

DOI: 10.17516/1998-2836-0316

EDN: GHOAMJ

УДК 533.15:546.291

## Investigation of the Diffusion Characteristics of Narrow Fractions of Cenospheres with Network Structure of a Glass-Crystalline Shell

**Elena S. Rogovenko\***,

**Elena V. Fomenko and Sergey V. Kukhtetskiy**

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,  
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”  
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 15.07.2021, received in revised form 22. 04.2022, accepted 21.10.2022

**Abstract.** The study of the relationship between the composition, structure and diffusion properties of glass-crystalline membrane materials based on narrow fractions of cenospheres with a network glass-crystalline shell in a wide range of changes in the macrocomponent and phase composition (wt. %): SiO<sub>2</sub> – 56–68, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 37–38, mullite – 35–48, quartz – 1–3, cristobalite – 0–16, anorthite – 0–6, glass phase – 31–63 was carried out. It was found that the permeability coefficients of He and H<sub>2</sub> of the glass phase of cenospheres significantly exceed those for silicate glasses of various compositions. The selectivity values of glass-crystalline membrane materials based on narrow fractions of cenospheres with a network glass-crystalline shell correspond to a high level, which determines the prospects of their use in membrane separation processes with the production of He and H<sub>2</sub> gases of high purity.

**Keywords:** cenospheres, narrow fractions, membranes, network glass-crystalline shell, helium, hydrogen.

**Acknowledgements.** This work was conducted within the framework of the budget project # 0287–2021–0013 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS using for SEM-EDS studies the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

Citation: Rogovenko, E.S., Fomenko, E.V., Kukhtetskiy S. V. Investigation of the diffusion characteristics of narrow fractions of cenospheres with network structure of a glass-crystalline shell. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(4), 539–547. DOI: 10.17516/1998-2836-0316



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

\* Corresponding author E-mail address: Rogovenko\_elena1989@mail.ru

## Исследование диффузионных характеристик узких фракций ценосфер с сетчатой структурой стеклокристаллической оболочки

Е. С. Роговенко, Е. В. Фоменко, С. В. Кухтецкий  
Институт химии и химической технологии СО РАН,  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»  
Российская Федерация, Красноярск

**Аннотация.** Выполнено исследование взаимосвязи состава, строения и диффузионных свойств стеклокристаллических мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер с сетчатой стеклокристаллической оболочкой в широком диапазоне изменения макрокомпонентного и фазового состава (мас. %): SiO<sub>2</sub> – 56–68, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 37–38, муллит – 35–48, кварц – 1–3, кристобалит – 0–16, анортит – 0–6, стеклофаза – 31–63. Установлено, что коэффициенты проницаемости He и H<sub>2</sub> стеклофазы ценосфер с оболочкой сетчатого строения существенно превышают аналогичные значения для силикатных стекол различного состава. Значения селективности стеклокристаллических мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер соответствуют высокому уровню, что определяет перспективность их использования в процессах мембранного разделения и глубокой очистки гелия и водорода.

**Ключевые слова:** ценосферы, узкая фракция, мембраны, сетчатая стеклокристаллическая оболочка, гелий, водород.

**Благодарности.** Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287–2021–0013) с использованием для СЭМ-ЭДС исследований оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Роговенко, Е.С. Исследование диффузионных характеристик узких фракций ценосфер с сетчатой структурой стеклокристаллической оболочки / Е.С. Роговенко, Е.В. Фоменко, С.В. Кухтецкий // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(4). С. 539–547. DOI: 10.17516/1998-2836-0316

### Введение

Мембранная технология разделения и глубокой очистки газов, благодаря низкой энергоёмкости, имеет неоспоримое преимущество по сравнению с традиционным криогенным методом [1]. Производство высокочистых газов требует высокой производительности процесса, в связи с этим основным главным критерием при выборе мембранных материалов является сочетание высокого уровня селективности и проницаемости, при этом немаловажными характеристиками являются химическая и термическая стабильность, низкая стоимость мембран [2]. Актуальность разработки высокоэффективных мембранных материалов, способных обеспечить высокую селективность при максимальной проницаемости в процессах диффузионного выделения гелия и водорода из газовых смесей, обусловлена необходимостью получения

