

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Красноярск – 2022

Работа выполнена в Институте химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель: **Фоменко Елена Викторовна**
кандидат химических наук

Научный консультант: **Аншиц Александр Георгиевич**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Клямкин Семен Нисонович**
доктор химических наук, доцент ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор кафедры химической технологии и новых материалов

Верещагин Антон Сергеевич
кандидат физико-математических наук, ФГБУН Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории № 4 «Физики быстропротекающих процессов»

Ведущая организация: ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск

Защита состоится «27» января 2023 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета 24.1.228.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (e-mail: dissovet@icct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и химической технологии СО РАН, адрес сайта <http://www.icct.ru>.

Автореферат разослан « » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.228.04,
доктор химических наук



Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 $\alpha\text{He}/\text{H}_2$, $\alpha\text{He}/\text{Ne}$. Стекло-кристаллические композиты перспективны в качестве мембранных материалов для очистки газов, но их газоразделительные свойства в литературе практически отсутствуют. Для ценосфер исследовались только сорбционные характеристики отдельных фракций в отношении гелия с целью использования в 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, H_2 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, H_2 , Ne и оценка селективности разделения смесей.

Научная новизна. Получены 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, 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, H_2 и Ne от состава и строения оболочки. Показано, что наличие областей, обогащенных оксидом-стеклообразователем SiO_2 , 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертации, сформулированы цель и основные задачи исследования. Показана научная новизна и практическая значимость работы. Перечислены положения, выносимые на защиту. Описан личный вклад автора, апробация работы и дано описание структуры диссертации.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором показано, что криогенный способ характеризуется высокой степенью извлечения компонентов, но является весьма энергоёмким. Отмечено, что мембранная технология разделения и очистки газов имеет неоспоримые преимущества по сравнению с традиционным криогенным способом, а ее эффективность во многом определяется физико-химическими свойствами материала мембраны. Проанализированы газотранспортные характеристики известных мембранных материалов для

выделения гелия (полимеры, цеолиты, MOF, мембраны со смешанной матрицей, неорганические силикатные стекла). Обосновано предположение, что перспективными материалами для создания газоразделительных мембран являются стеклокристаллические композиты, но систематические данные по их проницаемости и селективности в отношении He, H₂, Ne в литературе практически отсутствуют. В качестве перспективных материалов для мембранного газоразделения могут быть рассмотрены алюмосиликатные стеклокристаллические микросферы энергетических зол – ценосферы. На основании анализа литературных данных сделаны выводы и определены основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведены химические составы исходных концентратов ценосфер. Описана техника экспериментальных работ, включающая методики выделения из концентратов узких фракций ценосфер, методики исследования физико-химических свойств узких фракций ценосфер и методики определения газотранспортных характеристик стеклокристаллических мембранных материалов.

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 1500 °С (Новосибирская ТЭЦ-5 – *серия Н*), каменного кузнецкого угля марки Т в топке котла ТПП-210А при температуре 1650 °С (Московская ТЭЦ-22 – *серия М*) и каменного экибастузского угля марки СС в топках котлов П-57-2 и П-57-3 при температуре 1600 °С (Рефтинская ГРЭС – *серия R*). Химический состав исходных концентратов ценосфер представлен в таблице 1.

Выделение узких фракций ценосфер проводили по технологической схеме, разработанной в ИХХТ СО РАН – обособленном подразделении ФИЦ КНЦ СО РАН для получения узких фракций микросферических компонентов стабилизированного состава и строения из концентратов переменного состава всех типов зол. Технологическая схема разделения концентратов ценосфер включала следующие стадии: аэродинамическая классификация, магнитная сепарация, гранулометрическая классификация, разделения в жидкостях разной плотности, гидростатическое отделение от перфорированных и разрушенных глобул. Для выделения однородных фракций ценосфер с воспроизводимыми физико-химическими характеристиками использовали уникальный технологический комплекс оборудования, включающий центробежный лабораторный аэродинамический классификатор АТР 50 и установку воздушно-ситового просеивания ALPINE e200 LS («Hosakawa Alpine», Германия). 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).

Таблица 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

Насыпную плотность $\rho_{нас}$ определяли по ГОСТ 16190-70 на автоматизированном уплотнителе «AutoTap» (*Quantachrome, США*). Распределение частиц по размерам, средний диаметр глобул (D_{cp}) и содержание глобул разных морфологических типов в узких фракциях ценосфер проведено с помощью метода оптической микроскопии с использованием светового микроскопа «Биолам-Р» (*ОАО Ломо, Россия*), снабженного окуляром 10x и микрофотонасадкой МФН-11, оптического микроскопа Axioskop 40 (*Carl Zeiss*), оснащенного окуляром W-PI 10x/23 и цифровой камерой PowerShot A 640 (*Canon*), и специально разработанной программы «Msphere».

Толщину оболочки ценосфер δ рассчитывали по формуле:

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

где D_{cp} – средний диаметр глобул, мкм; $\rho_{нас}$ – насыпная плотность, г/см³; ρ – плотность стеклокристаллической оболочки, г/см³. Плотность материала стеклокристаллической оболочки (ρ) определена методом гелиевой пикнометрии на сорбционном анализаторе ASAP 2020C-MP (*Micromeritics, США*) по разности давлений гелия.

Химический состав выделенных узких фракций ценосфер определен по ГОСТ 5382-91. Фазовый состав определен с применением полнопрофильного анализа по методу Ритвельда на порошковом рентгеновском дифрактометре «X'Pert PRO MRD» (*PANalytical, Нидерланды*) с твердотельным детектором «PIXcel» и вторичным графитовым монохроматором для $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Содержание кристаллических фаз и их структурные параметры (размер кристаллитов, параметры решетки) определены и уточнены методом минимизации производной разности (МПР).

Исследования состава и строения глобул 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. Анализ проводился при ускоряющем напряжении 15 кВ в нескольких вариантах: изучение локальных

участков поверхности глобул (рис. 1а), определение брутто-состава полированных срезов оболочки ценосфер различного строения и составов локальных участков, расположенных на пересечении диаметров под углом 45° друг от друга (рис. 1б, в), неоднородных участков полированных срезов, определенных по элементному картированию (рис. 1г). Время накопления данных составляло 10 мин.

