

СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И ГЕЛИЕВАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКИ ЦЕНОСФЕР

© 2019 г. Е. В. Фоменко^{1, *}, Н. Н. Аншиц¹, А. Г. Аншиц^{1, 2, **}

¹Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФГБНУ
“ФИЦ КНЦ СО РАН”, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

²ФГАОУ ВПО Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

*e-mail: fom@icct.ru

**e-mail: anshits@icct.ru

Поступила в редакцию 10.01.2018 г.

После доработки 14.09.2018 г.

Принята к публикации 08.10.2018 г.

Приведены результаты исследования взаимосвязи состава, строения и диффузионных свойств стеклокристаллической оболочки ценосфер в отношении гелия в широком диапазоне изменения компонентного и фазового состава, (мас. %): SiO₂ – 58–68, Al₂O₃ – 21–37, стеклофаза – 30–93, муллит – 1–50, кристобалит – 0–15, кварц – 1–7, анортит – 0–2. Установлено, что коэффициенты гелиевой проницаемости стеклофазы ценосфер превышают аналогичные величины для силикатных стекол. Высокая проницаемость стеклокристаллической оболочки ценосфер обеспечивает перспективность их использования в качестве мембранных элементов диффузионно-сорбционной технологии селективного извлечения гелия из газовых смесей.

Ключевые слова: ценосферы, стеклокристаллическая оболочка, силикатные стекла, диффузия, гелий

DOI: 10.1134/S0132665119010025

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время гелий производится в промышленном масштабе в основном с помощью криогенного разделения природного газа с содержанием гелия 0.1–2 об. %. Физической основой криогенной технологии является конденсация углеводородных фракций, являющихся основными компонентами природного газа. Выделение небольших объемов гелия требует высоких энергетических и капитальных затрат [1]. Альтернативной является мембранная технология, которая, благодаря низкой энергоёмкости, имеет неоспоримое преимущество по сравнению с традиционным криогенным методом [2].

Основным критерием при выборе мембранных материалов для производства высокочистого гелия является высокая селективность, которая обеспечивает необходимую чистоту продукта малым количеством стадий разделения [3]. Материалы на основе непористых силикатных стекол перспективны для создания высокоселективных газоразделительных мембран из-за высоких значений коэффициентов разделения смесей при высоких температурах (так, например при 400°С $\alpha_{\text{He/CH}_4} = 10^6$ [4], а $\alpha_{\text{He/N}_2} = 10^5$ [5]).

Диффузионные свойства силикатных стекол зависят от состава и структуры. Взаимосвязь состава, строения и газовой проницаемости силикатных стекол хорошо описывается двумерной моделью Захариасена [6], согласно которой строение стекла

представляет собой неупорядоченную сетку, состоящую из многочленных колец, образованных (SiO₄)-тетраэдрами. Процесс диффузии газов через стекло происходит за счет миграции атомов газа в свободном междоузельном пространстве. Ионы-модификаторы (K⁺, Na⁺, Ba²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Pb²⁺ и др.) занимают междоузельные полости в структурной сетке, тем самым препятствуя диффузии [7]. Проанализировав экспериментальные данные [8], авторы [9] предложили следующее уравнение, позволяющее количественно связать проницаемость гелия с составами силикатных стекол:

$$K(\text{He}/\text{glass}) = 1.54 \times 10^{-13} \times \exp[-(1/T)(15040 - 126G)], \quad (1)$$

где $K(\text{He}/\text{glass})$ – коэффициент проницаемости гелия, (моль м)/(м² с Па); T – температура, К; G – содержание оксидов-стеклообразователей (SiO₂ + B₂O₃ + P₂O₅), моль.

Отдельным направлением в мембранном материаловедении является получение и использование в качестве мембранных элементов полых стеклянных микросфер [10]. Это является основой диффузионно-сорбционной технологии разделения гелий-содержащих газовых смесей, объединяющей в себе короткоцикловую адсорбцию и мембранное разделение [11]. Мембранные модули на основе микросфер характеризуются большой поверхностью в единице объема – 10⁴–10⁵ м²/м³ [12], соответствующей уровню мембранных ячеек из полых волокон и на несколько порядков превышающей рулонные и плоские мембраны [13]. Они обладают долговременными газоразделительными свойствами, которые не зависят от повреждения отдельных глобул.

В качестве перспективных мембранных элементов, могут быть использованы полые стеклокристаллические алюмосиликатные микросферы – ценосферы. Ценосферы являются одним из микросферических компонентов летучих зол [14] и образуются в процессе промышленного пылевидного сжигания угля из минеральных алюмосиликатных прекурсоров. В последние годы на основе детально охарактеризованных узких фракций ценосфер определенного состава и строения [15–17] разработаны новые функциональные материалы. К ним относятся высокоселективные микросферические мембраны для диффузионного выделения гелия [12, 18, 19], эффективные комбинированные сорбенты [20, 21], в том числе с возможностью функционирования в агрессивных средах [22, 23], магнитоуправляемые капсулированные рН-чувствительные спиновые зонды для исследования биологических объектов [24], сенсibilizаторы эмульсионных взрывчатых веществ, способные заменить дорогостоящие полые синтетические микросферы [25].

Систематические данные по гелиевой проницаемости стеклокристаллических материалов в литературе практически отсутствуют, что не позволяет определить факторы, влияющие на проницаемость гелия. Перспективными объектами для такого исследования являются фракции неперфорированных ценосфер [12, 18, 19]. Показано, что с увеличением содержания в оболочке ценосфер фазы муллита в интервале 4–48 мас. % коэффициент гелиевой проницаемости при 25°С увеличивается почти на два порядка при сохранении селективности αHe/N₂ и αHe/Ne на уровне 10² и 10⁴ соответственно [12]. Известно, что гелиевая проницаемость кристаллических фаз существенно ниже проницаемости стеклофазы того же состава. Гелиевая проницаемость α-кварца (тригональная сингония), α-тридимита (ромбическая сингония) и α-кристобалита (тетрагональная сингония) с плотностями 2.65, 2.28 и 2.32 г/см³ соответственно в 10⁷ и 10⁴ раз ниже проницаемости кварцевого стекла с плотностью 2.2 г/см³ [26, 27]. Учитывая это, можно предположить, что проницаемость стеклокристаллических материалов определяется составом стеклофазы и особенностями ее строения.

