



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) СКОРРЕКТИРОВАННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Примечание: библиография отражает состояние при переиздании

(21)(22) Заявка: **2010153627/05**, **27.12.2010**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**27.12.2010**

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **27.12.2010**

(45) Опубликовано: **27.02.2012**

(15) Информация о коррекции:  
Версия коррекции № 1 (**W1 C1**)

(48) Коррекция опубликована:  
**10.02.2014** Бюл. № 04

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **KR 20090016943 A**, **18.02.2009**. **RU 2377176 C1**, **27.12.2009**. **JP 61238304 A**, **23.10.1986**. **RU 2291740 C2**, **20.01.2007**. **RU 2377176 C1**, **27.12.2009**. **US 6231642 B1**, **15.05.2001**. **US 2006059953 A1**, **23.03.2006**.

Адрес для переписки:

**660049**, г.Красноярск, ул. К. Маркса, 42,  
**Институт химии и химической технологии  
СО РАН, Е.В. Фоменко**

(72) Автор(ы):

**Фоменко Елена Викторовна (RU),  
Аншиц Наталья Николаевна (RU),  
Панкова Марина Владимировна (RU),  
Михайлова Ольга Александровна (RU),  
Аншиц Александр Георгиевич (RU),  
Фомин Василий Михайлович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Учреждение Российской академии наук  
Институт химии и химической технологии  
Сибирского отделения Российской академии  
наук (ИХХТ СО РАН) (RU)**

**(54) МИКРОСФЕРИЧЕСКАЯ ГАЗОПРОНИЦАЕМАЯ МЕМБРАНА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области диффузионно-мембранных технологий, направлено на получение селективных мембран и может быть использовано в газоперерабатывающей, нефтехимической, химической и других отраслях промышленности для извлечения и концентрирования целевых компонентов, например гелия и водорода, из многокомпонентной газовой смеси. Описана микросферическая газопроницаемая мембрана на основе полых алюмосиликатных микросфер, при этом оболочка микросфер содержит включения кристаллитов муллита.

Микросферическую газопроницаемую мембрану получают выделением узких морфологически однородных фракций полых неперфорированных алюмосиликатных микросфер с содержанием  $Al_2O_3$  21-38 мас.% и  $SiO_2$  55-67 мас.%, со средней толщиной сплошной или пористой оболочки 2-3 и 5-10 мкм соответственно, из концентратов ценосфер летучих зол от сжигания угля с использованием технологических стадий гранулометрической, магнитной, гидростатической сепарации и аэродинамического разделения. Узкие фракции ценосфер подвергают термообработке при 980-1000°C в течение 2-3 ч с последующим

гидростатическим отделением разрушенных  
глобул. Изобретение обеспечивает повышение

газопроницаемости в отношении гелия. 2 н. и 3  
з.п. ф-лы, 5 пр., 2 табл., 5 ил.

R U 2 4 4 3 4 6 3 C 9

R U 2 4 4 3 4 6 3 C 9



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

Note: Bibliography reflects the latest situation

(21)(22) Application: **2010153627/05, 27.12.2010**

(24) Effective date for property rights:  
**27.12.2010**

Priority:

(22) Date of filing: **27.12.2010**

(45) Date of publication: **27.02.2012**

(15) Correction information:  
**Corrected version no 1 (W1 C1)**

(48) Corrigendum issued on:  
**10.02.2014 Bull. 04**

Mail address:

**660049, g.Krasnojarsk, ul. K. Marksa, 42,  
Institut khimii i khimicheskoy tekhnologii SO  
RAN, E.V. Fomenko**

(72) Inventor(s):

**Fomenko Elena Viktorovna (RU),  
Anshits Natal'ja Nikolaevna (RU),  
Pankova Marina Vladimirovna (RU),  
Mikhajlova Ol'ga Aleksandrovna (RU),  
Anshits Aleksandr Georgievich (RU),  
Fomin Vasilij Mikhajlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut  
khimii i khimicheskoy tekhnologii Sibirskogo  
otdelenija Rossijskoj akademii nauk (IKhKhT SO  
RAN) (RU)**