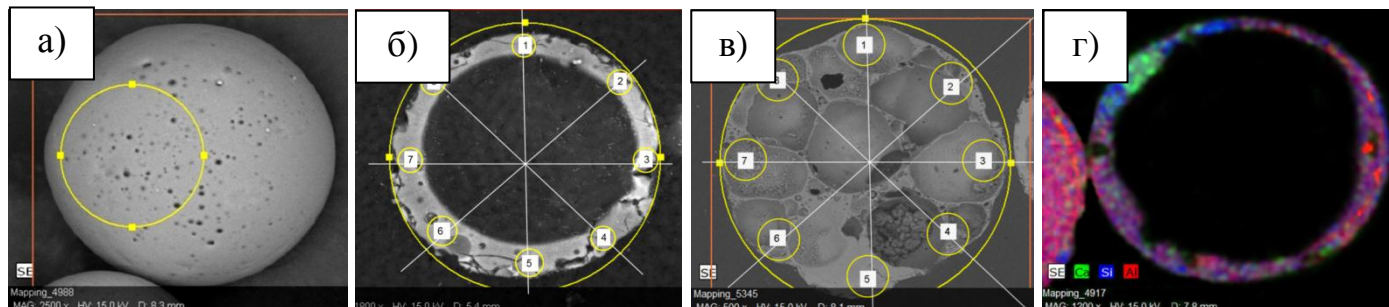


Рисунок 1 – СЭМ-снимки ценосфер: внешняя поверхность (а); полированный срез глобулы кольцевого (б) и сетчатого строения (в); карта распределения элементов (г)

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

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

где ρ – плотность материала 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. %.

Определение газотранспортных характеристик стеклокристаллических мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер включало:

- исследование проницаемости узких фракций в отношении индивидуальных газов (He, H₂ и Ne), которое проводилось на вакуумной статической установке в режиме диффузии газа из объема реактора внутрь глобул (при предварительном вакуумировании глобул в реакторе) при давлении $3 \cdot 10^4$ Па и в интервале температур 25-360 °С в случае гелия и 280-500 °С в случае неона и водорода; расчет величины проницаемости оболочки ценосфер Q , моль/(Па·с·г) основывался на измерении падения давления во времени после перепуска газа в реактор, заполненный образцом;
- расчет значений коэффициентов проницаемости стеклофазы оболочки ценосфер K , (моль·м)/(м²·с·Па) по уравнению:

$$K = (Q \cdot \delta \cdot 100) / (S \cdot V_g) \quad (3)$$

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. %;

- расчет коэффициентов селективности $\alpha_{\text{He/Ne}}$ и $\alpha_{\text{He/H}_2}$ по уравнениям (4):

$$\alpha_{\text{He/Ne}} = K_{\text{He}}/K_{\text{Ne}}; \alpha_{\text{He/H}_2} = K_{\text{He}}/K_{\text{H}_2} \quad (4).$$

В третьей главе приведены результаты исследования взаимосвязи состава, строения и газотранспортных свойств алюмосиликатных стеклокристаллических мембран, полученных на основе ценосфер энергетических зол. Установлены факторы, определяющие селективный транспорт газов для стеклокристаллических материалов в широкой области составов.

Из концентратов ценосфер серии Н, М и R выделены узкие фракции ценосфер, по своему химическому составу представляющие собой многокомпонентную систему $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$. Содержание основных макрокомпонентов SiO_2 и Al_2O_3 изменяется в широком интервале – от 56 до 68 и от 21 до 38 мас. % соответственно. Фазовый состав узких фракций ценосфер 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. %. 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 (рис. 2а). Зависимости концентраций муллита и стеклофазы от содержания оксида алюминия носят по отношению друг к другу обратный характер (рис. 2б).

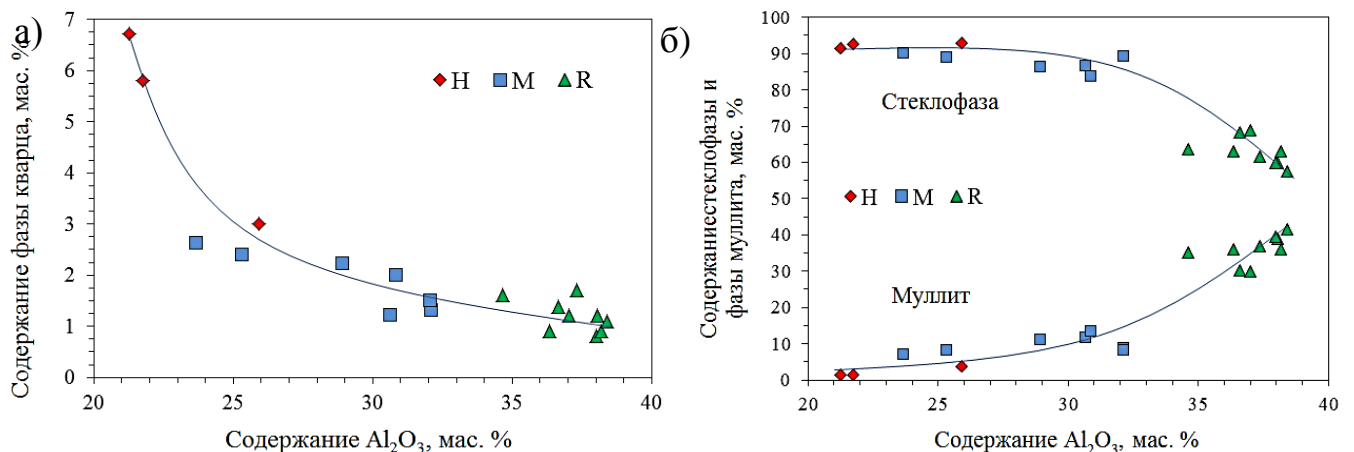


Рисунок 2 – Зависимости содержания фазы кварца (а), стеклофазы и фазы муллита (б) от содержания Al_2O_3 в исходных узких фракциях ценосфер

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

высокотемпературной обработке при 1000 °С и 1100 °С в атмосфере кислорода. В результате были сформированы дополнительные кристаллические фазы дефектной структуры: железосодержащий муллит (I), β -кristобалит и кварц (I) с внедренными катионами алюминия, Са-алюмосиликат анортит. Количество муллита (I) и кварца (I) для ценосфер серии М составляет 15-21 и 1-2, серии R – 1-13 и 0,5-2 мас. % соответственно. Образование β -кristобалита и анортита характерно только для ценосфер серии R после термообработки при 1100 °С в количестве 12-16 и 1-6 мас. %. 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 исходных ценосфер составляет 15-29 мол. %; после термообработки их содержание существенно снизилось до 10-18 мол. %. С уменьшением количества ионов-модификаторов в стеклофазе ценосфер заметно снижается и ее плотность – от 2,44 до 2,21 г/см³.