He и H<sub>2</sub> высокой чистоты с минимальными энергозатратами. Из литературных данных по газоразделительным свойствам современных мембранных материалов можно сделать вывод, что наиболее перспективными являются материалы на основе непористых силикатных стекол. Эти материалы характеризуются высокими коэффициентами разделения газовых смесей даже при высоких температурах:  $\alpha_{\text{He}/\text{CH}_4} = 10^6$  [3],  $\alpha_{\text{He}/\text{N}_2} = 10^5$  при 400 °С [4] в отличие от полимеров, цеолитов, MOFs.

Диффузионные свойства силикатных стекол определяются их составом и структурой. Взаимосвязь состава, строения и газовой проницаемости силикатных стекол хорошо описывается двумерной моделью Захариасена [5], согласно которой строение кварцевого стекла представляет собой неупорядоченную сетку, состоящую из многочленных колец, образованных (SiO<sub>4</sub>)-тетраэдрами (рис. 1а). 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<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> и др.), имеют в своей основе, так же как и в кварцевом стекле, неупорядоченный объемный кремнекислородный каркас. Катионы в этом каркасе размещаются неупорядоченно в пространстве между кремнекислородными тетраэдрами, при этом часть связей между тетраэдрами разрывается (рис. 1б). Таким образом, ионы-модификаторы (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> и др.) занимают междоузельные полости в структурной сетке стекла, тем самым препятствуя диффузии [6]. Следует отметить, что такая двумерная модель структуры стекла, предложенная Захариасеном более восьми десятилетий назад [5], была в дальнейшем экспериментально подтверждена с применением просвечивающей электронной микроскопии [7] (рис. 2).

В качестве перспективных мембранных материалов могут быть использованы полые стеклокристаллические алюмосиликатные микросферы – ценосферы, которые являются ценным

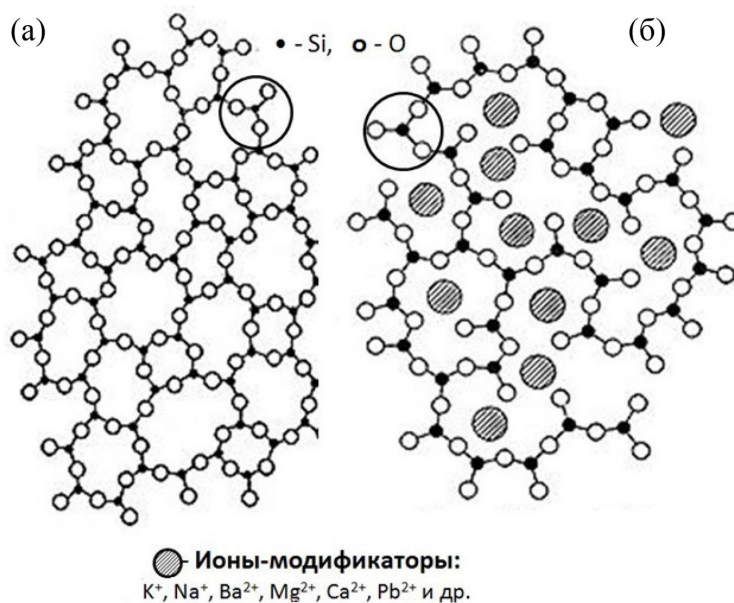


Рис. 1. Схема структуры кварцевого стекла согласно модели Захариасена [5]

Fig. 1. Scheme of the structure of quartz glass according to the Zachariasen model [5]