Цель данной работы – исследование взаимосвязи состава, строения и диффузионных свойств стеклокристаллической оболочки ценосфер в отношении гелия, сравне-

ние экспериментальных значений коэффициентов проницаемости стеклофазы ценосфер с аналогичными данными для силикатных стекол в широком диапазоне изменения их состава, установление факторов, определяющих гелиевую проницаемость стеклокристаллической оболочки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были использованы узкие фракции немагнитных неперфорированных ценосфер, выделенные из концентратов ценосфер летучих зол, полученных от промышленного пылевидного сжигания каменного угля Кузнецкого бассейна на Новосибирской ТЭЦ-5 (серия *H*), Московской ТЭЦ-22 (серия *M*) и каменного угля Экибастузского бассейна на Рефтинской ГРЭС (серия *R*). Выделение узких фракций ценосфер проводили по технологической схеме, включающей стадии гранулометрической, магнитной сепарации, разделения в жидкостях разной плотности (вода, гексан), аэродинамической классификации в воздушном вихревом потоке с последующим гидростатическим отделением от перфорированных и разрушенных глобул [15–17]. Отдельные узкие фракции были подвергнуты термообработке при 1000 и 1100°C в окислительной атмосфере в течение 3 ч. Данный температурный режим был выбран по результатам термического анализа. Методом ДСК (STA 449 C Jupiter (Netzsch)) были определены температуры кристаллизации фаз, при которых наблюдались характерные экзотермические эффекты. Было установлено, что кристаллизация фаз происходит в интервале температур 980–1100°C.

В результате термообработки в алюмосиликатной оболочке ценосфер, включающей по данным РФА стеклофазу, фазу кварца и муллита (0), были образованы дополнительные фазы: β -кристобалит и анортит, а также муллит (I), отличающийся от муллита (0), большими параметрами решетки и меньшим размером кристаллов [12].

Для каждой фракции ценосфер были определены насыпная плотность, распределение частиц по размерам, средний диаметр глобул, толщина и плотность стеклокристаллической оболочки, химический и фазовый состав, а также содержание глобул определенного морфологического типа. Подробные методики определения этих параметров, включая контроль чистоты выделенных фракций, приведены в работах [15–18]. Химический состав, включающий содержание оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия, серы и фосфора, а также потери при прокаливании (ППП) определяли методами химического анализа согласно ГОСТ 5382-91 [28]. Фазовый состав и параметры элементарной ячейки определяли с применением полнопрофильного анализа по методу Ритвельда по методике, используемой для ценосфер [16, 18]. Состав стеклофазы был рассчитан по совокупности данных химического анализа и количественного рентгенофазового анализа. Физико-химические характеристики узких фракций ценосфер, выбранных для исследования диффузионных свойств, приведены в табл. 1, 2.

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.

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

$$\rho_g = \frac{M_g/100}{\frac{1}{\rho} - \sum_i \frac{M_{cri}/100}{\rho_{cri}}}, \quad (2)$$

Таблица 1. Физико-химические характеристики узких фракций ценосфер

Фракция ценосфер	Физические характеристики				Содержание глобул определенного морфологического типа, частей %		Химический состав, мас. %								
	насыпная плотность, г/см ³	средний диаметр, мкм	кажущаяся толщина оболочки, мкм	глобулы со сплош- ной оболоч- кой	глобулы с пористой оболочкой	ППП	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
<i>H</i> - 0.08 - 0.063 + 0.05 vg	0.35	59	2.5	53	47	0.62	60.92	25.92	3.4	1.63	2.31	0.21	1.18	3.55	0.09
<i>HM-H-1A</i> - 0.16 + 0.125	0.38	144	6.8	5	95	0.20	67.52	21.27	3.46	1.21	1.71	0.17	0.97	3.37	0.10
<i>HM-H-1A</i> - 0.16 + 0.125 аэро (0.298)	0.30	129	4.7	54	46	0.44	62.25	21.75	3.43	1.68	2.10	0.38	0.95	3.42	0.10
<i>HM-M-1A</i> - 0.063 + 0.05 vg	0.29	58	2.1	85	15	0.96	59.20	32.10	2.30	1.01	0.71	0.19	0.64	2.53	0.08
<i>HM-M-5A</i> - 0.063 + 0.05	0.34	60	2.5	74	26	0.82	58.26	32.08	2.80	1.27	1.15	0.27	0.72	2.39	0.08
<i>HM-M-5A</i> - 0.063 + 0.05 аэро (0.321)	0.32	58	2.3	70	30	0.56	60.52	30.63	2.16	1.45	1.25	0.25	0.51	2.28	-
<i>HM-M-5A</i> - 0.1 + 0.08 аэро (0.260)	0.26	90	2.8	65	35	0.14	61.12	30.85	1.92	1.52	1.62	0.33	0.40	2.24	0.06
<i>HM-M-5A</i> - 0.1 + 0.08 аэро (0.303)	0.30	91	3.4	59	41	0.12	62.58	28.94	2.14	1.58	1.70	0.30	0.40	2.32	0.08
<i>HM-M-5A</i> - 0.16 + 0.125	0.34	146	6.2	22	78	0.40	67.16	23.66	2.05	1.92	1.44	0.28	0.43	2.60	-
<i>HM-M-1A</i> - 0.16 + 0.125 аэро (0.306)	0.31	144	5.4	36	64	0.72	65.16	25.34	3.43	0.91	1.35	0.12	0.41	2.38	-
<i>HM-R-5A</i> - 0.063 + 0.05	0.40	58	3.0	26	74	0.06	58.12	36.63	0.80	1.54	1.22	0.21	0.63	0.56	0.08
<i>HM-R-5A</i> vg - 0.063 + 0.05	0.37	60	2.8	31	69	0.14	60.80	34.65	1.02	1.02	1.12	0.10	0.31	0.51	0.10
<i>HM-R-5A</i> vg - 0.071 + 0.063	0.37	69	3.2	30	70	0.20	57.80	36.37	1.25	1.24	0.88	0.08	0.56	0.68	0.08

Таблица 2. Фазовый состав и содержание оксидов-стеклообразователей (G) в стеклофазе узких фракций ценосфер

