-art adsorption and membrane separation processes for hydrogen production in the chemical and petrochemical industries / J.A. Ritter, A.D. Ebner // Separation Science and Technology. – 2007. – Vol. 42, № 6. – P. 1123-1193.
8. Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology / M. Mulder. – London: Kluwer Academic Publishers, 1996. – 513 p.
9. Молчанов С.А. Особенности выделения гелия из природного газа / С.А. Молчанов. – Москва: Недра, 2011. – 285 с.
10. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию / А.А. Свитцов. – Москва: ДеЛи принт, 2007. – 208 с.

11. Дубяга В.П. Полимерные мембраны / В.П.Дубяга, Л.П. Перепечкин, Е.Е. Каталевский. – Москва: Химия, 1981. – 232 с.
12. Николаев Л.И. Диффузия в мембранах / Л.И. Николаев. – Москва, 1980. – 230 с.
13. Дытнерский Ю.И. Мембранное разделение газов / Ю.И. Дытнерский, В.П. Брыков, Г.Г. Каграманов. – Москва: Химия, 1991. – 344 с.
14. Hwang S.-T. Membranes in separation / S.-T. Hwang, K. Kammermeyer. – New York: A Wiley-Interscience, 1981. – 464 p.
15. Baker R.W. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology / R.W. Baker // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2002. – Vol. 41, № 6. – P. 1393-1411.
16. Baker R.W. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview / R.W. Baker, K. Lokhandwala // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2008. – Vol. 47, № 7. – P. 2109-2121.
17. Baker R.W. Gas Separation Membrane Materials: A Perspective / R.W. Baker, B.T. Low // Macromolecules. – 2014. – Vol. 47, № 20. – P. 6999-7013.
18. Scott K. Handbook of Industrial Membranes / K.Scott. – 2nd Edition. – Oxford: Elsevier Science, 1996. – 904 p.
19. George S.C. Transport phenomena through polymeric systems / S.C. George, S. Thomas // Progress in Polymer Science. – 2001. – Vol. 26, № 6. – P. 985-1017.
20. Wijmans J.G. The solution-diffusion model: a review / J.G. Wijmans, R.W. Baker // Journal of Membrane Science. – 1995. – Vol. 107, № 1. – P. 1-21.
21. Drioli E. Comprehensive Membrane Science and Engineering. Basic Aspects of Membrane Science and Engineering. / E. Drioli, L. Giorno. – London: Elsevier Science Publishers Ltd., 2010. – 1570 p.
22. Favvas E.P. A review of the latest development of polyimide based membranes for CO₂ separations / E.P. Favvas [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2017. – Vol. 120. – P. 104-130.
23. Gas transport in porous media / edited by C.K. Ho, S.W. Webb. – Dordrecht: Springer, 2006. – 446 p.

24. Alentiev A.Y. Meares equation and the role of cohesion energy density in diffusion in polymers / A.Y. Alentiev, Y.Yampolskii // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol.206, №1. – P. 291-306.
25. Gantzel P. K. Gas Separations with High-Flux Cellulose Acetate Membranes / P.K. Gantzel, U. Merten // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1970. – Vol. 9, № 2. – P. 331-332.
26. Koros W.J. Polymeric membrane materials for solution-diffusion based permeation separations / W.J. Koros [et al.] // *Progress in Polymer Science*. – 1988. – Vol. 13, № 4. – P. 339-401.
27. Khan F.Z. Synthesis, characterization, and gas permeation properties of t-butylcarbamates of cellulose derivatives / F.Z. Khan [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – Vol. 312, № 1. – P. 207-216.
28. López-Nava R. Gas permeability coefficients of isomeric aromatic Polyamides obtained from 4,4'-(9-fluorenylidene) diamine and aromatic diacid chlorides / R. López-Nava [et al.] // *Polymer Bulletin*. – 2002. – Vol. 49, № 2. – P. 165-172.
29. Espeso J. Effect of substituents on the permeation properties of polyamide membranes / J. Espeso [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2006. – Vol. 280, № 1. – P. 659-665.
30. Bas C. Copolyimides containing alicyclic and fluorinated groups: Solubility and gas separation properties / C. Bas [et al.] // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2005. – Vol. 43, № 17. – P. 2413-2426.
31. Pat. 5055116 US, IPC B01D53/22. Gas separation membranes comprising miscible blends of polyimide polymers / R.S. Kohn, M.R. Coleman, T.-S. Chung; Assignee HOECHST CELANESE Corp. – № 505099; filed 03.04.1990; date of patent 08.10.1991. – 13 p.
32. Kim J.H. Physical aging of thin 6FDA-based polyimide membranes containing carboxyl acid groups. Part I. Transport properties / J.H. Kim, W.J. Koros, D.R. Paul // *Polymer*. – 2006. – Vol. 47, № 9. – P. 3094-3103.
33. Kim J.H. Effects of CO₂ exposure and physical aging on the gas permeability of thin 6FDA-based polyimide membranes: Part 2. with crosslinking / J.H. Kim, W.J.