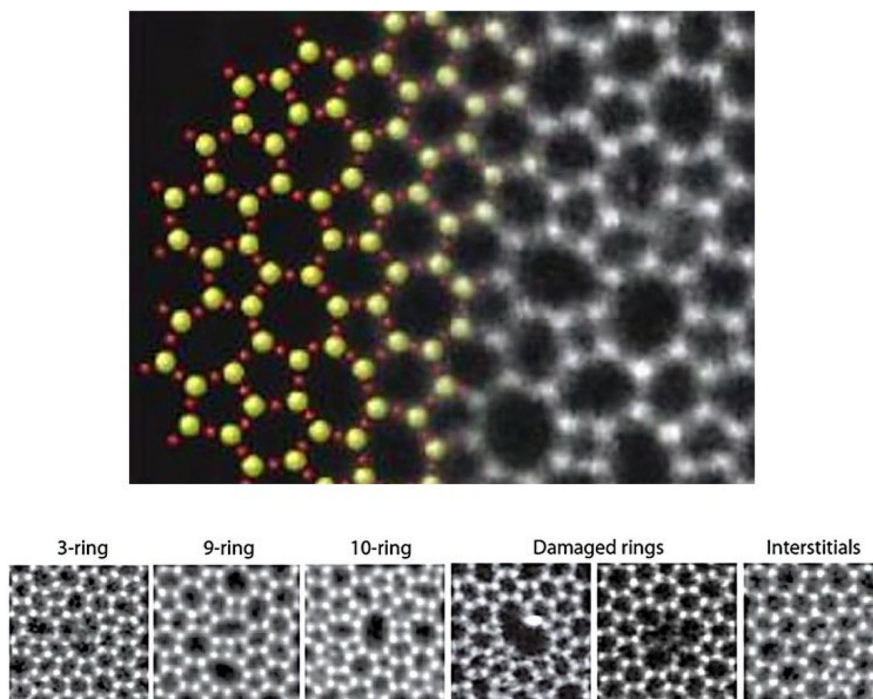


Рис. 2. ТЕМ-снимок структуры стекла [7]

Fig. 2. TEM image of the glass structure [7]

компонентом летучих зол, образующихся в результате сжигания угля [8, 9]. Применительно к области мембранного газоразделения ценосферы представляют собой удобные объекты для исследования диффузионных свойств стеклокристаллических материалов в широком диапазоне варьирования их химического и фазового составов [10].

Стеклокристаллическая оболочка ценосфер имеет сложное строение и может быть кольцевой структуры с различной степенью пористости (рис. 3а, б) или сетчатого строения (рис. 3в). Ранее было показано [10], что с ростом содержания в стеклокристаллической оболочке ценосфер кольцевой структуры фазы муллита в интервале 4–48 мас. % коэффициент гелиевой проницаемости при 25 °С увеличивается почти на два порядка, достигая при этом уровня кварцевого стекла и существенно превышая аналогичные значения для полых синтетических стеклянных микрофер 3М™ Glass Bubbles K37 (США).

Целью работы являлось исследование диффузионных свойств узких фракций ценосфер с оболочкой сетчатого строения в отношении гелия и водорода, а также сравнение коэффициентов проницаемости стеклофазы узких фракций ценосфер с аналогичными литературными данными для марочных силикатных стекол и синтетических стеклянных микрофер 3М™ Glass Bubbles K37 (США).

### Экспериментальная часть

В качестве объектов для исследования диффузионных свойств микроферических мембранных материалов были использованы морфологически однородные охарактеризованные