Фракция ценосфер	Фазовый состав, мас. %								G , моль. %
	кварц	кварц I (Al ₂ Si)O ₂	кальцит	муллит (0)	муллит (I)	β -кристобалит	анортит	стеклофаза	
$H-0.08-0.063+0.05$ vg	1.2	1.8	0.6	3.7	—	—	—	92.7	71.1
$HM-H-1A-0.16+0.125$	3.2	3.5	0.3	1.5	—	—	—	91.5	75.2
$HM-H-1A-0.16+0.125$ аэро (0.298)	3.0	2.8	0.4	1.3	—	—	—	92.5	72.3
$HM-H-1A-0.063+0.05$ vg	1.3	—	0.4	8.9	—	—	—	89.4	73.6
$HM-M-5A-0.063+0.05$	0.2	1.3	0.7	8.4	—	—	—	89.4	72.1
$HM-M-5A-0.063+0.05$ аэро (0.321)	0.8	0.4	0.4	11.7	—	—	—	86.7	75.0
$HM-M-5A-0.1+0.08$ аэро (0.260)	2.0	—	0.5	13.7	—	—	—	83.8	75.1
$HM-M-5A-0.1+0.08$ аэро (0.303)	2.2	—	0.4	11.0	—	—	—	86.4	75.3
$HM-M-5A-0.16+0.125$	2.6	—	0.3	7.0	—	—	—	90.1	78.0
$HM-H-1A-0.16+0.125$ аэро (0.306)	2.4	—	0.4	8.2	—	—	—	89.0	77.8
$HM-M-5A-0.063+0.05$	1.4	—	0.3	30.1	—	—	—	68.2	79.1
$HM-M-5A$ vg $-0.063+0.05$	1.2	—	0.1	29.8	—	—	—	68.9	82.4
$HM-M-5A$ vg $-0.071+0.063$	1.2	—	0.4	38.9	—	—	—	59.5	85.0
$HM-M-5A-0.063+0.05$ 1000°C	0.3	1.4	—	9.5	20.9	—	—	67.9	82.5
$HM-M-5A-0.1+0.08$ аэро (0.260) 1000°C	0.4	1.9	—	15.8	14.9	0.3	—	66.7	82.9
$HM-M-5A-0.16+0.125$ 1000°C	0.5	2.1	—	7.2	16.5	—	—	73.7	85.7
$HM-M-5A-0.063+0.05$ 1000°C	0.8	1.4	—	31.5	6.0	0.5	0.4	59.4	83.5
$HM-M-5A-0.063+0.05$ 1100°C	0.3	2.2	—	37.2	13.0	14.7	2.4	30.2	90.1
$HM-M-5A$ vg $-0.063+0.05$ 1000°C	1.4	—	—	32.5	4.0	0.4	—	61.7	86.5
$HM-M-5A$ vg $-0.063+0.05$ 1100°C	1.1	0.5	—	33.1	9.8	13.9	0.7	40.9	87.8

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, анортит — 2.68; $M_{cr i}$ — содержание i -ой кристаллической фазы, мас. %.

В качестве образца сравнения при исследовании диффузионных свойств были использованы полые стеклянные микросферы 3M™ Glass Bubbles K37 (США) фрак-

ции $-0.063 + 0.05$ 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 и 1 мас. % кристаллита.

Исследование диффузионных свойств оболочки ценосфер и микросфер *ЗМК37* было проведено в отношении гелия в интервале температур $25-350^\circ\text{C}$. Методика включала определение проницаемости оболочки глобул, коэффициентов проницаемости стеклофазы и энергии активации процесса диффузии в отношении гелия [12, 18]. Диффузия гелия через оболочку осуществлялась за счет разности парциальных давлений снаружи и внутри глобул. Определение проницаемости Q , моль/Па с г основывалось на измерении падения давления газа во времени после перепуска в реактор, заполненный образцом. Относительная стандартная ошибка определения проницаемости не превышала 10% . Значения коэффициентов проницаемости стеклофазы оболочки ценосфер K , (моль м/м² с Па) были рассчитаны по уравнению:

$$K = \frac{(Q\delta \times 100)}{(SV_g)}, \quad (3)$$

где Q – проницаемость газа через оболочку ценосфер, моль/Па с г; δ – кажущаяся толщина оболочки ценосфер (табл. 1), м; S – геометрическая поверхность образца, рассчитанная как сумма поверхностей идентичных сфер с определенным средним диаметром (табл. 1), м²/г; V_g – содержание стеклофазы, об. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический и фазовый состав узких фракций ценосфер. Узкие фракции немагнитных неперфорированных ценосфер серия *H*, *M* и *R* характеризуются узким распределением глобул по размеру в интервале $40-250$ мкм, постоянным химическим, фазовым составом и содержат глобулы, имеющие определенную толщину и пористость. По своему химическому составу узкие фракции представляют собой многокомпонентную систему $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ с содержанием (мас. %): $56-68 - \text{SiO}_2$ и $20-39 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [15–17]. Эти значения согласуются с данными о содержаниях Al_2O_3 и SiO_2 во всех известных ценосферах, выделенных из разных источников [15, 17].

Зависимости содержания фазы кварца, муллита и стеклофазы от содержания Al_2O_3 приведены на рис. 1: с увеличением концентрации Al_2O_3 количество кварца и стеклофазы снижается, а фаза муллита увеличивается. На рис. 1, б видны две области монотонного увеличения содержания муллита при одновременном снижении количества стеклофазы. Муллит является основной кристаллической фазой термохимического превращения алюмосиликатных минералов угля (монтмориллонита, иллита, каолинита), из которых при сжигании образуются ценосферы.

Для исследования диффузионных свойств стеклокристаллической оболочки ценосфер из всех охарактеризованных узких фракций немагнитных неперфорированных ценосфер низкой плотности были выбраны 13 образцов, содержащих SiO_2 и Al_2O_3 в интервале $58-68$ и $21-37$ мас. % соответственно (табл. 1). Содержание муллита (0) и кварца составило $1-39$ и $1-7$ мас. %, содержание стеклофазы – $60-93$ мас. % (табл. 2). На зависимостях содержания кристаллических фаз от содержания Al_2O_3 в узких фракциях ценосфер (рис. 1) образцы, выбранные для исследования диффузионных свойств, выделены пустыми символами.