Основными морфологическими типами ценосфер являются глобулы кольцевого строения с тонкой сплошной оболочкой, кольцевого строения с пористой оболочкой, глобулы сетчатого строения. Характерные СЭМ-снимки поверхности и полированных срезов ценосфер различных морфологических типов приведены на рисунке 3, узких фракций с преобладающим содержанием глобул кольцевого и сетчатого строения – на рисунке 4.

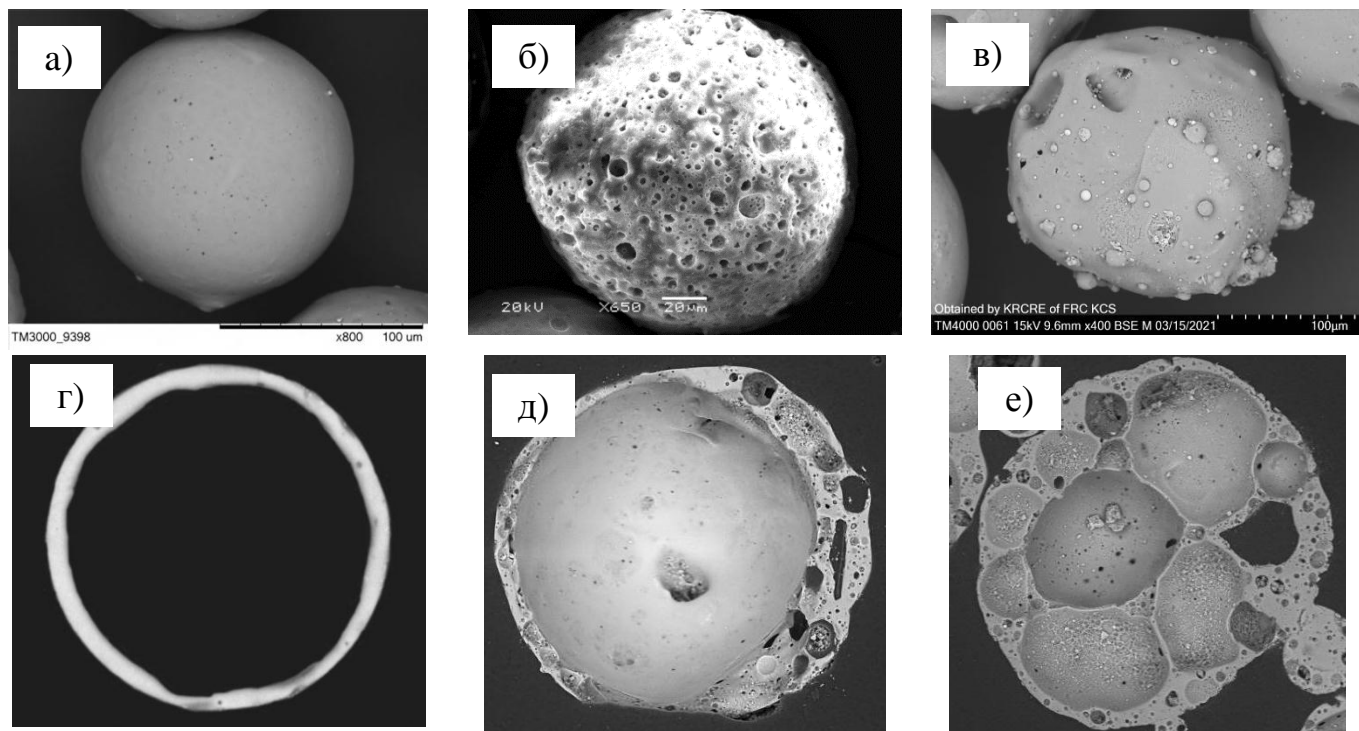


Рисунок 3 – СЭМ-снимки ценосфер с оболочкой кольцевого строения с тонкой сплошной (а, г) и пористой оболочкой (б, д), глобулы сетчатого строения (в, е)

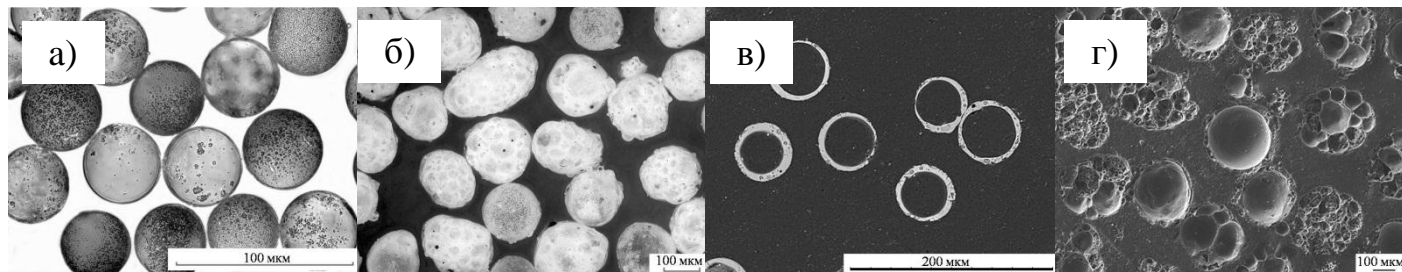


Рисунок 4 – Оптические снимки (а, б) и СЭМ-снимки полированных срезов (в, г) ценосфер узких фракций НМ-R-5А–0,063+0,05 (а, в) и НМР –0,25+0,2 (б, г)

С увеличением содержания Al_2O_3 наблюдается постепенный переход от практически стеклянной к стеклокристаллической оболочке. В случае ценосфер кольцевого строения игольчатые кристаллиты муллита формируются на внешней и внутренней поверхности глобул (рис. 5а-в).