- Koros, D.R. Paul // *Journal of Membrane Science*. – 2006. – Vol. 282, № 1. – P. 32-43.
34. Zimmerman C.M. Polypyrrolones for membrane gas separations. I. Structural comparison of gas transport and sorption properties / C.M. Zimmerman, W.J. Koros // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1999. – Vol. 37, № 12. – P. 1235-1249.
35. McHattie J.S. Gas transport properties of polysulphones: 1. Role of symmetry of methyl group placement on bisphenol rings / J.S. McHattie, W.J. Koros, D.R. Paul // *Polymer*. – 1991. – Vol. 32, № 5. – P. 840-850.
36. Camacho-Zuñiga C. Aromatic polysulfone copolymers for gas separation membrane applications / C. Camacho-Zuñiga [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – Vol. 340, № 1. – P. 221-226.
37. Guzmán-Gutierrez M.T. Gas transport properties of high free volume polyarylates based on isophthalic/terephthalic acid chloride mixtures / M.T. Guzmán-Gutierrez // *Journal of Membrane Science*. – 2007. – Vol. 305, № 1. – P. 347-352.
38. Kumbharkar S.C. Enhancement of gas permeation properties of polybenzimidazoles by systematic structure architecture / S.C. Kumbharkar, P.B. Karadkar, U.K. Kharul // *Journal of Membrane Science*. – 2006. – Vol. 286, № 1. – P. 161-169.
39. Kumbharkar S.C. N-substitution of polybenzimidazoles: Synthesis and evaluation of physical properties / S.C. Kumbharkar, U.K. Kharul // *European Polymer Journal*. – 2009. – Vol. 45, № 12. – P. 3363-3371.
40. Borjigin H. Synthesis and characterization of polybenzimidazoles derived from tetraaminodiphenylsulfone for high temperature gas separation membranes / H. Borjigin [et al.] // *Polymer*. – 2015. – Vol. 71. – P. 135-142.
41. Stevens K.A. Influence of temperature on gas transport properties of tetraaminodiphenylsulfone (TADPS) based polybenzimidazoles / K.A. Stevens // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – Vol. 593. – P. 117427.

42. Li H. Gas permeation properties of poly(urethane-urea)s containing different polyethers / H. Li, B.D. Freeman, O.M. Ekiner // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Vol. 369, № 1. – P. 49-58.
43. Robeson L.M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes / L.M. Robeson // *Journal of Membrane Science*. – 1991. – Vol. 62. – P. 165-168.
44. Robeson L.M. The upper bound revisited / L.M. Robeson // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – Vol. 320. – P. 390-400.
45. Lee Y.-R. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review / Y.-R. Lee, J. Kim, W.-S. Ahn // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2013. – Vol. 30, № 9. – P. 1667-1680.
46. Yaghi O.M. Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids / O.M. Yaghi // *Accounts of Chemical Research*. – 1998. – Vol. 31, № 8. – P. 474-484.
47. Li J.-R. Metal–Organic Frameworks for Separations / J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou // *Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 112, № 2. – P. 869-932.
48. Zhou H.-C. Metal–Organic Frameworks (MOFs) / H.-C. Zhou, S. Kitagawa // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – Vol. 43, № 16. – P. 5415-5418.
49. Batten S. Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines / S. Batten [et al.] // *CrystEngComm*. – 2012. – Vol. 14. – P. 3001-3004.
50. Seo Y.-K. Microwave synthesis of hybrid inorganic–organic materials including porous $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ from Cu(II)-trimesate mixture / Y.-K. Seo [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2009. – Vol. 119, № 1. – P. 331-337.
51. Choi J.-S. Metal–organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered / J.-S. Choi [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – Vol. 116, № 1. – P. 727-731.
52. Cho H.-Y. High yield 1-L scale synthesis of ZIF-8 via a sonochemical route / H.-Y. Cho [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – Vol. 169. – p. 180-184.

53. Beldon P.J. Rapid Room-Temperature Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks by Using Mechanochemistry / P.J. Beldon [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – Vol. 49, № 50. – P. 9640-9643.
54. Cho H.-Y. CO₂ adsorption and catalytic application of Co-MOF-74 synthesized by microwave heating / H.-Y. Cho [et al.] // *Catalysis Today*. – 2012. – Vol. 185, № 1. – P. 35-40.
55. Lee D.-J. Preparation of Ni-MOF-74 membrane for CO₂ separation by layer-by-layer seeding technique / D.-J. Lee [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – Vol. 163. – P. 169-177.
56. Taylor-Pashow K.M.L. Postsynthetic Modifications of Iron-Carboxylate Nanoscale Metal–Organic Frameworks for Imaging and Drug Delivery / K.M.L. Taylor-Pashow [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131, № 40. – P. 14261-14263.
57. Martinez-Joaristi A. Electrochemical Synthesis of Some Archetypical Zn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺ Metal Organic Frameworks / A. Martinez-Joaristi [et al.] // *Crystal Growth & Design*. – 2012. – Vol. 12, № 7. – P. 3489-3498.
58. Jhung S.H. Microwave Synthesis of Chromium Terephthalate MIL-101 and Its Benzene Sorption Ability / S.H. Jhung [et al.] // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 19, № 1. – P. 121-124.
59. Basudev S. Visible Light Photocatalyzed Redox-Neutral Organic Reactions and Synthesis of Novel Metal-Organic Frameworks. / S. Basudev. – New York: Springer International Publishing, 2017. – 274 p.
60. Исаева В.И. Металлоорганические каркасы – новые материалы для хранения водорода / В.И. Исаева, Л.М. Кустов // *Российский химический журнал*. – 2006. – Т. L, № 6. – С. 56-72.
61. Hagrman P.J. Organic–Inorganic Hybrid Materials: From «Simple» Coordination Polymers to Organodiamine-Templated Molybdenum Oxides / P.J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1999. – Vol. 38, № 18. – P. 2638-2684.