(54) **MICROSPHERICAL GAS-PERMEABLE MEMBRANE AND METHOD FOR ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to diffusion membranes and aims at producing selective membranes to be used in gas and oil industry, petrochemical industry, etc, to extract and concentrate target components, e.g. helium and oxygen from multicomponent gas mix. Microspherical gas-permeable membrane based on hollow silica-alumina microspheres is described; microsphere shell contains inclusions of mullite crystallites. Microspherical gas-permeable membrane is produced by extracting narrow morphologically

homogeneous fractions of hollow non-perforated silica-alumina microspheres with  $Al_2O_3$  content of 21-38 wt % and  $SiO_2$  content of 55-67 wt %, with average thickness of the solid or porous shell of 2-3  $\mu m$  and 5-10  $\mu m$ , respectively, from concentrates of fly ash cenospheres resulted from coal combustion using steps of granulometric, magnetic, hydrostatic and aerodynamic separation. Narrow fractions of cenospheres are subjected to heat treatment at 980-1000°C for 2-3 h followed by hydrostatic separation of destructed globules.

EFFECT: higher helium gas permeability.

5 cl, 5 ex, 2 tbl, 9 dwg

Изобретение относится к области диффузионно-мембранных технологий, направлено на получение селективных мембран и может быть использовано в газоперерабатывающей, нефтехимической, химической и других отраслях промышленности для извлечения и концентрирования целевых компонентов, например гелия и водорода, из многокомпонентной газовой смеси.

В последние годы мембранные технологии разделения газовых смесей представляют собой устойчиво развивающееся направление [Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Карманов Г.Г. Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991, 342 с.], требующее создания селективных мембран, обладающих высокой проницаемостью, повышенной механической прочностью, термической и химической стойкостью. Мембраны изготавливаются из полимерных и неорганических материалов в виде плоских, трубчатых, спиральных элементов [Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999, 514 с.]. Повреждение такого рода конструкций в процессе их эксплуатации приводит к резкому снижению качества разделения смесей.

Повышение качества и надежности процесса разделения газовых смесей достигается при использовании полых замкнутых мембранных элементов. В данном направлении используются дорогостоящие синтетические стеклянные микросферы на основе боросиликатного стекла [Pat. US №6231642, B01D 53/22, C01B 3/50, 15.05.2001; Pat. US №7666807, C03B 37/016, 23.02.2010], которые для улучшения проницаемости подвергают дополнительным обработкам (кислотное травление, допирование редкоземельными и переходными металлами).

Альтернативной заменой синтетическим микросферам являются полые алюмосиликатные микросферы летучих зол (ценосферы) [Медведев Е.Ф. // Стекло и керамика. 2002. №11. С.12-15; Пат. РФ №2291740, B01D 69/12, 20.01.2007; Пат. РФ №2377176, C01B 3/00, F17C 11/00, 27.12.2009]. Однако известные способы ограничиваются использованием широких фракций концентратов ценосфер, которые неоднородны по гранулометрическому, химическому, фазовому составам, морфологии, толщине и структуре оболочки. Указанные аналоги не содержат информацию о численных значениях параметра проницаемости в широком температурном интервале, что не позволяет достоверно оценить их диффузионные свойства.

Наиболее близкой по совокупности признаков к заявляемому изобретению является работа, выбранная в качестве прототипа, по определению газовой проницаемости фракции стеклянных микросфер размером 40-45 мкм с толщиной стенки ~1.0 мкм следующего состава (моль. %): SiO<sub>2</sub> - 79.0, CaO - 10.0, Na<sub>2</sub>O - 6.8, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2.0, ZnO - 0.8, MgO - 0.5, P<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0.3, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0.2, K<sub>2</sub>O - 0.1 [Tsugawa R.T., Moen I., Roberts P.E., Souers P.C. // J. Appl. Phys. 1976. V.47. No.5. P.1987-1993]. Полученное при 25°C экспериментальное значение проницаемости микросфер в отношении гелия составило  $2.6 \cdot 10^{-14}$  моль/(с·г·Па). Недостаточная газопроницаемость синтетических стеклянных микросфер приведенного состава является недостатком и ограничивает их использование в качестве микросферических мембран.