Структура оболочки ценосфер. По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) полированных срезов ценосфер видно, что оболочка глобул имеет кольцевое строение (рис. 2) и отличается толщиной (табл. 1) и степенью пористости. Доля

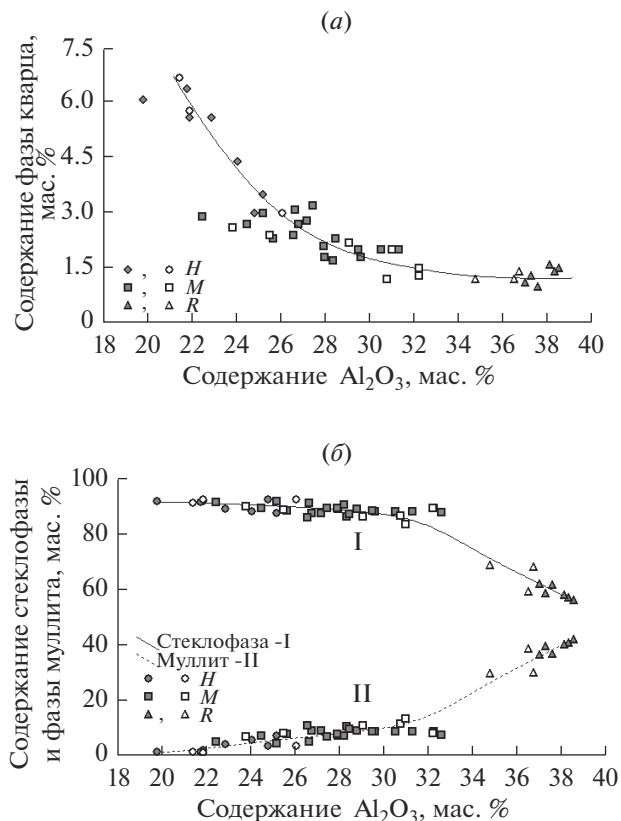


Рис. 1. Зависимости содержания фазы кварца (а), стеклофазы и фазы муллита (б) от содержания Al_2O_3 в исходных фракциях ценосфер (образцы, выбранные для исследования диффузионных свойств, выделены пустыми символами).

частиц со сплошной (рис. 2, а) или пористой (рис. 2, б) оболочкой характеризует морфологическую однородность фракций и достигает 85–95% (табл. 1). Оболочки ценосфер имеют сложное строение, включающее стеклокристаллическую матрицу и поверхностную наноразмерную пленку толщиной 30–50 нм, которая локализована на внешней и внутренней поверхностях глобул [15, 17]. С ростом концентрации Al_2O_3 в узких фракциях наблюдается снижение содержания фазы кварца и увеличение содержания фазы муллита (рис. 1). СЭМ-исследование индивидуальных глобул показало, что характерными являются три типа ценосфер: сферы, в которых кристаллы не проявляются (рис. 3, а, б); глобулы с планарно локализованными на внешней (рис. 3, в) и внутренней поверхности (рис. 3, г) игольчатыми кристаллами муллита; ценосферы, для которых наряду с планарными кристаллами (рис. 4, а, б) наблюдается кристаллизация всей оболочки (рис. 4, в, г). Сферы без кристаллов чаще встречаются во фракциях с максимальным содержанием (мас. %) стеклофазы – 92–93 кварца – 3–7 и муллита – 1–4 (рис. 3, а, б). Для ценосфер фракции *НМ-Н-1А* – 0.16 + 0.125, содержащей 21.3 мас. % Al_2O_3 и 1.5 мас. % муллита, кристаллы не обнаружены (рис. 3, а, б). По мере увеличения содержания Al_2O_3 игольчатые кристаллы муллита начинают проявляться под поверхностной пленкой и особенно четко становятся видны после ее удаления в

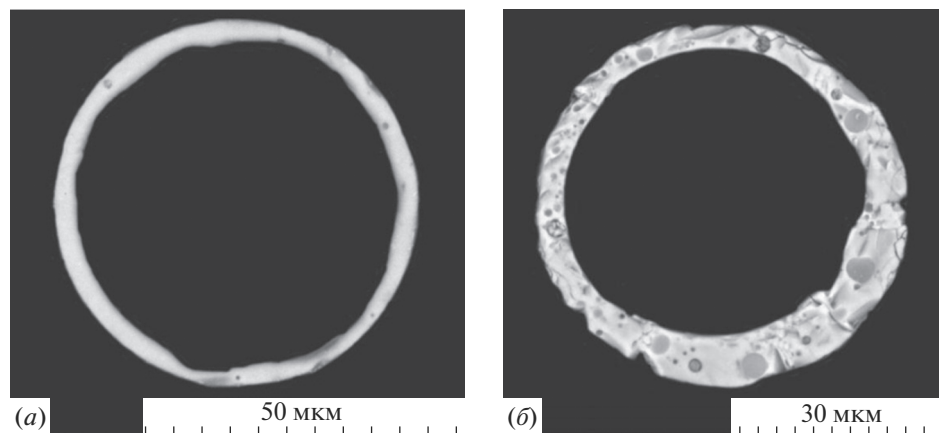


Рис. 2. СЭМ-изображения полированных срезов оболочки ценосфер: сплошная оболочка $HM-M-5A-0.063 + 0.05$ (a); пористая оболочка $H-0.08-0.063 + 0.05$ vg (b).