62. Cao F. Helium Recovery by a Cu-BTC Metal–Organic-Framework Membrane / F. Cao [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2012. – Vol. 51, № 34. – P. 11274-11278.
63. Takamizawa S. Single-Crystal Membrane for Anisotropic and Efficient Gas Permeation / S. Takamizawa, Y. Takasaki, R. Miyake // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132, № 9. – P. 2862-2863.
64. Ranjan R. Microporous Metal Organic Framework Membrane on Porous Support Using the Seeded Growth Method / R. Ranjan, M. Tsapatsis // *Chemistry of Materials*. – 2009. – Vol. 21, № 20. – P. 4920-4924.
65. Yoo Y. Isoreticular Metal–Organic Frameworks and Their Membranes with Enhanced Crack Resistance and Moisture Stability by Surfactant-Assisted Drying / Y. Yoo, V. Varela-Guerrero, H.-K. Jeong // *Langmuir*. – 2011. – Vol. 27, № 6. – P. 2652-2657.
66. Zhao Z. Synthesis, characterization and gas transport properties of MOF-5 membranes / Z. Zhao [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Vol. 382, № 1. – P. 82-90.
67. Hara N. Diffusive separation of propylene/propane with ZIF-8 membranes / N. Hara [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – Vol. 450. – P. 215-223.
68. Kasik A. Synthesis and stability of zeolitic imidazolate framework-68 membranes / A. Kasik, X. Dong, Y.S. Lin // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – Vol. 204. – P. 99-105.
69. Larikov D.D. Review of CO₂/CH₄ separation membranes / D.D. Larikov, S.T. Oyama // *Membranes Science and Technology*. – 2011. – Vol. 14. – P. 91-115.
70. Weitkamp J. Zeolites and catalysis / J. Weitkamp // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 131, № 1. – P. 175-188.
71. Ткачев С.М. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций / С.М. Ткачев, А.И. Вегера. – Новополюк: ПГУ, 2006. – 345 с.

72. Loewenstein W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates / W. Loewenstein // *American Mineralogist*. – 1954. – Vol. 39, № 1-2. – P. 92-96.
73. Tavolaro A. Zeolite Membranes / A. Tavolaro, E. Drioli // *Advanced Materials*. – 1999. – Vol. 11, № 12. – P. 975-996.
74. Yan Y. Preparation of Zeolite ZSM-5 Membranes by In-Situ Crystallization on Porous α - Al_2O_3 / Y. Yan, M.E. Davis, G.R. Gavalas // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1995. – Vol. 34, № 5. – P. 1652-1661.
75. Lindmark J. Impregnation of zeolite membranes for enhanced selectivity / J. Lindmark [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Vol. 365, № 1. – P. 188-197.
76. Heng S. Low-temperature ozone treatment for organic template removal from zeolite membrane / S. Heng [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – Vol. 243, № 1. – P. 69-78.
77. Gibbons W.T. Inhibiting crystal swelling in MFI zeolite membranes / W.T. Gibbons [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Vol. 357, № 1. – p. 54-61.
78. Borisevich O. Experimental Study of Binary Mixture Permeation of Hydrogen and Helium in Nanocomposite MFI-alumina Membrane for Tritium Processes / O. Borisevich [et al.] // *Procedia Engineering*. – 2012. – Vol. 44. – P. 727-729.
79. Leung Y.L.A. Microfabricated ZSM-5 zeolite micromembranes / Y.L.A. Leung, K.L. Yeung // *Chemical Engineering Science*. – 2004. – Vol. 59, № 22. – P. 4809-4817.
80. Au L.T.Y. An investigation of the relationship between microstructure and permeation properties of ZSM-5 membranes / L.T.Y. Au, K.L. Yeung // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – Vol. 194, № 1. – P. 33-55.
81. Aoki K. Gas permeation properties of A-type zeolite membrane formed on porous substrate by hydrothermal synthesis / K. Aoki, K. Kusakabe, S. Morooka // *Journal of Membrane Science*. – 1998. – Vol. 141, № 2. – P. 197-205.

82. Kita H. Plasma Polymerization over Porous Inorganic Membranes and the Permeability of the Membranes (II) / Kita H. [et al.] // Journal of Photopolymer Science and Technology. – 1996. – Vol. 9, № 2. – P. 237-242.
83. Guan G. Gas Permeation Properties of Ion-Exchanged LTA-Type Zeolite Membranes / G. Guan, K. Kusakabe, S. Morooka // Separation Science and Technology. – 2001. – Vol. 36, № 10. – P. 2233-2245.
84. Cui Y. Preparation and gas separation properties of zeolite T membrane / Y. Cui, H. Kita, K. Okamoto // Chemical Communications. – 2003. – № 17. – P. 2154-2155.
85. Tomita T. Gas separation characteristics of DDR type zeolite membrane / T. Tomita, K. Nakayama, H. Sakai // Microporous and Mesoporous Materials. – 2004. – Vol. 68, № 1. – P. 71-75.
86. Kanezashi M. Gas permeation through DDR-type zeolite membranes at high temperatures / M. Kanezashi [et al.] // AIChE Journal. – 2008. – Vol. 54. – P. 1478-1486.
87. Lin Y.S. Recent progress in polycrystalline zeolite membrane research / Y.S. Lin, M.C. Duke // Current Opinion in Chemical Engineering. – 2013. – Vol. 2, № 2. – P. 209-216.
88. Kanezashi M. Permeation and Diffusion Characteristics of MFI-Type Zeolite Membranes at High Temperatures / M. Kanezashi, Y.S. Lin // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 113, № 9. – P. 3767-3774.
89. Jeazet H.T. Metal–organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation / H.T. Jeazet, C. Staudt, C. Janiak // Dalton Transactions. – 2012. – Vol. 41, № 46. – P. 14003-14027.
90. Zornoza B. Metal organic framework based mixed matrix membranes: An increasingly important field of research with a large application potential / B. Zornoza [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2013. – Vol. 166. – P. 67-78.
91. Ren H. Affinity between Metal–Organic Frameworks and Polyimides in Asymmetric Mixed Matrix Membranes for Gas Separations / H. Ren [et al.] //

- Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2012. – Vol. 51, № 30. – P. 10156-10164.
92. Bushell A.F. Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF-8 / A.F. Bushell [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2013. – Vol. 427. – P. 48-62.
 93. Adams R. Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations / R. Adams [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2010. – Vol. 131, № 1. – P. 13-20.
 94. Koros W. J. Sorption and transport of various gases in polycarbonate / W.J. Koros, A.H. Chan, D.R. Paul // Journal of Membrane Science. – 1977. – Vol. 2. – P. 165-190.
 95. Bae T.-H. High-Performance Gas-Separation Membrane Containing Submicrometer-Sized Metal–Organic Framework Crystals / T.-H. Bae [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – Vol. 49, № 51. – P. 9863-9866.
 96. Sorribas S. (ZIF-8)-Based Materials for the Preparation of Mixed Matrix Membranes / S. Sorribas [et al.] // Procedia Engineering. – 2012. – Vol. 44. – P. 136-139.
 97. Zornoza B. Hollow silicalite-1 sphere-polymer mixed matrix membranes for gas separation / B. Zornoza [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2011. – Vol. 77, № 1. – P. 137-145.
 98. Zornoza B. Functionalized flexible MOFs as fillers in mixed matrix membranes for highly selective separation of CO₂ from CH₄ at elevated pressures / B. Zornoza [et al.] // Chemical Communications. – 2011. – Vol. 47, № 33. – P. 9522-9524.
 99. Wang Q.M. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification / Q.M. Wang [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2002. – Vol. 55, № 2. – P. 217-230.

100. Sonnauer A. Giant Pores in a Chromium 2,6-Naphthalenedicarboxylate Open-Framework Structure with MIL-101 Topology / A. Sonnauer [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – Vol. 48, № 21. – P. 3791-3794.
101. Askari M. Natural gas purification and olefin/paraffin separation using thermal cross-linkable co-polyimide/ZIF-8 mixed matrix membranes / M. Askari, T.-S. Chung // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – Vol. 444. – P. 173-183.
102. Mahajan R. Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials / R. Mahajan [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – Vol. 86, № 4. – P. 881-890.
103. Car A. Hybrid membrane materials with different metal–organic frameworks (MOFs) for gas separation / A. Car, C. Stropnik, K.-V. Peinemann // *Desalination*. – 2006. – Vol. 200, № 1. – P. 424-426.
104. Gascon J. Manufacture of dense coatings of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1) on α -alumina / J. Gascon, S. Aguado, F. Kapteijn // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – Vol. 113, № 1. – P. 132-138.
105. Akbari A. Matrimid® 5218 based mixed matrix membranes containing metal organic frameworks (MOFs) for helium separation / A. Akbari, J. Karimi-Sabet, S.M. Ghoreishi // *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*. – 2020. – Vol. 148. – P. 107804.
106. Stern S.A. Helium recovery by permeation / S.A. Stern [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1965. – Vol. 57, № 2. – P. 49-60.
107. Rufford T.E. A review of conventional and emerging process technologies for the recovery of helium from natural gas / T.E. Rufford [et. al.] // *Adsorption Science & Technology*. – 2014. – Vol. 32, № 1. – P. 49–72.
108. Шелби Д. Структура, свойства и технология стекла / Д. Шелби. – Москва: Мир, 2006. – 288 с.
109. Zachariasen W.H. The atomic arrangement glass / W.H. Zachariasen // *Journal of the American Chemical Society*. – 1932. – Vol. 54, № 10. – P. 3841-3851.
110. Huang P.Y. Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene / P.Y. Huang [et al.] // *Nano Letters*. – 2012. – Vol. 12, № 2. – P. 1081-1086.