Изобретение решает задачу получения микросферических мембран пониженной стоимости и повышенной газопроницаемости в отношении гелия.

Для решения поставленной задачи предложена микросферическая газопроницаемая мембрана на основе полых алюмосиликатных микросфер со стеклокристаллической оболочкой, при этом стеклокристаллическая оболочка микросфер содержит включения кристаллитов муллита.

Содержание кристаллической фазы муллита с размером кристаллитов 100-227 нм

составляет 1-38 мас. %.

Содержание кристаллической фазы муллита с размером кристаллитов 17-33 нм составляет 3-24 мас. %.

5        Задача достигается тем, что для получения микросферических газопроницаемых мембран используют узкие морфологически однородные фракции полых  
неперфорированных алюмосиликатных микросфер (ценосфер) с содержанием  $Al_2O_3$  21-38 мас. % и  $SiO_2$  55-67 мас. %, со средней толщиной сплошной или пористой оболочки, составляющей 2-3 и 5-10 мкм соответственно, которые выделяют из концентратов  
10 ценосфер летучих зол от сжигания угля с использованием технологических стадий гидродинамической, гранулометрической, магнитной сепарации и аэродинамического разделения.

15        Выделенные узкие морфологически однородные фракции полых неперфорированных ценосфер подвергают дополнительной термообработке при 980-1000°C в течение 2-3 ч с последующим гидростатическим отделением разрушенных ценосфер.

20        Указанные признаки не выявлены в других технических решениях при изучении уровня данной области техники и, следовательно, решение является новым и имеет изобретательский уровень.

Сущность изобретения заключается в следующем.

25        Известно, что силикатные стекла сочетают высокую проницаемость для гелия и водорода с крайне низкой диффузионной проницаемостью в отношении более тяжелых газов (кислород, азот, метан), причем селективность разделения газовых смесей достигает значений  $10^5$ - $10^6$ . Это является одним из существенных технологических преимуществ силикатных стеклянных мембран над полимерными [Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. - М.: Химия, 1980, 232 с.].

30        Для стеклокристаллических материалов диффузия гелия в зависимости от температуры протекает сквозь анионную решетку стекла либо вдоль межфазных границ «кристалл - стекло». Для образцов кварцевого стекла, содержащего кристаллиты кристобалита, при температуре выше 300°C предпочтительной является решеточная диффузия гелия со значением энергии активации 24 кДж/моль; в  
35        низкотемпературном интервале 0-110°C преобладающей становится диффузия по межфазным границам «кристобалит - стекло», для которой энергия активации составляет 18 кДж/моль [Беррер Р. Диффузия в твердых телах. М.: Химия, 1948, 504 с.].

40        При создании селективно-проницаемых мембран для разделения газовых смесей, а также сорбции и хранения целевых компонентов, например гелия и водорода, особый интерес представляют полые микросферы с тонкой стеклокристаллической оболочкой, обеспечивающей повышенную проницаемость и механическую прочность. В качестве таких микросферических мембран могут быть использованы стеклокристаллические ценосферы летучих зол.

45        Концентраты ценосфер летучих зол от сжигания угля представляют собой неоднородную смесь полых сфер размером 5-500 мкм. По химическому составу ценосферы являются многокомпонентными системами  $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ - $CaO$ - $MgO$ - $Na_2O$ - $K_2O$ - $TiO_2$  с содержанием алюмосиликатной стеклофазы от 50 до 90%. На поверхности и в объеме стеклообразной матрицы глобул присутствуют микро- и  
50        наноразмерные кристаллиты кварца, муллита, ферритовых шпинелей, кальцита [Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпицглюз А.Л. и др. Компоненты зол и шлаков ТЭС. - М.: Энергоатомиздат, 1995, 176 с.]. Внешняя и внутренняя поверхности ценосфер покрыты наноразмерной пленкой толщиной 30-50 нм [Anshits N.N.,

Mikhailova O.A., Salanov A.N. et al. // Fuel. 2010. V.89. No.8. P.1849-1862].