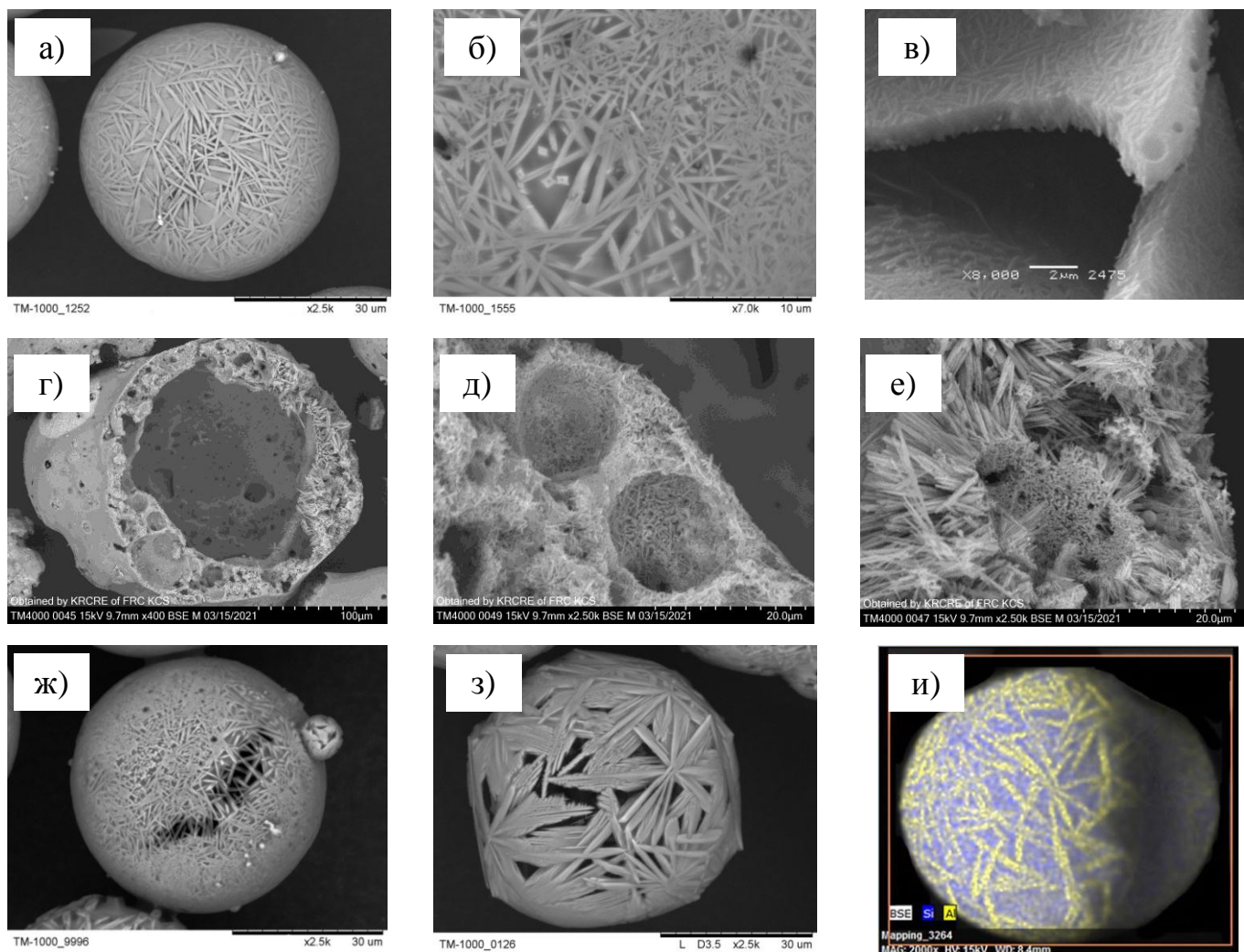


Рисунок 5 – СЭМ-снимки узких фракций НМ-R-5А–0,063+0,05 (а-в), НМ-R-5А –0,25+0,2 (г-е), НМ-R-5А –0,063+0,05 после кислотного травления (ж-и)

Для ценосфер сетчатого строения наблюдается объемная кристаллизация оболочки (рис. 5г-е). Микрокристаллический муллит образуют своеобразный кристаллический каркас (рис. 5ж-и), придающий глобуле дополнительные прочностные характеристики по типу ситалловых структур.

СЭМ-ЭДС исследование составов стеклокристаллической оболочки индивидуальных ценосфер показало, что сплошная и пористая оболочка кольцевого строения (рис. 6), а также оболочка сетчатого строения (рис. 7) характеризуется фрагментарной структурой, неоднородна по химическому составу и содержит участки с повышенным содержанием кремния, алюминия, железа, кальция, магния, титана.

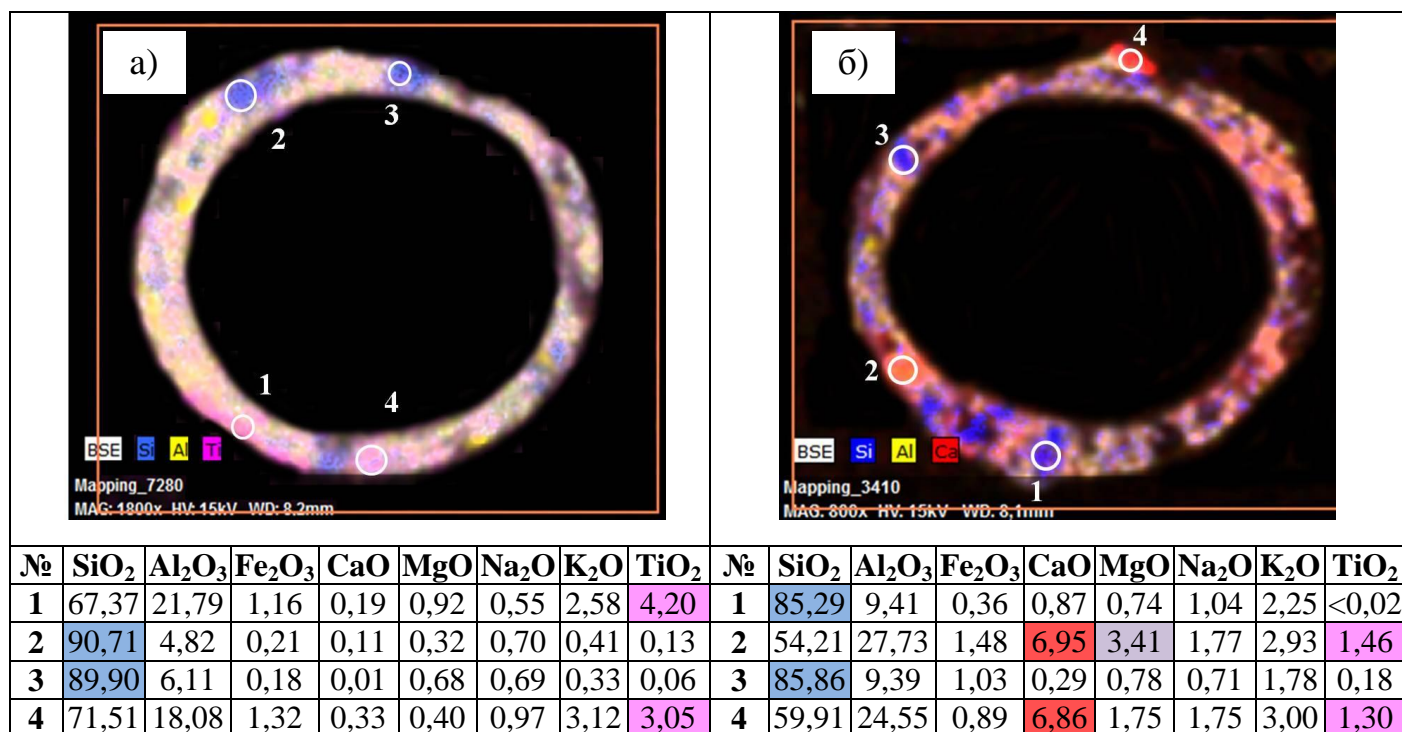


Рисунок 6 – СЭМ-снимки и карты распределения отдельных элементов в полированных срезах оболочки ценосфер: сплошная оболочка, фракция НМ-М-5А $-0,063+0,05$ (а); пористая оболочка, фракция НМ-Н-1А $-0,16+0,125$ (б)