111. Norton F.J. Helium Diffusion Through Glass / F.J. Norton // Journal of the American Ceramic Society. – 1953. – Vol. 36, № 3. – P. 90-96.
112. Braaten E.O. The diffusion of helium through fused silica / E.O. Braaten, G.F. Clark // Journal of the American Ceramic Society. – 1935. – Vol. 57. – P. 2714-2717.
113. Burton E.F. Diffusion of helium through quartz: Relation to temperature / E.F. Burton, E.O. Braaten, J.O. Wilhelm // Canadian Journal of Research. – 1933. – Vol. 8. – P. 463-467.
114. T'Sai L.S. The diddusion of gases through fused quartz / L.S. T'Sai, J.R. Hogness // Journal of Physical Chemistry. – 1932. – Vol. 36. – P. 2595-2600.
115. Barrer R.M. The mechanism of activated diffusion through silica glass / R.M. Barrer // Journal of Chemical Society. – 1934. – Vol. 136. – P. 378-386.
116. Williams G.A. The diffusion hydrogen and helium through silica glass and other glasses / G.A. Williams, J.B. Ferguson // Journal of the American Ceramic Society. – 1922. – Vol. 44. – P. 2160-2167.
117. Altemose V.O. Helium diffusion through Glass / V.O. Altemose // Journal of Applied Physics. – 1961. – Vol.32, № 7. – P. 1309-1316.
118. Ботвинкин О.К. Кварцевое стекло / О.К. Ботвинкин, А.И. Запорожский – М.: Стройиздат, 1965. – 260 с.
119. Lee R. W. Diffusion of hydrogen and deuterium in fused quartz / R.W. Lee, R.C. Frank, D.E. Swets // Journal of Chemical Physics. – 1962. – Vol. 36. – P. 1062-1071.
120. Fanderlik I. Silica glass and its applications / I. Fanderlik.– Amsterdam; New York: Elsevier, 1991. – 304 p.
121. Kurita N. Measurements of hydrogen permeation through fused silica and borosilicate glass by electrochemical pumping using oxide protonic conductor / N. Kurita [et al.] // Solid State Ionics. – 2002. – Vol. 146. – P. 101-111.
122. Johnson J.B. The passage of hydrogen through quartz glass / J.B. Johnson, R.C. Burt // J.O.S.A.&R.S.I. –1922. – Vol. 6. – P. 734-738.

123. Laska H.M. Permeation, diffusion, and solubility of deuterium in Pyrex glass / H.M. Laska, R.H. Doremus, P.J. Jorgensen // *Journal of Chemical Physics*. – 1969. – Vol. 50. – P. 135-137.
124. Swets D.E. Diffusion Coefficients of Helium in Fused Quartz / D.E. Swets, R.W. Lee, R.C. Frank // *Journal of Chemical Physics*. – 1961. – Vol. 34, № 1. – P. 17-22.
125. Leiby C.C. Diffusion Coefficients, Solubilities, and Permeabilities for He, Ne, H₂, and N₂ in Vycor Glass / C.C. Leiby, C.L. Chen // *Journal of Applied Physics*. – 1960. – Vol. 31, № 2. – P. 268-274.
126. Tsugawa R.T. Permeation of helium and hydrogen from glass-microsphere laser targets / R.T. Tsugawa [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1976. – Vol. 47, №5. – P. 1987-1993.
127. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах: пер. с англ. / Р. Бэррер; под ред. Б.Д. Тазулахова. – М.: Гос. изд-во иностр. лит., 1948. – 504 с.
128. Barrer R.M. Solution and diffusion of helium and neon in tridymite and cristobalite / R.M. Barrer, D.E.W. Vaughan // *Transactions of the Faraday Society*. – 1967. – Vol. 63. – P. 2275-2290.
129. Axinte E. Glasses as engineering material: A review / E. Axinte // *Materials and Design*. – 2011. – Vol. 32, №4. – P. 1717-1732.
130. Shelby J.E. Fuels-hydrogen storage: hydrogen storage in glass microspheres. *Encyclopedia of electrochemical power sources* / J.E. Shelby, F.C. Raszewski, M.M. Hall. – Elsevier, 2009. – P. 488-492.
131. Пат. 2291740 Российская Федерация, МПК В01D6912, В01D61/00, В01D53/22. Система и способ разделения газовой смеси / В.П. Фомичев [и др.]; заявитель и патентообладатель Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СОРАН. – № 2005105093/15; заявл. 10.08.2006; опубл. 20.01.2007, Бюл. № 2. – 8 с.
132. Vassilev S.V. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behavior / S.V. Vassilev, C.G. Vassileva // *Fuel*. – 2007. – Vol. 86, № 10-11. – P. 1490-1512.

133. Кизильштейн Л.Я. Компоненты зол и шлаков ТЭС / Л.Я. Кизильштейн [и др.]. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 176 с.
134. Raask E. Cenospheres in pulverized-fuel ash / E. Raask // Journal of the Institute of Fuel. – 1968. – Vol. 43, № 332. – P. 339-344.
135. Кизельштейн Л.Я. Алюмосиликатные микросферы золы пылеугольного сжигания углей / Л.Я. Кизельштейн [и др.] // Химия твердого топлива. – 1987. – № 6. – С. 122–126.
136. Vassilev S.V. Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations / S.V. Vassilev, C.G. Vassileva // Fuel Processing Technology. – 1996. – Vol. 47, № 3. – P. 261–280.
137. Ngu L. Characterization of ash cenospheres in fly ash from Australian power station / L. Ngu, H. Wu, D. Zhang // Energy and Fuel. – 2007. – Vol. 21, №6. – P. 3437-3445.
138. Raask E. Fusion of silicate particles in coal flames / E. Raask // Fuel. – 1969. – Vol. 48. – P. 366-374.
139. Kolay P.K. Studies of lagoon ash from Sarawak to assess the impact on the environment / P.K. Kolay, H. Singh // Fuel. – 2010. – Vol. 89, №2. – P. 346-351.
140. Kolay P.K. Physical, chemical, mineralogical and thermal properties of cenospheres from an ash lagoon / P.K. Kolay, D.N. Singh // Cement and Concrete Research. – 2001. – Vol. 31, № 4. – P. 539-542.
141. Sokol E.V. Hollow silicate microspheres from fly ashes of the Chelyabinsk brown coals (South Ural, Russia) / E.V.Sokol [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2000. – Vol. 67, № 1. – P. 35-52.
142. Goodarzi F. Morphology and chemistry of fine particles emitted from a Canadian coal-fired power plant / F. Goodarzi // Fuel. – 2006. – Vol. 85, № 3. – P. 273-280.
143. Goodarzi F. Plerosphere and its role in reduction of emitted fine fly ash particles from pulverized coal-fired power plants / F. Goodarzi, H. Sanei // Fuel. – 2009. – Vol. 88, № 2. – P. 382-386.
144. Vassilev S.V. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 2. Characterization of ceramic cenosphere and