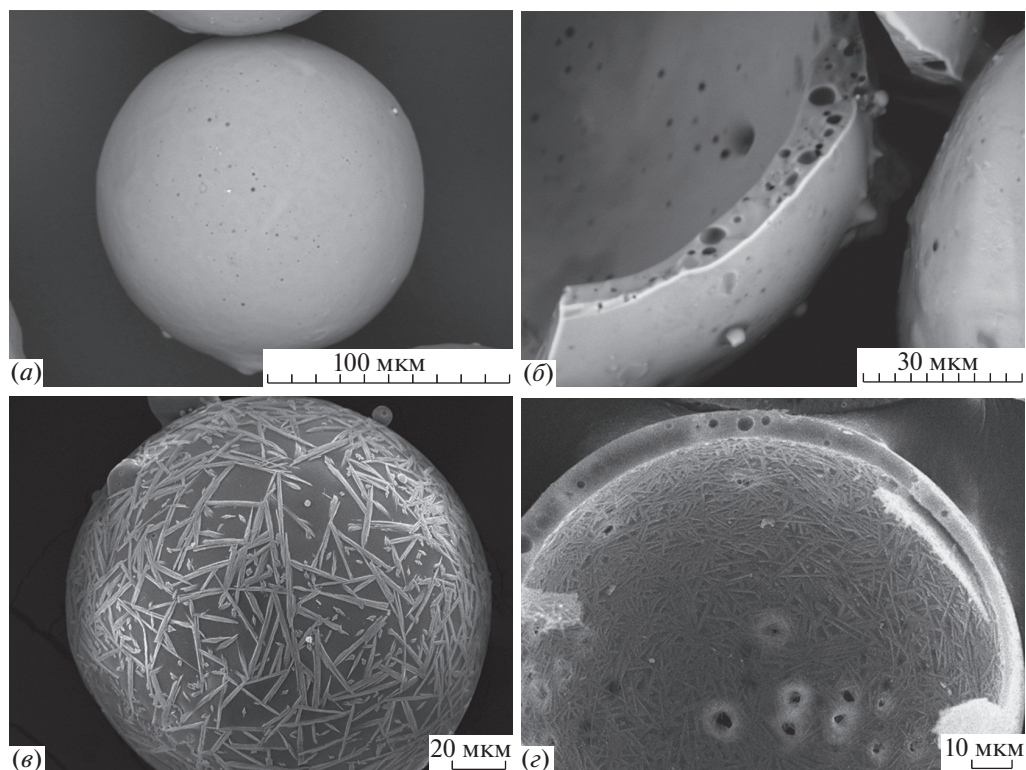


Рис. 3. СЭМ-изображения отдельных ценосфер (a, c), участков внутренней поверхности и сколов оболочки разрушенных глобул (b, d) для исходной фракции $HM-M-1A-0.16 + 0.125$ (a, b) и фракции $HM-M-1A-0.16 + 0.125$ аэро (0.306) после удаления поверхностной пленки кислотным травлением HF (c, d).

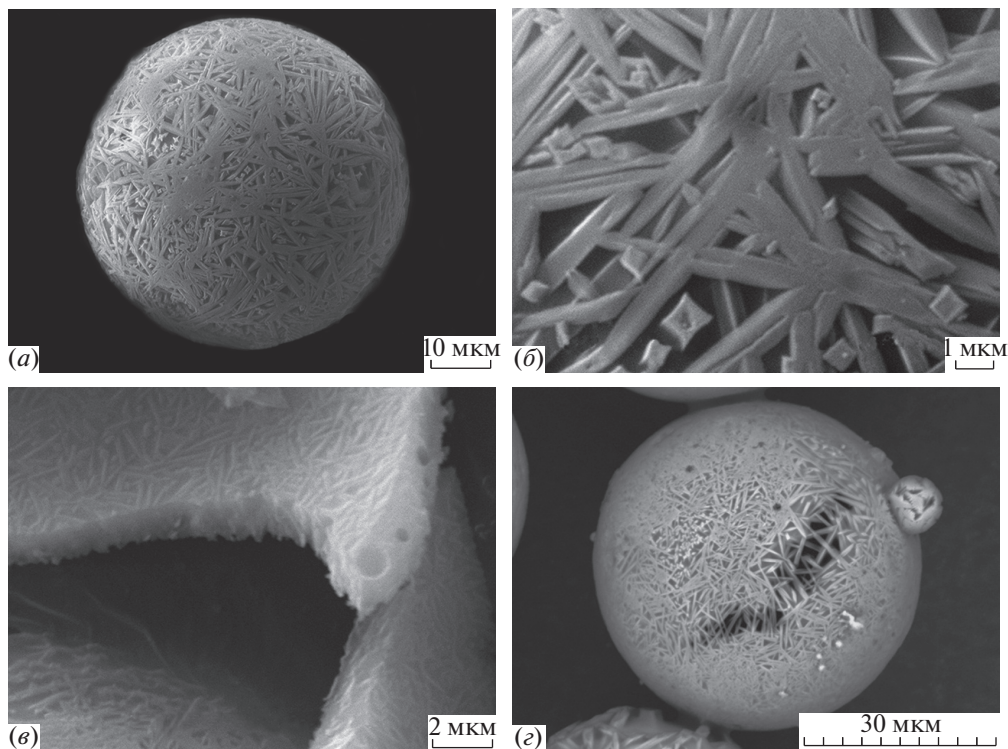


Рис. 4. СЭМ-изображения ценосфер фракции *HM-R-5A* $-0.063 + 0.05$ после удаления поверхностной пленки кислотным травлением *HF*: отдельная глобула (*a*), участок ее внешней поверхности (*б*), участки внутренней поверхности и скола оболочки разрушенной глобулы (*в*), кристаллический каркас (*г*).

результате обработки ценосфер фторсодержащим реагентом. Для ценосфер фракции *HM-M-1A* $-0.16 + 0.125$ аэро (0.306) с содержанием Al_2O_3 – 25.3 мас. % и фазы муллита 8.2 мас. % игольчатые кристаллы локализованы на внешней (рис. 3, *в*) и внутренней (рис. 3, *г*) поверхности оболочки. Для фракции *HM-R-5A* $-0.063 + 0.05$ с содержанием (мас. %) Al_2O_3 – 36.6 и фазы муллита – 30.1 наряду с кристаллами муллита (рис. 4, *a–г*) наблюдается кристаллизация всей оболочки (рис. 4, *в, г*).

Анализ СЭМ-изображений глобул со сплошной и пористой оболочкой кольцевого строения показал, что с увеличением содержания Al_2O_3 наблюдается постепенный переход от стеклянной к полностью раскристаллизованной оболочке. Игольчатые кристаллы образуют своеобразный кристаллический каркас, придающий глобуле дополнительные прочностные характеристики [29]. Благодаря этому ценосферы способны выдерживать высокое давление, что особенно важно при создании на их основе микросферических мембран [12, 18, 19].

Состав стеклофазы стеклокристаллической оболочки ценосфер. Для корректного сравнения диффузионных свойств стеклокристаллической оболочки ценосфер и силикатных стекол необходимо определить состав стеклофазы узких фракций ценосфер. Расчет состава стеклофазы был выполнен на основе данных химического анализа и количественного рентгенофазового анализа (табл. 1, 2). Определенную сложность в указанных расчетах составляет определение состава муллита. Муллит – алюмосиликат непостоянного состава $\text{Al}_2[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}]\text{O}_{10-x}$, где $0.18 \leq x \leq 0.88$ с различным от-

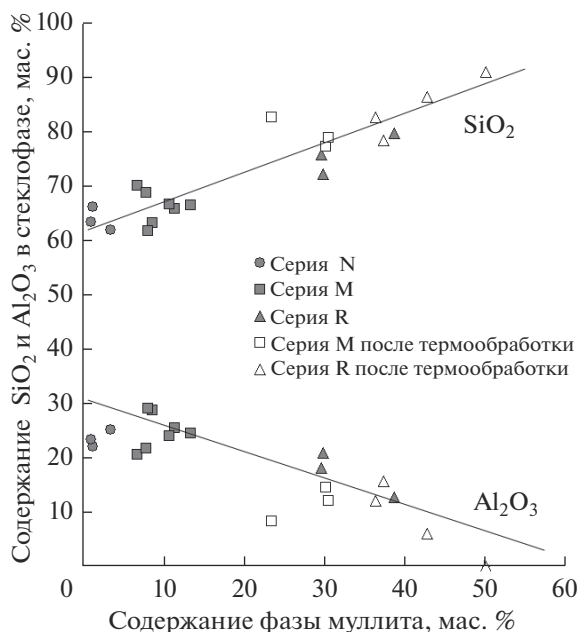


Рис. 5. Зависимость содержания SiO_2 и Al_2O_3 в стеклофазе ценосфер от содержания в оболочке кристаллической фазы муллита.