Диапазон изменения концентраций Al₂O₃ брутто-составов ценосфер фракции НМ-Н-1А $-0,16+0,125$, представленной абсолютным большинством 95% глобул кольцевого строения с пористой оболочкой, составляет 20-28 мас. %; в этом диапазоне наблюдается увеличение толщины оболочки, количества и размера пор. Составы локальных участков содержат Al₂O₃ от 12 до 29 мас. % и удовлетворяют общей зависимости $[SiO_2] = 92,39 - 1,13 \cdot [Al_2O_3]$, $r = -0,88$. Основная плотность составов локальных участков расположена в области алюмосиликатных составов Na, K-полевых шпатов: альбита Na(AlSi₃O₈) и ортоклаза K(AlSi₃O₈), остальные участки – в области состава глинистого минерала монтмориллонита Na_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si₄O₁₀(OH)₂.

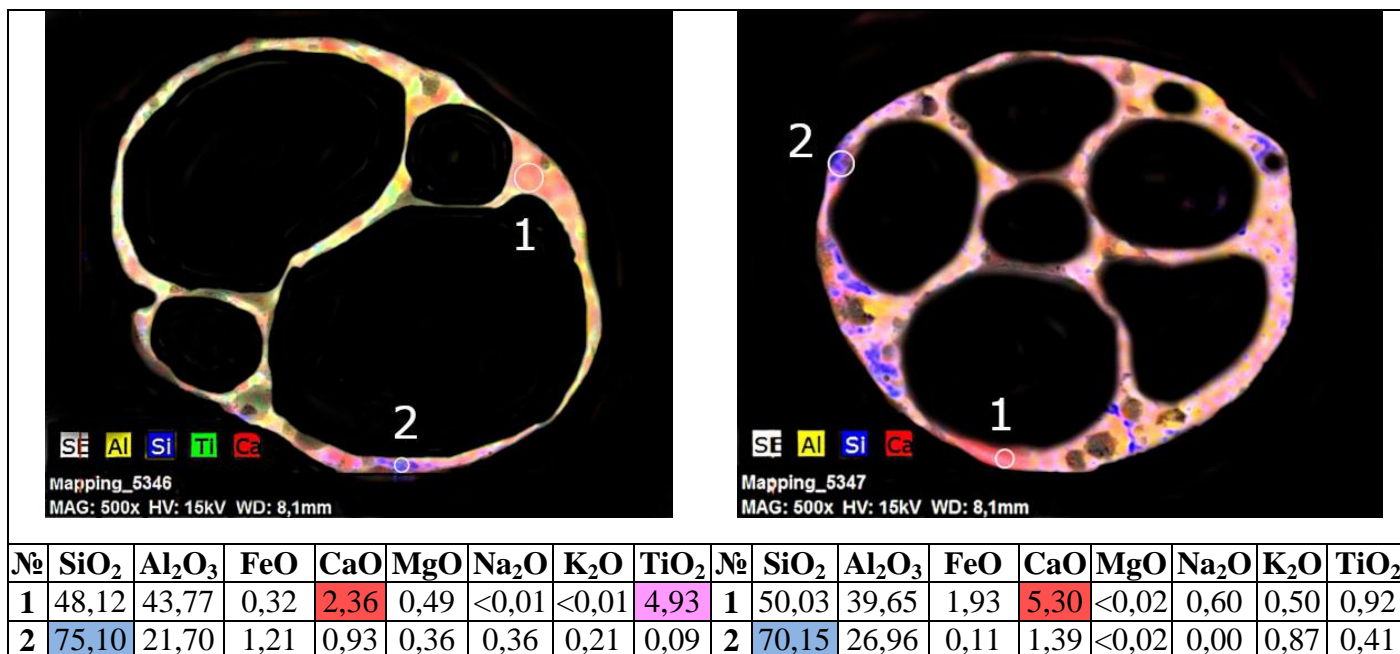


Рисунок 7 – СЭМ-снимки и карты распределения отдельных элементов в полированных срезах оболочки ценосфер сетчатого строения фракции НМ-R-5A–0,25+0,2

Брутто-составы индивидуальных ценосфер фракции НМ-M-5A –0,063+0,05, которая содержит 74% глобул кольцевого строения со сплошной оболочкой, характеризуются более широким диапазоном изменения содержания Al₂O₃ от 22 до 42 мас.%; оболочка тонкая и монолитная, лишь иногда содержит мелкие единичные поры. Алумосиликатные составы локальных участков удовлетворяет двум отдельным зависимостям [SiO₂] = f[Al₂O₃]. Одна из них находится в диапазоне содержаний Al₂O₃ 15-30 мас. %, параллельна аналогичной зависимости для составов ценосфер с пористой оболочкой и описывается линейным уравнением регрессии [SiO₂] = 95,61 – 1,13·[Al₂O₃], r = –0,93. Другая зависимость находится в диапазоне Al₂O₃ 30-45 мас. %: [SiO₂] = 87,46 – 0,87·[Al₂O₃], r = –0,89; тренду зависимости удовлетворяет состав гидрослюдистого минерала угля – К-иллита K_{1,5}Al₄(Si_{6,5}Al_{1,5})O₂₀(OH)₄.

Концентрации Al₂O₃ брутто-составов ценосфер фракции НМ-R-5A–0,25+0,2, включающей 57% глобул сетчатого строения, увеличиваются от 34 до 51 мас. %; наблюдается монотонное изменение строения оболочки и переход от глобул кольцевого строения к сферам с крупными полостями, затем к глобулам сетчатого строения. Характерный диапазон содержаний Al₂O₃ составов локальных участков для ценосфер кольцевого и сетчатого строения в этой фракции составляет 26-44 и 43-60 мас. % соответственно.