- salt concentrates / S.V. Vassilev [et al.] // *Fuel.*– 2004.– Vol. 83, № 4–5.– P. 585-603.
145. Cardoso R.J. Effect of particle size and surface treatment on constitutive properties of polyester-cenosphere composites / R.J. Cardoso, A. Shukla // *Journal of materials science.* – 2002. – Vol. 37, № 3. – P. 603-613.
146. Del Monte M. Morphology and mineralogy of fly ash from a coal-fueled power plant / M. Del Monte, C. Sabbioni // *Archives for meteorology, geophysics, and bioclimatology.* – 1984. – Vol. 35, № 1-2. – P. 93-104.
147. Пат. 2212276 Российская Федерация, МПК В03В7/00. Способ разделения ценосфер летучих зол тепловых электростанций / А.Г. Аншиц [и др.]; заявитель и патентообладатель Аншиц Александр Георгиевич, Левинский Александр Иванович, Верещагин Сергей Николаевич, Подойницын Сергей Владимирович. – № 2001112067/03; заявл. 03.05.2001; опубл. 20.09.2003, Бюл. № 26. – 20 с.
148. Пат. 2328347 Российская Федерация, МПК G21F9/16. Способ иммобилизации радиоактивных отходов в минералоподобной матрице / А.Г. Аншиц [и др.]; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук. – № 2010127598/07; заявл. 02.07.2010; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. – 10 с.
149. Пат. 2407595 Российская Федерация, МПК В03С1/00. Способ получения магнитных микросфер разных фракций из летучей золы тепловых станций / О.М. Шаронова [и др.]; заявитель и патентообладатель Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук. – № 2009127956/03; заявл. 20.07.2009; опубл. 27.12.2010, Бюл. № 36. – 9 с.
150. Anshits N.N. Chemical composition and structure of the shell of fly ash non-perforated cenospheres produced from the combustion of the Kuznetsk coal (Russia) / N.N. Anshits [et al.] // *Fuel.* – 2010. – Vol. 89, № 8. – P. 1849-1862.

151. Fomenko E.V. Composition and morphology of fly ash cenospheres produced from the combustion of Kuznetsk coal / E.V. Fomenko [et al.] // *Energy Fuels*. 2013. – Vol. 27, № 9. –P. 5440-5448.
152. Vereshchagina T.A. Synthesis and structure of analcime and analcime-zirconia composite derived from coal fly ash cenospheres / T.A. Vereshchagina [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2018. – Vol. 258. – P. 228-235.
153. Vereshchagina T.A. $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ coated microsphere glass supports derived from coal fly ash cenospheres as a novel sorbent for radionuclide trapping / T.A. Vereshchagina [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2019. – Vol. 7. – P. 102887.
154. Vereshchagina T.A. Cenosphere-sourced hydrothermal synthesis of pollucite-analcime solid solutions as a low-temperature method to immobilize ^{137}Cs in a mineral-like form / T.A. Vereshchagina [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2020. – Vol. 532. – P. 152073.
155. Vereshchagina T.A. Hydrothermal Co-processing of coal fly ash cenospheres and soluble Sr(II) as environmentally sustainable approach to Sr-90 immobilization in a mineral-like Form / T.A. Vereshchagina [et al.] // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – P. 5586.
156. Панкова М.В. Микросферические носители и сорбенты для процессов, протекающих в агрессивных средах / М.В. Панкова [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2010. – Т. 18, № 5. – С. 593-601.
157. Tranter T.J. An inorganic microsphere composite for the selective removal of $^{137}Cesium$ from acidic nuclear waste solutions. 1: Equilibrium capacity and kinetic properties of the sorbent / T.J. Tranter, T.A. Vereshchagina, V. Utgikar // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2009. – V. 27, № 2. –P. 199-218.
158. Фоменко Е.В. Нанесенные pH-чувствительные спиновые зонды на основе перфорированных ценосфер / Е.В. Фоменко [и др.] // *Известия академии наук. Серия химия*. – 2008. – Т. 57, № 3. – С. 482-487.