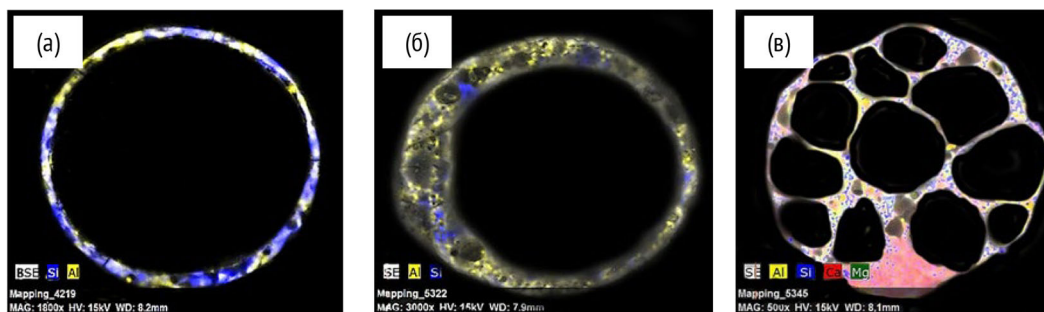


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки полированных срезов ценосфер разных морфологических типов: сфера кольцевой структуры с тонкой сплошной оболочкой (а), сфера кольцевой структуры с пористой оболочкой (б), сфера сетчатой структуры (в)

Fig. 3. Electron microscopic images of polished sections of cenospheres of different morphological types: a sphere of ring structure with a thin continuous shell (a), a sphere of ring structure with a porous shell (b), a sphere of network structure (v)

узкие фракции немагнитных неперфорированных ценосфер с насыпной плотностью 0.44–0.45 г/см<sup>3</sup>. Эти фракции были выделены по технологической схеме [11–13] из концентратов ценосфер летучих зол, образованных в результате промышленного пылевидного сжигания экибастузского каменного угля на Рефтинской ГРЭС. Для каждой узкой фракции ценосфер были определены насыпная плотность, распределение частиц по размерам, средний диаметр глобул, эффективная толщина оболочки, химический и фазовый состав, а также содержание глобул определенного морфологического типа (табл. 1). Методики определения данных параметров подробно описаны в работах [11, 12].

Экспериментальное исследование диффузионных свойств узких фракций ценосфер, содержащих от 25 до 57 % глобул с оболочкой сетчатого строения, было проведено в интервале температур 25–350 °С для гелия, 280–500 °С – для водорода. Подробная методика определения диффузионных характеристик микросферических мембранных материалов приведена в работе [10].

### Обсуждение результатов

Согласно данным химического анализа установлено, что основными компонентами химического состава исследуемых узких фракций ценосфер являются SiO<sub>2</sub>–56–58 мас. % и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–37–38 мас. % (табл. 1). По данным количественного рентгенофазового анализа содержание основных кристаллических фаз муллит(0) и кварц составляет 35–37 и 1–2 мас. % соответственно, фаза кальцита присутствует на уровне 0.1 мас. %. Содержание аморфной стеклофазы составляет 62–63 мас. % (табл. 1).

Выполненный по совокупности данных химического анализа и количественного рентгенофазового анализа расчет состава стеклофазы показал, что содержание оксидов-модификаторов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CaO+Na<sub>2</sub>O +MgO+K<sub>2</sub>O составляет 18–20 мол. % (табл. 1). С целью изменения состава стеклофазы и очистки её от ионов-модификаторов узкие фракции ценосфер подвергали дополнительной высокотемпературной обработке при температуре 1100 °С в атмосфере водорода. В результате термообработки в оболочке ценосфер были сформированы дополнительные