В зависимости от содержания SiO₂ и Al₂O₃ составы локальных участков индивидуальных ценосфер фракции НМ-R-5A–0,25+0,2 отнесены к различным группам и описываются отдельными функциональными зависимостями с высокими значениями коэффициентов корреляции. Для группы составов, в которых SiO₂ + Al₂O₃ > 95 мас. %, ценосферы кольцевого

строения удовлетворяют зависимости $[\text{SiO}_2] = 95,56 - 1,00 [\text{Al}_2\text{O}_3]$, $r = -1,00$, ценосферы сетчатого строения – $[\text{SiO}_2] = 89,43 - 0,85 [\text{Al}_2\text{O}_3]$, $r = -0,96$. Группа составов с $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 90-95$ мас. % для ценосфер кольцевого строения описывается зависимостью $[\text{SiO}_2] = 90,82 - 0,97 [\text{Al}_2\text{O}_3]$, $r = -0,94$, ценосфер сетчатого строения – $[\text{SiO}_2] = 88,93 - 0,90 [\text{Al}_2\text{O}_3]$, $r = -0,96$. Для кольцевой оболочкой тренды зависимостей включают составы NH_4 -иллита $[(\text{NH}_4)_{0,67}, \text{K}_{0,11}](\text{Al}_{1,90}, \text{Fe}_{0,06}, \text{Mg}_{0,04})(\text{Al}_{0,68}, \text{Si}_{3,32})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, К-иллита и монтмориллонита. В непосредственной близости от основной плотности локальных составов оболочки сетчатого строения находится состав каолинита $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Таким образом, систематические исследования составов и сравнительный анализ взаимосвязи концентраций макрокомпонентов позволили определить, что структурообразующими минералами ценосфер с тонкой сплошной оболочкой являются изоморфные смеси глинистых минералов монтмориллонита и иллита, а также Na-полевой шпат, ценосфер с толстой пористой оболочкой – полевые шпаты и монтмориллонит, ценосферы сетчатого строения образованы с преимущественным участием каолинита.

Диффузионные свойства силикатных стекол зависят от состава и структуры, определяющих миграцию газа в свободном от ионов-модификаторов междоузельном пространстве сетки стекла, образованной (SiO_4) -тетраэдрами. Стеклокристаллические мембраны могут обладать улучшенными газотранспортными свойствами благодаря очистке стеклофазы от ионов-модификаторов в процессе кристаллизации и формированию свободного пространства расширенной структуры.

Исследование газотранспортных свойств стеклокристаллических мембранных материалов на основе ценосфер показало, что экспериментальные значения коэффициентов проницаемости стеклофазы прямо пропорциональны содержанию оксидов-стеклообразователей G (SiO_2 , мол. %) и зависят от строения стеклокристаллической оболочки. Для узких фракций ценосфер с глобулами кольцевого строения с ростом содержания SiO_2 от 71 до 90 мол. % K_{He} , K_{H_2} и K_{Ne} увеличиваются на порядок (рис. 8). Для узких фракций ценосфер с глобулами сетчатого строения диапазон изменения SiO_2 составляет 80-92 мол. %, при этом K_{He} и K_{H_2} увеличивается в 3 раза, K_{Ne} увеличивается почти в 5 раз (рис. 8).

Экспериментальные значения коэффициентов проницаемости стеклофазы ценосфер кольцевого и сетчатого строения в зависимости от содержания оксидов-стеклообразователей описываются уравнениями регрессии (таблица 2), которые в отношении гелия и водорода существенно отличаются от зависимостей для марочных силикатных стекол, включая экспериментальные и расчетные значения.

Значения энергии активации для процессов диффузии 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, H_2 и Ne составляет 25, 30 и 42 кДж/моль

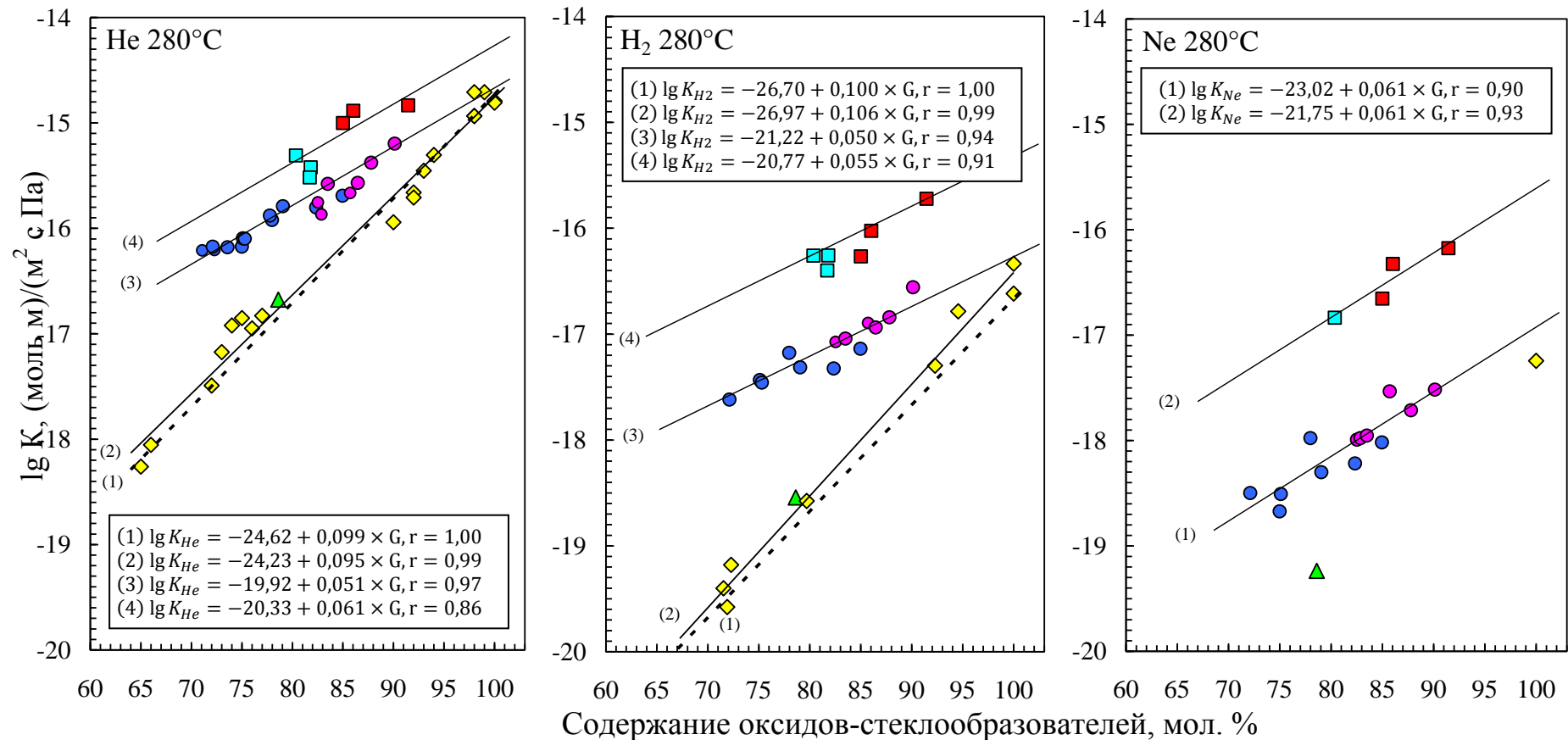
соответственно. Для фракции ценосфер с максимальным содержанием глобул сетчатого строения при содержания SiO_2 в стеклофазе 91 мол. % процесс диффузии He, H_2 и Ne характеризуется мѣньшими значениями E_a – 16, 22 и 13 кДж/моль соответственно.