159. Аншиц А.Г. Скорость детонации эмульсионных взрывчатых веществ с ценосферами / А.Г. Аншиц [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41, № 5. – С. 119-127.
160. Fomenko E.V. Influence of the composition and structure of the glass-crystalline shell of cenospheres on helium permeability / E.V. Fomenko [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2012. – Vol. 38, № 2. – P. 218-227.
161. Фоменко Е. В. Гелиевая проницаемость микросферических мембран на основе муллитизированных микросфер / Е.В. Фоменко [и др.] // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 435, № 5. – С. 640-642.
162. Зиновьев В.Н. Проницаемость полых микросферических мембран по отношению к гелию / В.Н. Зиновьев [и др.] // Инженерно-физический журнал. – 2016. – Т. 89, № 1. – С. 24-36.
163. Зиновьев В.Н. Экспериментальное определение коэффициента гелиевой проницаемости на примере полых микросферических мембран / В.Н. Зиновьев [и др.] // Теплофизика и аэромеханика. – 2018. – Т. 25, № 6. – С. 855-865.
164. Пат. 2443463 Российская Федерация, МПК В01D69/00. Микросферическая газопроницаемая мембрана и способ ее получения / Е.В. Фоменко [и др.]; заявитель и патентообладатель Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук. – № 2010153627/05; заявл. 27.12.2010; опубл. 27.02.2012, Бюл. № 6. – 13 с.
165. Черных Я.Ю. Исследование гелиевой проницаемости узкой фракции ценосфер энергетических зол / Я.Ю. Черных, С.Н. Верещагин // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2011. – Т. 4, № 2. – С. 135-147.
166. Верещагин А.С. Оценка эффективности коэффициента проницаемости стенок микросфер / А.С. Верещагин [и др.] // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2010. – Т. 5, № 2. – С. 8-16.
167. Верещагин А.С. Стекланные шарики для солнечного газа / А.С. Верещагин // Наука из первых рук. – 2010. – Т. 35, № 5. – С. 33-37.

168. ГОСТ 16190-70. Сорбенты. Метод определения насыпной плотности. – М.: Изд-во стандартов, 1970. – 7 с.
169. ГОСТ 23148-98 (ИСО 3954-77). Порошки, применяемые в порошковой металлургии. Отбор проб. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 12 с.
170. Основные процессы и аппараты химической технологии / под ред. Ю.И. Дытнерского. – М.: Химия, 1991. – 469 с.
171. ГОСТ 5382-91. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализ. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 58 с.
172. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures / H.M. Rietveld // *Journal of Applied Crystallography*. – 1969. – Vol. 2. – P. 65-71.
173. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization / L.A. Solovyov // *Journal of Applied Crystallography*. – 2004. – Vol. 37. – P. 743-749.
174. Derivative Difference Minimization Program DDM version 1.8 [Электронный ресурс]. URL: http://www.icct.ru/Eng/Content/Persons/Sol_LA/DDM/DDM-eng.php (дата обращения 19.06.2022).
175. Thompson P. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 / P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings // *Journal of Applied Crystallography*. – 1987. – Vol. 20, № 2. – P. 79-83.
176. Vereshchagina T. A. Microsphere zeolite materials derived from coal fly ash cenospheres as precursors to mineral-like aluminosilicate hosts for $^{135,137}\text{Cs}$ and ^{90}Sr / T.A. Vereshchagina [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – Vol. 437. – P. 11-18.
177. Сокол Э.В. Природа, химический и фазовый состав энергетических зол челябинских углей / Э.В. Сокол [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 110 с.
178. Шпирт М.Я. Неорганические компоненты твердых топлив / М.Я. Шпирт [и др.]. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
179. International Center for Diffraction Data [Электронный ресурс]. URL: <https://www.icdd.com/>.

180. Fomenko E.V. Characterization of Fly Ash Cenospheres Produced from the Combustion of Ekibastuz Coal / E.V. Fomenko, N.N. Anshits, N.G. Vasilieva, O.A. Mikhaylova, E.S. Rogovenko, A.M. Zhizhaev, A.G. Anshits // *Energy & Fuels*. – 2015 – Vol. 29, №. 8. – P. 5390-5403.
181. Fomenko E.V. Gas permeation properties of hollow glass-crystalline microspheres / E.V. Fomenko, E.S. Rogovenko, L.A. Solovyov, A.G. Anshits // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 20, № 4. – P. 9997-10000.
182. Бетехтин А.Г. Курс минералогии / А.Г. Бетехтин. – М.: Государственное издательство геологической литературы, 1951. – 543 с.
183. Роговенко Е.С. СЭМ-ЭДС-исследование взаимосвязи состава и строения стеклокристаллической оболочки ценосфер энергетических зол / Е.С. Роговенко, Е.В. Фоменко, С.В. Кухтецкий // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2022. – Т. 15, № 2. – С. 226-235.
184. Fomenko E.V. Composition and structure of the shells of aluminosilicate microspheres in fly ash formed on the combustion of Ekibastuz coal / E.V. Fomenko, N.N. Anshits, N.G. Vasil'eva, E S. Rogovenko, O.A. Mikhaylova, E.V. Mazurova, L.A. Solovyev, A.G. Anshits // *Solid Fuel Chemistry*. – 2016. – Vol. 50, №.4. – P. 238-247.
185. Zheng Q. Mineralogy and geochemistry of ammonian illite in intra-seam partings in Permo-Carboniferous coal of the Qinshui Coalfield, North China / Q. Zheng, Q. Liu, S. Shi // *International Journal of Coal Geology*. – 2016. – Vol. 153. P. 111.
186. Минералы. Слоистые силикаты. Справочник / под ред. Ф.В. Чухрова. – М.: Наука, 1992. – 663 с.
187. Fomenko E.V. Composition of individual microspheres in a finely dispersed fraction from fly ash after the combustion of powdered Ekibastuz coal / E.V. Fomenko, G.V. Akimochkina, O.A. Kushnerova, E.S. Rogovenko, A.M. Zhizhaev, A.G. Anshits // *Solid Fuel Chemistry*. – 2020. – Vol. 54, №.2. – P.91-98.
188. Fomenko E.V. Scanning Electron Microscopy–Energy-Dispersive X-ray Spectrometry (SEM–EDS) Analysis of PM₁₋₂ Microspheres Located in Coal Char