Таблица 1. Физико-химические характеристики узких фракций ценосфер

Table 1. Physicochemical characteristics of narrow fractions of cenospheres

Образец фракция, мм	Физические характеристики		Морфологические типы, об. %		Макрокомпонентный состав, мас. %		Фазовый состав, мас. %				Характеристика стеклофазы
	Средний диаметр, мкм	Эффективная толщина оболочки, мкм	Сферы сетчатого строения	Сферы кольцевого строения с пористой оболочкой	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Стеклофаза	Муллит	Кварц	Кальцит	Содержание оксидов – стеклообразователей, мол. %
HM-R-5A –0.25+0.2	226	11.6	57	43	56.18	38.08	61.5	36.7	1.7	0.1	80.36
HM-R-5A –0.2+0.16	181	9.6	45	55	57.29	37.04	62.9	36.1	0.9	0.1	81.82
HM-R-5A –0.16+0.125	142	7.4	25	75	57.73	37.35	63.3	35.0	1.6	0.1	81.71
<b>Образцы после термообработки при 1100 °С</b>											
Образец фракция, мм	Фазовый состав, мас. %						Характеристика стеклофазы				
	Стеклофаза	Муллит	Муллит (I)	Кварц	Кристаллит	Анортит	Содержание оксидов – стеклообразователей, мол. %				
HM-R-5A –0.25+0.2 1100 °С	33.5	42.3	4.1	2.2	16.0	1.9	91.45				
HM-R-5A –0.2+0.16 1100 °С	30.5	38.9	9.4	2.2	14.9	4.1	86.03				
HM-R-5A –0.16+0.125 1100 °С	31.4	39.2	5.0	2.6	15.8	6.0	85.01				

кристаллические фазы муллит (I),  $\beta$ -кристаллит и анортит в количестве 4–9, 15–16 и 2–6 мас. % соответственно; также было установлено, что содержание оксидов-модификаторов в стеклофазе, включающее в основном ионы Mg<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup>, уменьшается до 9 мас. % (табл. 1).

Исследования диффузионных свойств стеклофазы узких фракций ценосфер в отношении He и H<sub>2</sub> показали, что коэффициенты проницаемости стеклофазы прямо пропорциональны содержанию в ней оксида-стеклообразователя (SiO<sub>2</sub>, мол. %), а также зависят от структуры стеклокристаллической оболочки. Так, установлено, что коэффициенты проницаемости He и H<sub>2</sub> стеклофазы ценосфер с ростом содержания SiO<sub>2</sub> в интервале значений 80–91 мол. % увеличиваются в 3 раза, достигая при 280 °С значений 1.5·10<sup>-15</sup> и 1.9·10<sup>-16</sup> (моль·м)/(м<sup>2</sup>·сек·Па) соответственно (рис. 4).

Установлено, что экспериментальные значения коэффициентов проницаемости стеклофазы ценосфер, включающих глобулы сетчатого строения, превышают аналогичные значения

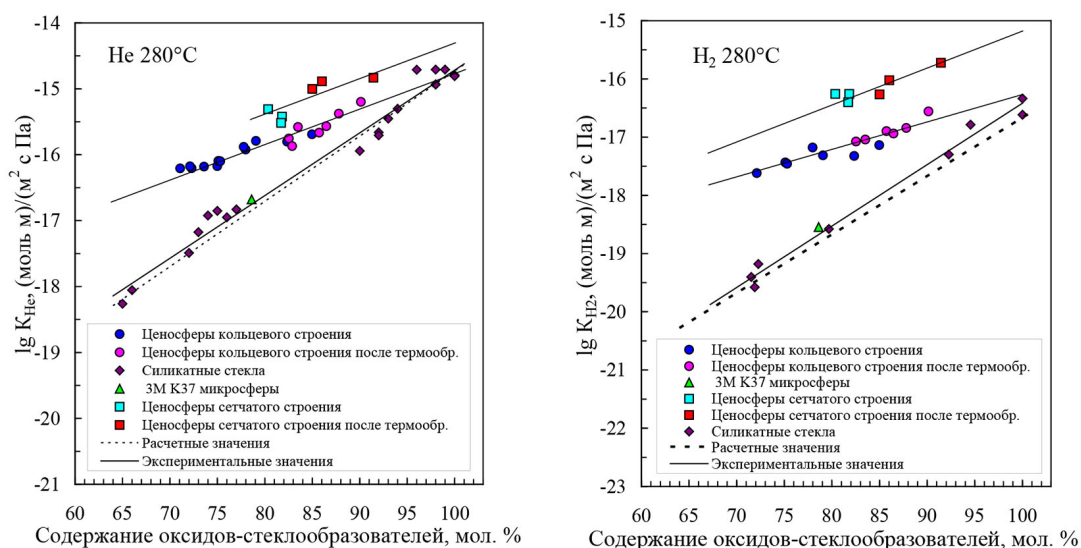


Рис. 4. Зависимости коэффициентов проницаемости He и H<sub>2</sub> стеклофазы узких фракций ценосфер с оболочкой сетчатого строения от содержания оксидов-стеклообразователей в сравнении с узкими фракциями ценосфер с оболочкой кольцевого строения [10, 14], полых стеклянных микросфер 3М К37, литературными данными для марочных силикатных стекол разного состава [15, 16]