Таблица 2 – Уравнения регрессии зависимостей коэффициентов проницаемости стеклофазы ценосфер и силикатных стекол от содержания оксидов-стеклообразователей

<i>Силикатные стекла</i>	
<i>Расчетные значения</i>	<i>Экспериментальные значения</i>
$\lg K_{\text{He}} = -24,62 + 0,099 \times G, r = 1,00$	$\lg K_{\text{He}} = -24,23 + 0,095 \times G, r = 0,99$
$\lg K_{\text{H}_2} = -26,70 + 0,100 \times G, r = 1,00$	$\lg K_{\text{H}_2} = -26,97 + 0,106 \times G, r = 0,99$
<i>Ценосферы</i>	
<i>Экспериментальные значения</i>	
<i>кольцевого строения</i>	<i>сетчатого строения</i>
$\lg K_{\text{He}} = -19,92 + 0,051 \times G, r = 0,97$	$\lg K_{\text{He}} = -20,33 + 0,061 \times G, r = 0,86$
$\lg K_{\text{H}_2} = -21,22 + 0,050 \times G, r = 0,94$	$\lg K_{\text{H}_2} = -20,77 + 0,055 \times G, r = 0,91$
$\lg K_{\text{Ne}} = -23,02 + 0,061 \times G, r = 0,90$	$\lg K_{\text{Ne}} = -21,75 + 0,061 \times G, r = 0,93$

Выполнен сравнительный анализ газопроницаемости стеклофазы ценосфер с оболочкой кольцевого строения, сетчатого строения и силикатных стекол в интервале содержаний оксидов-стеклообразователей от 65 до 100 мол. %. Установлено, что узкие фракции ценосфер сетчатого строения превышают по проницаемости ценосферы с кольцевой оболочкой и марочные силикатные стекла. Так, для фракции ценосфер с максимальным содержанием глобул сетчатого строения 57% и минимальным содержанием ионов-модификаторов в стеклофазе 9 мол. % ($G = 91$ мол. %) коэффициенты проницаемости превышают аналогичные значения по сравнению с ценосферами кольцевого строения близкого состава с $G = 90$ мол. % в случае He в 2 раза, H_2 – в 6 раз, а Ne – в 24 раза. В сравнении с силикатным стеклом с $G = 92$ мол. % наблюдаемое превышение составляет около одного порядка в отношении He и полтора порядка – в отношении H_2 . В сравнении с кварцевым стеклом, в котором ионы-модификаторы отсутствуют, значения K_{He} совпадают, K_{H_2} превышает в 8 раз, а K_{Ne} – в 12 раз (рис. 8).

Наблюдаемое превышение экспериментальных значений коэффициентов проницаемости стеклофазы ценосфер по сравнению с марочными силикатными стеклами связано с фрагментарным строением оболочки и расширенной структурой стеклофазы, сформированными благодаря кристаллизации дефектных фаз, в основном железосодержащего муллита, кристобалита и кварца с внедренными катионами алюминия.



- 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 8 – Зависимости K 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^{1,2}

¹ Altomose V.O. Helium diffusion through Glass / V.O. Altomose // Journal of Applied Physics. – 1961. – Vol.32, № 7. – P. 1309-1316.

² 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.

По химическому составу оболочка ценосфер неоднородна и содержит области, обогащенные SiO_2 и не содержащие оксидов-модификаторов (рис. 6, рис. 7), препятствующих диффузии. Плотность стеклофазы ценосфер с оболочкой кольцевого строения снижается в интервале 2,44-2,21 г/см^3 по мере уменьшения содержания Al_2O_3 от 20 мол. % до нулевого значения, 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 . По плотности и уровню проницаемости стеклофаза ценосфер, содержащая 10 мол. % ионов-модификаторов, соответствует кварцевому стеклу $\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$, в котором ионы-модификаторы отсутствуют (рис. 9).

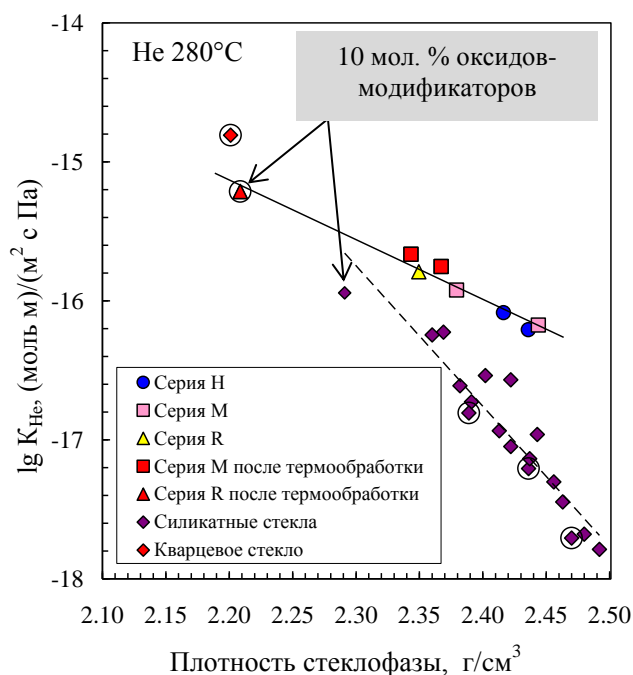


Рисунок 9 – Зависимость K_{He} стеклофазы ценосфер кольцевого строения от плотности в сравнении с литературными данными для силикатных стекол^{1,3}. Образцы, не содержащие Al_2O_3 , выделены символами ○

– 8-24 и 22-72. Эти значения соответствуют селективности кварцевого стекла и существенно превышают аналогичные значения для таких мембранных материалов, как полимеры, MOFs, цеолиты, 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, H_2 и

Коэффициент гелиевой проницаемости стеклофазы ценосфер низкой плотности в 5 раз превышает аналогичное значение для силикатного стекла марки *Corning Glass* #7056 с таким же содержанием оксидов-модификаторов 10 мол. %, но при этом имеющем большую плотность^{1,3} $\rho = 2,29 \text{ г/см}^3$ (рис. 9). Полученные данные свидетельствует о том, что для стеклофазы ценосфер характерна расширенная структура низкой плотности, облегчающая диффузию гелия. Одним из основных факторов, определяющим применение мембранных материалов на практике, является селективность разделения газовых смесей. Значения селективности $\alpha_{\text{He}/\text{H}_2}$ и $\alpha_{\text{He}/\text{Ne}}$ стеклокристаллических мембранных материалов находятся на высоком уровне, составляя при 280 °C для ценосфер кольцевого строения 10-35, 77-342, сетчатого

³ 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.