ношением Al/Si [30]. Для диапазона известных в литературе составов твердых растворов муллита содержание Al_2O_3 в нем составляет 57–92 мол. %. При этом параметры решетки изменяются в следующих широких интервалах: $a = 7.5251(4)–7.7616(5)$; $b = 7.6873(5)–7.5969(8)$; $c = 2.8862(2)–2.9201(2)$ Å [30, 31]. Наблюдается линейная зависимость между мольным содержанием Al_2O_3 в муллите (m) (мол. %) и параметром решетки a (Å) [31]:

$$m = 144.5a - 1029.5. \quad (4)$$

Согласно этой зависимости из значения параметра решетки a может быть рассчитан химический состав муллита.

Детальное исследование структурных характеристик муллита (0) в узких фракциях ценосфер показало, что в сравнении с литературными данными [31], параметры решетки этой фазы изменяются незначительно: $a = 7.5611(2)–7.573(3)$; $b = 7.6909(4)–7.699(4)$; $c = 2.887(1)–2.8887(1)$ Å. Содержание Al_2O_3 в муллите (0), рассчитанное по уравнению (4), находится в диапазоне 63–65 мол. %.

Параметры решетки фазы муллита (I) составляют: $a = 7.5667(1)–7.572(3)$; $b = 7.7131(9)–7.718(3)$; $c = 2.8917(8)–2.8949(9)$ Å. Эти значения превышают литературные данные для всего диапазона соотношений Al/Si в муллите [31] и соответствуют фазе железосодержащего муллита. Для муллита, содержащего 10.3 мас. % Fe_2O_3 , параметры решетки составили: $a = 7.5740(1)$; $b = 7.726(1)$; $c = 2.9004(5)$ Å [32]. Доля Fe_2O_3 в муллите может достигать 12 мас. % [32–34]. Учитывая общее содержание железа во фракциях ценосфер на уровне 1–3 мас. % (табл. 1) и высокое содержание фазы муллита (I) до 21 мас. % (табл. 2), можно утверждать, что образование дефектной железосодержащей структуры привело к практически полному извлечению ионов железа из стеклофазы. Содержание Al_2O_3 в муллите (I), рассчитанное по уравнению (4), составляет 64–65 мол. %. Кристаллизация фаз муллита (0) и муллита (I) в оболочке ценосфер

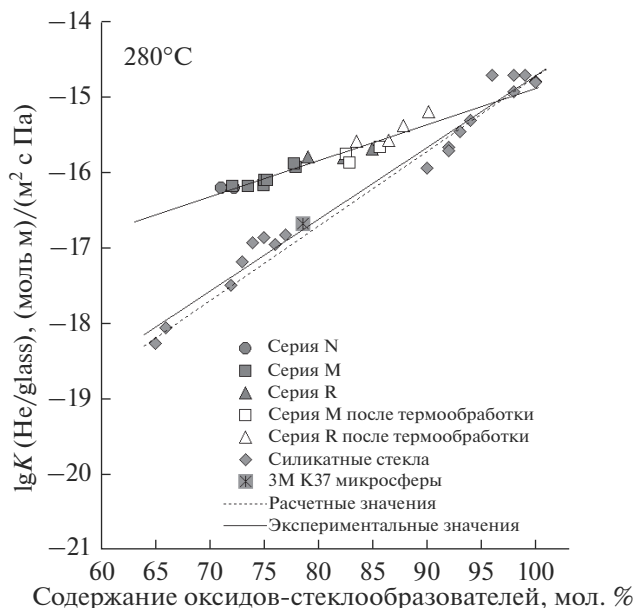


Рис. 6. Зависимость коэффициентов гелиевой проницаемости стеклофазы ценосфер и полых стеклянных микросфер 3МК37 от содержания оксидов-стеклообразователей ($G = \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$) в сравнении с литературными данными для силикатных стекол [9].

привела к падению содержания Al_2O_3 в стеклофазе до нулевых значений при одновременном росте SiO_2 до 90 мол. % (рис. 5).

Параметр кубической решетки β -кристобалита равен $a = 7.114 \text{ \AA}$, что соответствует его высокотемпературной модификации. Причиной стабилизации такой структуры может служить ее дефектность, связанная с внедрением ионов алюминия.

Выполненный расчет состава стеклофазы исходных ценосфер показал, что содержание оксидов-модификаторов $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ составило 15–29 мол. %. После дополнительной термообработки, приводящей к образованию фаз муллита (I) и β -кристобалита и анортита (табл. 2), содержание оксидов-модификаторов, включающее ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , уменьшилось до 10 мол. %.

Сравнительный анализ коэффициента проницаемости He для силикатных стекол и стеклофазы стеклокристаллической оболочки ценосфер. Детально проанализированы экспериментальные данные по диффузии гелия в силикатных стеклах разного состава, представленные в работе [9]. 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 существенно возрастает, при 280°C увеличивается на три порядка (рис. 6). Согласно уравнению (1), позволяющему количественно связать проницаемость гелия с составами силикатных стекол, расчетные значения коэффициентов проницаемости для них при 280°C описываются следующим уравнением регрессии (рис. 6):

$$\lg K(\text{He}/\text{glass}) = -24.62 + 0.099G, \quad r = 1.00. \quad (5)$$

Экспериментальные значения коэффициентов проницаемости силикатных стекол по данным [9] практически полностью совпадают с расчетными и при 280°C описываются близкой к уравнению (5) зависимостью:

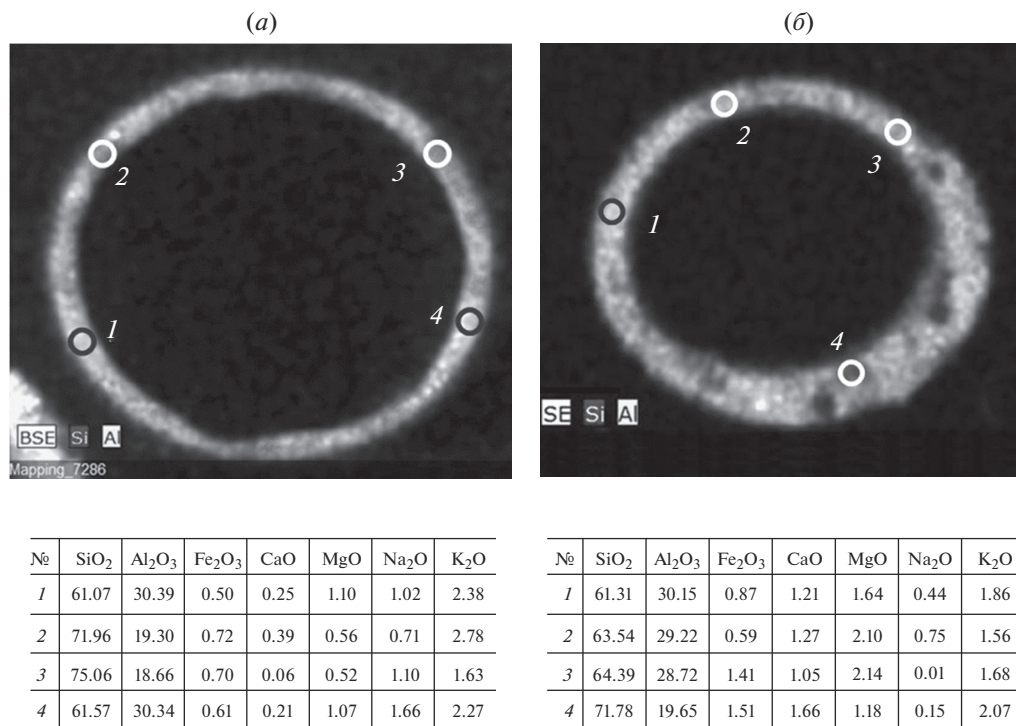


Рис. 7. Распределение элементов с указанием областей анализа и их состава (мас. %): для сплошной оболочки $HM-M-5A-0.063 + 0.05$ (а) и пористая оболочка $H-0.08 - 0.063 + 0.05$ вг индивидуальных ценосфер (б). СЭМ-изображения этих ценосфер приведены на рис. 3.

$$\lg K(\text{He}/\text{glass}) = -24.21 + 0.095G, \quad r = 0.99. \quad (6)$$

Экспериментальные значения коэффициентов гелиевой проницаемости стеклофазы ценосфер с ростом содержания SiO₂ в интервале 71–90 мол. % увеличиваются во всем диапазоне температур и при 280°C описываются уравнением регрессии:

$$\lg K(\text{He}/\text{glass}) = -19.68 + 0.048G, \quad r = 0.96. \quad (7)$$

Наблюдается превышение экспериментальных значений коэффициентов проницаемости стеклофазы ценосфер над аналогичными величинами для силикатных стекол (рис. 6), включая синтетические стеклянные микросферы 3М К37, которое может быть связано с различными условиями формирования стекла. Формирование оболочки ценосфер происходит в результате коалесценции микрокапель (1–2.5 мкм) расплавов алюмосиликатных прекурсоров (монтмориллонит, гидрослюды типа иллита, каолинит, полевые шпаты) [14] в условиях высоких температурных градиентов при временах контакта ~1 с [35]. По химическому составу оболочка ценосфер неоднородна, имеет фрагментарное строение и содержит области, обогащенные SiO₂ и не содержащие оксидов-модификаторов, препятствующих диффузии. Это наглядно демонстрируют карты распределения в оболочке элементов Si и Al (рис. 7, а, б). По мере уменьшения содержания Al₂O₃ от 20 мол. % до нулевого значения плотность стеклофазы ценосфер снижается в интервале 2.44–2.21 г/см³, при этом коэффициент гелиевой проницаемости увеличивается на порядок (рис. 8).

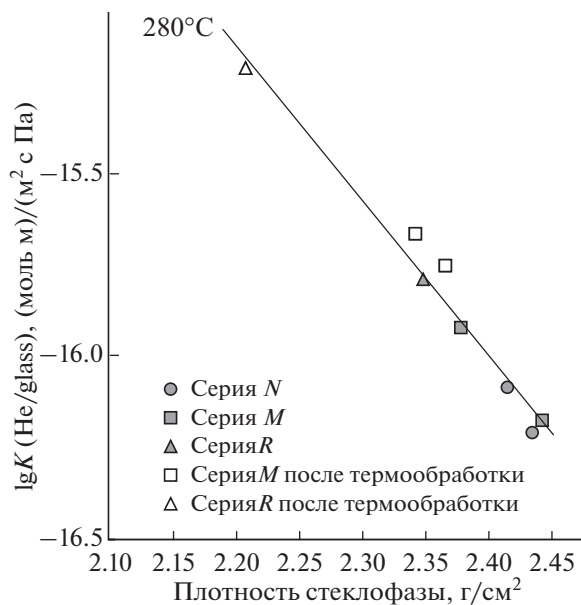


Рис. 8. Зависимость коэффициентов гелиевой проницаемости стеклофазы ценосфер от плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована взаимосвязь состава, строения и диффузионных свойств стеклокристаллической оболочки ценосфер в отношении гелия в широком диапазоне изменения макрокомпонентного и фазового состава. Установлено, что экспериментальные значения коэффициентов проницаемости стеклофазы ценосфер превышают аналогичные величины для силикатных стекол, что обеспечивает перспективность их использования в качестве мембранных элементов диффузионно-сорбционной технологии селективного извлечения гелия из газовых смесей.

Исследование выполнено в рамках проекта фундаментальных исследований СО РАН V.45.3.3 и при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 14-13-00289).

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХХТ СО РАН (г. Красноярск) Е.С. Роговенко за измерения проницаемости оболочки ценосфер, Л.А. Соловьеву за выполнение количественного РФА, В.В. Юмашеву за измерения плотности стеклокристаллической оболочки ценосфер, А.М. Жижаеву и Е.В. Мазуровой за исследования ценосфер методом СЭМ-ЭДС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головки Г.А. Криогенное производство инертных газов. Л.: Машиностроение, 1983. 416 с.
2. Baker R.W. Membrane technology and applications, 2nd edition, N.Y.: John Wiley & Sons Ltd, 2004. 552 p.
3. Drioli E., Romano M. Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. № 5. P. 1277–1300.
4. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
5. Stern S.A., Singlair T.F., Gareis P.J., Vahldieck N.P., Mohr P.H. Helium recovery by permeation // Ind. Eng. Chem. Res. 1965. V. 57. № 2. P. 49–60.
6. Zachariasen W.H. The atomic arrangement in glass // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 10. P. 3841–3851.
7. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла. М.: Мир, 2006. 288 с.
8. Altomose V.O. Helium diffusion through glass // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. № 7. P. 1309–1316.