Fig. 4. Dependences of the permeability coefficients of He and H<sub>2</sub> of the glass phase of narrow fractions of cenospheres with a shell of network structure on the content of glass-forming oxides in comparison with narrow fractions of cenospheres with a shell of ring structure [10, 14], hollow glass microspheres 3M K37, literature data for branded silicate glasses of various compositions [15, 16]

для ценосфер с оболочкой кольцевого строения, а также для силикатных стекол, в том числе синтетических стеклянных микросфер 3М™ Glass Bubbles K37 (США). Так, наилучшей проницаемостью в отношении обоих изученных газов обладает образец узкой фракции ценосфер НМ-R-5A  $-0.25 \pm 0.2$  1100 °С, содержащий максимальное количество глобул сетчатого строения (57 %), а также характеризующийся максимальным содержанием SiO<sub>2</sub> (91 мол. %). Для него коэффициенты проницаемости превышают аналогичные значения для фракции ценосфер кольцевого строения близкого состава (содержание SiO<sub>2</sub> 90 мол. %) в случае He в 2 раза, а в случае H<sub>2</sub> в 7 раз (рис. 4) [10, 14]. В сравнении с силикатным стеклом с близким значением содержания SiO<sub>2</sub> (92 мол. %) наблюдаемое превышение составляет один порядок в отношении He и полтора порядка в отношении H<sub>2</sub>, а в сравнении с кварцевым стеклом (ионы модификаторы отсутствуют, содержание SiO<sub>2</sub> составляет 100 мол. %) значения коэффициентов проницаемости в отношении He практически совпадают, в отношении H<sub>2</sub> превышает кварцевое стекло практически на порядок (рис. 4) [15, 16]. В сравнении с синтетическими стеклянными микросферами 3М™ Glass Bubbles K37, содержание оксидов-стеклообразователей (SiO<sub>2</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) в которых составляет 79 мол. %, наблюдаемое превышение еще более существенное и составляет 2 и 3 порядка в отношении He и H<sub>2</sub> соответственно (рис. 4).

Можно предположить, что наблюдаемые высокие значения коэффициентов проницаемости ценосфер с оболочкой сетчатого строения по сравнению с ценосферами кольцевой структуры, марочными силикатными стеклами, синтетическими стеклянными микросферами 3М™ Glass Bubbles K37 (США) связаны с формированием стеклофазы расширенной структуры яче-

истого (пенистого) строения, которые характеризуются определенной геометрией свободного пространства, облегчающей процесс диффузии «легких» газов.

Значения селективности для всех изученных узких фракций ценосфер находятся на высоком уровне, составляя при 280 °С  $\alpha(\text{He}/\text{H}_2) = 7\text{--}24$ . Эти значения соответствуют уровню селективности кварцевого стекла, для которого, согласно [3, 4, 10, 17]  $\alpha(\text{He}/\text{H}_2) = 10$ , существенно превышают аналогичные значения для таких мембранных материалов, как полимеры [18] или цеолиты [19, 20], для которых селективность  $\alpha(\text{He}/\text{H}_2)$  в большинстве случаев не превышает 1–2.

### Выводы

Выполнено исследование взаимосвязи состава, строения и диффузионных свойств стеклокристаллических мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер с сетчатой стеклокристаллической оболочкой в широком диапазоне изменения макрокомпонентного и фазового состава (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 56–68,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 37–38, муллит – 35–48, кварц – 1–3, кристобалит – 0–16, анортит – 0–6, стеклофаза – 31–63. Показано, что узкие фракции ценосфер со стеклокристаллической сетчатой оболочкой являются перспективными мембранными материалами для выделения и глубокой очистки гелия и водорода благодаря сочетанию высокой селективности и проницаемости.