Не определяется составом и строением оболочки глобул. Фрагментарное строение оболочки и наличие областей, обогащенных оксидом-стеклообразователем SiO_2 и не содержащих ионов-модификаторов, 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 мембран является сочетание высокой селективности и проницаемости, определяющее перспективность их использования в процессах мембранного разделения 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, что 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 °С.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Роговенко Е.С., Фоменко Е.В., Кухтецкий С.В. СЭМ-ЭДС-исследование взаимосвязи состава и строения стеклокристаллической оболочки ценосфер энергетических зол // Ж. Сибирского федерального университета. Химия. – 2022. – Т. 15, № 2. – С. 226-235.
2. Kukhtetskiy S.V., Fomenko E.V., Rogovenko E.S., Anshits A.G. Ab initio parameterization and testing of He and Ne effective potentials in silica // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2020. – Vol. 546. – 120282.
3. Fomenko E.V., Akimochkina G.V., Kushnerova O.A., Rogovenko E.S., Zhizhaev A.M., Anshits A.G. Composition of individual microspheres in a finely dispersed fraction from fly ash after the combustion of powdered Ekibastuz coal // Solid Fuel Chemistry. – 2020. – Vol. 54, №.2. – P. 91-98.
4. Акимочкина Г.В., Кушнерова О.А., Роговенко Е.С., Фоменко Е.В. Характеристика продуктов аэродинамического разделения золы-уноса от пылевидного сжигания угля Кузнецкого бассейна // Ж. Сибирского федерального университета. Химия. – 2018. – Т. 11, № 2 – С. 197-210.
5. Fomenko E.V., Anshits N.N., Vasil'eva N.G., Rogovenko E S., Mikhaylova O.A., Mazurova E.V., Solovyev L.A., Anshits A.G. Composition and structure of the shells of aluminosilicate microspheres in fly ash formed on the combustion of Ekibastuz coal // Solid Fuel Chemistry. – 2016. – Vol. 50, №.4. – P. 238-247
6. 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 and Fuels. – 2015 – Vol. 29, №. 8. – P. 5390-5403.
7. Роговенко Е.С., Юмашев В.В., Фоменко Е.В. Влияние кислотного травления на проницаемость микросферических мембран на основе ценосфер в отношении гелия и неона // Ж. Сибирского федерального университета. Химия. – 2015. – Т. 8, № 3. – С. 359-369.
8. Fomenko E.V., Rogovenko E.S., Solovyov L.A., Anshits A.G. Gas permeation properties of hollow glass-crystalline microspheres // RSC Advances. – 2014. – Vol. 20, № 4. – P. 9997-10000.

Тезисы докладов:

1. Роговенко Е.С. Исследование диффузионных свойств стеклокристаллических мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер // Тезисы междисциплинарной конференции молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН «КМУ-XXIV», Красноярск, апрель 29, 2021. – С. 32.
2. Роговенко Е.С. Исследование He- и Ne-проницаемости стеклокристаллических мембранных материалов на основе ценосфер энергетических зол // Материалы Международной научной конференции «МНСК-2021», Новосибирск, апрель 12-23, 2021. – С. 124.
3. Rogovenko E.S., Akimochkina G.V., Fomenko E.V. Helium and Hydrogen permeability of cenospheres with network structure of glass-crystalline shell // Proceedings of the XXII International Academic Conference, St. Louis, Missouri, USA, December 26, 2020. – P. 7-13.
4. Акимочкина Г.В., Роговенко Е.С., Фоменко, Е.В. Узкие фракции микросфер летучих зол как основа облегченных высокопрочных материалов // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: Достижения и перспективы», Кемерово, ноябрь 26-27, 2020. – С. 12.1-12.5.
5. Роговенко Е.С. Исследование He- и H₂-проницаемости стеклокристаллических мембранных материалов на основе алюмосиликатных ценосфер // Тезисы междисциплинарной конференции молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН «КМУ-XXIII», Красноярск, июнь 17, 2020. – С. 34.
6. Роговенко Е.С. Микросферические мембранные материалы для селективного выделения гелия на основе узких фракций ценосфер // Тезисы докладов Конференции-конкурса молодых ученых Красноярского научного центра СО РАН, Красноярск, март 18, 2015. – С. 39-43.
7. Rogovenko E.S., Mikhaylova O.A., Fomenko E.V. The investigation of gas permeability through the glass-crystalline shell of hollow aluminosilicate cenospheres // Theses 4-th International conference of young scientists «Chemistry Today – 2014», Yerevan, Armenia, August 18-22, 2014. – P. 55-58.
8. Mikhaylova O.A., Rogovenko E.S., Fomenko E.V. Investigation of chemical composition and structure of the shell of cenosphere fly ash produced from the combustion of the Ekibastuz coal // Theses 4-th International conference of young scientists «Chemistry Today – 2014», Yerevan, Armenia, August 18-22, 2014. – P. 69-71.
9. Роговенко Е.С., Юмашев В.В., Фоменко Е.В. Исследование влияния кислотного травления на диффузионные свойства ценосфер // Тезисы докладов IV Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком Сигма: исследования, инновация, технологии», Омск, Россия, май 12-18, 2014. - С. 320-321.

10. Роговенко Е.С., Михайлова О.А., Фоменко Е.В. Исследование проницаемости стеклокристаллической оболочки ценосфер в отношении гелия и неона // Тезисы докладов VII Школы-семинара молодых ученых России, Улан-Удэ, июнь 26-30, 2013. – С. 295-298.

Автор выражает искреннюю благодарность 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 Анищину Александру Георгиевичу за неоценимую поддержку, важные замечания и советы по выполнению работы; коллегам лаборатории каталитических превращений малых молекул ИХХТ СО РАН и сотрудникам Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за проведение совместных исследований и обсуждение результатов работы.