- Particles with Different Morphologies / E.V. Fomenko [et al.] // Energy & Fuels. – 2020. – V. 34, № 7. – P. 8848-8856.
189. Schneider H. Structure and properties of mullite – A review / H. Schneider, J. Schreuer, B. Hilfmann // Journal of European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28, № 2. – P. 329-344.
190. Fischer R.X. Formation of aluminum rich 9:1 mullite and its transformation to low alumina mullite upon heating / R.X.Fischer, H. Schneider, D Voll // Journal of European Ceramic Society. – 1996. – Vol. 16, № 2. – P. 109-113.
191. Schneider H. Mullite / H. Schneider, S. Komarneni. – Weinheim: WILEY, 2005. – 487 p.
192. Cardile C.M. Mössbauer spectra and lattice parameters of iron-substituted mullites / C.M. Cardile, I.W.M. Brown, K.J.D.Mackenzie // Journal of Materials Science Letters. – 1987. – Vol. 6, № 3. – P. 357-362.
193. Parmentier J. Influence of synthesis and composition on mullite crystallization / J. Parmentier, S. Vilminot // Chemistry of Materials. – 1997. – Vol. 9, № 5. – P. 1134-1137.
194. Schneider H. Transition metal distribution in mullite / H. Schneider // Ceramic Transaction. – 1990. – Vol. 6. – P. 135-158.
195. Lacy E.D. Aluminium in glasses and melts / E.D. Lacy // Physics and Chemistry Glasses. – 1963. – Vol. 4. – P. 234-238.
196. Schmücker M. A new approach on the coordination of Al in non-crystalline gels and glasses of the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ / M. Schmücker, H. Schneider // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1996. – Vol. 100. – P. 1550-1555.
197. Risbud S.H. Solid state NMR evidence of 4-, 5-, and 6-fold aluminium sites in roller-quenched $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glasses / S.H. Risbud [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 1987. – Vol. 70. – P. C-10-C-12.
198. Peeters M.P.J. A ^{27}Al MAS, MQMAS and off-resonance nutation NMR study of aluminium containing silica-based sol-gel materials / M.P.J. Peeters, A.P.M.

- Kentgens // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. – 1997. Vol. 9, № 2-4. – P. 203-217.
199. Schmücker M. New evidence for tetrahedral triclusters in alumino silicate glasses / M. Schmücker, H. Schneider // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2002. – Vol. 311. – P. 211-215.
200. Winkler A. Structure and diffusion in amorphous aluminium silicate: A molecular dynamics computer simulation / A. Winkler [et al.] // Journal of Chemical Physics. – 2004. – Vol. 120, № 1. – P. 384-393.
201. Brawer S.A. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses (II). Soda-alkaline earth-alumina ternary and quaternary glasses / S.A. Brawer, W.B. White // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1977. – Vol. 23. – P. 261-278.
202. Takei T. Calculation of metastable immiscibility region in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system using molecular dynamics simulation / T. Takei [et al.] // Journal of Material Research. – 2000. – Vol. 15, № 1. – P. 186-193.
203. Hoang V.V. Structure and dynamics of liquid and amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ / V.V. Hoang, N.N. Linh, N.H. Hung // The European Physical Journal Applied Physics. – 2007. – Vol. 37. – P. 111-118.
204. Pfleiderer P. Structure and transport properties of amorphous aluminium silicates: computer simulation studies / P. Pfleiderer, J. Horbach, K. Binder // Chemical Geology. – 2006. – Vol. 229. – P. 186-197.
205. Vinh L.T. Computer simulation of local microstructure and dynamics in aluminumsilicate melt / L.T. Vinh [et al.] // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 28, № 3. – P. 035008.
206. Walters L.S. Permeabilities of helium and deuterium through a borosilicate glass / L.S. Walters // Journal of the American Ceramic Society. – 1970. – Vol. 53. – P. 288-289.
207. Shelby J.E. Helium migration in sodium aluminosilicate glasses / J.E. Shelby, R.J. Eagan // Journal of the American Ceramic Society. – 1976. – Vol. 59. – P. 420-425.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю кандидату химических наук, старшему научному сотруднику ИХХТ СО РАН – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН Фоменко Елене Викторовне, научному консультанту заслуженному деятелю науки РФ, руководителю научного направления ФИЦ КНЦ СО РАН, заведующему лабораторией каталитических превращений малых молекул ИХХТ СО РАН, доктору химических наук, профессору Аншиц Александру Георгиевичу за неоценимую поддержку, важные замечания и советы по выполнению работы.

Автор выражает благодарность коллегам лаборатории каталитических превращений малых молекул ИХХТ СО РАН – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН за помощь в работе над диссертацией: Кушнеровой (Михайловой) О.А. за помощь в получении образцов узких фракций ценосфер, Соловьеву Л.А. за выполнение рентгенофазового анализа, а также сотрудникам Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН канд. хим. наук Мазуровой Е.В. и канд. техн. наук Жижаеву А.М. за помощь в проведении СЭМ-ЭДС исследования.