### Список литературы / References

1. Baker R. W. Membrane technology and applications. UK: John Wiley & Sons Ltd, 2<sup>nd</sup> ed., 2004. 552.
2. Drioli E., Romano M. Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2001. 40, 1277–1300.
3. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М., Химия, 1980. 232. [Nikolaev N. I. Diffusion in membranes. Moscow, Khimiya, 1980. 232. (In Russ.)]
4. Stern S. A., Singlair T. F., Gareis P. J., Vahldieck N. P., Mohr P. H. Helium recovery by permeation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1965. 57(2), 49–60.
5. Zachariassen W. H. The atomic arrangement glass. *Journal of the American Chemical Society* 1932. 54(10), 3841–3851.
6. Шелби Д. Структура, свойства и технология стекла. М., Мир, 2006. 288. [Sheldy D. Structure, properties and technology of glass. Moscow, Mir, 2006. 288. (In Russ.)]
7. Hung P. Y., Kurasch S., Srivastava A., Skakalova V., Kotakoski J., Krashennnikov A. V., Hovden R., Mao Q., Meyer J. C., Smet J., Muller D. A., Kaiser U. Direct imaging of a two-dimensional silica glass on grapheme. *Nano Letters* 2012. 12(2), 1081–1086.
8. Кизильштейн Л. Я., Дубов И. В., Шпицглюз А. Л., Парада С. Г. Компоненты зол и шлаков ТЭЦ. М., Энергоатомиздат, 1995. 176. [Kizil'shtein L. Ya., Dubov I. V., Shpitsgluz A. L., Parada S. G. Komponenty zol i shlakov TES (Components of Ashes and Slag of Thermoelectric Power Stations). Moscow, Energoatomizdat, 1995. 176. (In Russ.)]
9. Vassilev S. V. Vassileva C. G. Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations. *Fuel Processing Technology* 1996. 47(3), 261–280.
10. Fomenko E. V., Rogovenko E. S., Solovyov L. A., Anshits A. G. Gas permeation properties of hollow glass-crystalline microspheres. *RSC Advances* 2014. 4, 9997–10000.



11. 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. 89, 1849–1862.
12. Fomenko E.V., Anshits N.N., Solovyov L.A., Mikhailova O.A., Anshits A.G. Composition and morphology of fly ash cenospheres produced from the Combustion of Kuznetsk coal. *Energy Fuels* 2013. 27, 5440–5448.
13. 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. 29, 5390–5403.
14. Fomenko E.V., Anshits N.N., Anshits A.G. The composition, structure, and helium permeability of glass-crystalline shells of cenospheres. *Glass Physics and Chemistry* 2019. 45, 36–46.
15. Altemose V.O. Helium diffusion through glass. *Journal of Applied Physics* 1961. 32(7), 1309–1316.
16. Tsugawa R. T., Moen I., Roberts P.E., Souers, P.C. Permeation of helium and hydrogen from glass-microsphere laser targets. *Journal of Applied Physics* 1976. 47(5), 1987–1993.
17. Leiby C. C., Chen C.L. Diffusion coefficients, solubilities, and permeabilities for He, Ne, H<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> in Vycor Glass. *Journal of Applied Physics* 1960. 31(2), 268–274.
18. Robeson L.M. The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science* 2008. 320, 390–400.
19. Tomita T., Nakayama K., Sakai H. Gas separation characteristics of DDR type zeolite membrane. *Microporous and Mesoporous Materials* 2004. 68, 71–75.
20. Guan G., Kusakabe K., Morooka S. Gas Permeation Properties of Ion-Exchanged LTA-type Zeolite Membranes. *Separation Science and Technology* 2001. 36, 2233–2245.