9. Tsugawa R.T., Moen I., Roberts P.E., Souers P.C. Permeation of helium and hydrogen from glass-microsphere laser targets // *J. Appl. Phys.* 1976. V. 47. № 5. P. 1987–1993.
10. Axinte E. Glasses as engineering materials: a review // *Mater. Des.* 2011. V. 32. № 4. P. 1717–1732.
11. Верещагин С.Н., Анищц А.Г., Фоменко Е.В., Фомин В.М. Особенности глубокой переработки природного газа Восточной Сибири // *Хим. в инт. уст. развития.* 2010. Т. 18. № 3. С. 249–259.
12. Fomenko E.V., Rogovenko E.S., Solovyov L.A., Anshits A.G. Gas permeation properties of hollow glass-crystalline microspheres // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 20. P. 9997–10000.
13. Молчанов С.А. Особенности выделения гелия из природного газа. М.: Недра, 2011. 288 с.
14. Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шницелуз А.Л., Парада С.Г. Компоненты зол и шлаков ТЭЦ. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.
15. Anshits N.N., Mikhailova O.A., Salanov A.N., Anshits A.G. Chemical composition and structure of the shell of fly ash non-perforated cenospheres produced from the combustion of the Kuznetsk coal (Russia) // *Fuel.* 2010. V. 89. № 8. P. 1849–1862.
16. Fomenko E.V., Anshits N.N., Solovyov L.A., Mikhaylova O.A., Anshits A.G. Composition and morphology of fly ash cenospheres produced from the combustion of Kuznetsk coal // *Energy Fuels.* 2013. V. 27. № 9. P. 5440–5448.
17. Fomenko E.V., Anshits N.N., Vasilieva N.G., Mikhaylova O.A., Rogovenko E.S., Zhizhaev A.M., Anshits A.G. Characterization of fly ash cenospheres produced from the combustion of Ekibastuz coal // *Energy Fuels.* 2015. V. 29. № 8. P. 5390–5403.
18. Фоменко Е.В., Анищц Н.Н., Панкова М.В., Михайлова О.А., Соловьев Л.А., Шишкина Н.Н., Анищц А.Г. Влияние состава и структуры стеклокристаллической оболочки ценосфер на диффузионную проницаемость гелия // *Физ. и хим. стекла.* 2012. Т. 38. № 2. С. 247–258.
19. Фоменко Е.В., Анищц Н.Н., Панкова М.В., Соловьев Л.А., Верещагин С.Н., Анищц А.Г., Фомин В.М. Гелиевая проницаемость микросферических мембран на основе муллитизированных микросфер // *Докл. АН.* 2010. Т. 435. № 5. С. 640–642.
20. Vereshchagina T.A., Vereshchagin S.N., Shishkina N.N., Solovyov L.A., Mikhaylova O.A., Anshits A.G. One-step fabrication of hollow aluminosilicate microspheres with a composite zeolite/glass crystalline shell // *Microporous Mesoporous Mater.* 2013. V. 169. P. 207–211.
21. Vereshchagina T.A., Vereshchagin S.N., Shishkina N.N., Solovyov L.A., Vasilieva N.G., Anshits A.G. Microsphere zeolite materials derived from coal fly ash cenospheres as precursors to mineral-like aluminosilicate hosts for $^{135,137}\text{Cs}$ and ^{90}Sr // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 437. P. 11–18.
22. Панкова М.В., Фоменко Е.В., Анищц Н.Н., Верещагина Т.А., Анищц А.Г. Микросферические носители и сорбенты для процессов, протекающих в агрессивных средах // *Хим. в инт. уст. развития.* 2010. Т. 18. № 5. С. 593–601.
23. Tranter T.J., Vereshchagina T.A., Utgikar V. An inorganic microsphere composite for the selective removal of $^{137}\text{Cesium}$ from acidic nuclear waste solutions. 1: Equilibrium capacity and kinetic properties of the sorbent // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2009. V. 27. № 2. P. 199–218.
24. Фоменко Е.В., Бобко А.А., Саланов А.Н., Кирилюк И.А., Григорьев И.А., Храпцов В.В., Анищц А.Г. Нанесенные pH-чувствительные спиновые зонды на основе перфорированных ценосфер // *Изв. ак. наук. Сер. хим.* 2008. Т. 57. № 3. С. 482–487.
25. Анищц А.Г., Анищц Н.Н., Дерibas А.А., Караханов С.М., Касаткина Н.С., Пластинин А.В., Решетняк А.Ю., Сильвестров В.В. Скорость детонации эмульсионных взрывчатых веществ с ценосферами // *Физ. гор. и взрыва.* 2005. Т. 41. № 5. С. 119–127.
26. Norton F.J. Helium diffusion through glass // *Am. Ceram. Soc.* 1953. V. 36. № 3. P. 90–96.
27. Barrer R.M., Vaughan D.E.W. Solution and diffusion of helium and neon in tridymite and cristobalite // *Trans. Faraday Soc.* 1967. V. 63. P. 2275–2290.
28. ГОСТ 5382-91 “Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа”. 95 с.
29. Rice R.W. Mechanical properties of ceramics and composites: grain and particle effects. CRC Press, 2000. 712 p.
30. Schneider H., Schreuer J., Hildmann B. Structure and properties of mullite – a review // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. № 2. P. 329–344.
31. Schneider H., Komarneni S. Mullite. Weinheim: Wiley, VCH, 2005. 509 p.
32. Cardile C.M., Brown I.W.M., Mackenzie K.J.D. Mössbauer spectra and lattice parameters of iron-substituted mullites // *J. Mater. Sci. Lett.* 1987. V. 6. № 3. P. 357–362.
33. Parmentier J., Vilminot S. Influence of synthesis and composition on mullite crystallization // *Chem. Mater.* 1997. V. 9. № 5. P. 1134–1137.
34. Schneider H. Transition metal distribution in mullite // *Ceram. Trans.* 1990. V. 6. P. 135–158.
35. Raask E. Cenospheres in pulverized-fuel ash // *J. Inst. Fuel.* 1968. V. 41. № 332. P. 339–344.