Из концентратов ценосфер летучих зол от сжигания углей разных источников могут быть получены узкие фракции неперфорированных ценосфер низкой плотности определенного состава, морфологии и толщины оболочки [Anshits N.N., Mikhailova O.A., Salanov A.N. et al. // Fuel. 2010. V.89. No.8. P.1849-1862]. В зависимости от состава и размера можно выделить два основных морфологических типа ценосфер: с тонкой сплошной оболочкой и толстой пористой оболочкой, содержащей большое количество газовых включений. Химический состав узких фракций ценосфер (содержание  $Al_2O_3$  21-38 мас.% и  $SiO_2$  55-67 мас.%) свидетельствует о возможности получения на их основе в условиях термообработки, приводящей к раскристаллизации стеклофазы, микросферических материалов с высоким содержанием фазы муллита, способного армировать игольчатыми кристаллами оболочку ценосфер, создавая межфазные границы, и тем самым повышать ее газопроницаемость в отношении гелия и водорода. Это позволит использовать узкие фракции ценосфер в качестве микросферических газопроницаемых мембран для селективного выделения гелия и водорода.

Сущность изобретения демонстрируется следующими примерами, таблицами и иллюстрациями.

На Фиг.1 изображена гранула микросферической мембраны крупностью -  $0.063+0.05$  мм (1) и ее сплошная оболочка (2, гранула искусственно разрушена).

На Фиг.2 изображена гранула микросферической мембраны крупностью -  $0.16+0.125$  мм (1) и ее пористая оболочка (2, гранула искусственно разрушена).

На Фиг.3 изображена гранула микросферической мембраны, содержащая кристаллиты муллита, крупностью -  $0.063+0.05$  мм (1) и участок ее внешней поверхности (2).

На Фиг.4 изображена гранула микросферической мембраны, содержащая кристаллиты муллита крупностью -  $0.16+0.125$  мм (1) и участок ее внутренней поверхности (2, гранула искусственно разрушена).

На Фиг.5 изображены ДСК и ТГ кривые узкой фракции ценосфер серии М размером -  $0.063+0.05$  мм (скорость нагрева  $10^\circ C/мин$ ).

#### Пример 1.

В качестве сырья для получения микросферических газопроницаемых мембран используют концентрат ценосфер Новосибирской ТЭЦ-5 (серия Н), сжигающей угли Кузнецкого бассейна при температуре в ядре факела  $1500^\circ C$ . Концентрат подвергают разделению с использованием технологической схемы [Anshits N.N., Mikhailova O.A., Salanov A.N. et al. // Fuel. 2010. V.89. No.8. P.1849-1862], включающей стадии гидродинамического разделения по плотности, гранулометрической, магнитной и аэродинамической сепарации. В результате получают узкие фракции неперфорированных ценосфер, которые характеризуют набором параметров, включающим средний диаметр глобул, распределение по размерам, содержание глобул определенного морфологического типа, среднюю толщину оболочки, насыпную плотность, химический и фазовый составы.

Для получения микросферических мембран с высокой газовой проницаемостью выбирают узкие фракции ценосфер, отвечающие следующим критериям: морфологическая однородность, определяющаяся преобладающим количеством глобул определенного типа, средняя толщина сплошной (Фиг.1) или пористой оболочки (Фиг.2) ценосфер, составляющая 2-3 и 5-10 мкм соответственно, и ее химический состав (содержание  $Al_2O_3$  21-38 мас.%), свидетельствующий о возможности

получения высокого содержания фазы муллита в условиях раскристаллизации стеклофазы.

В качестве примера в таблице 1 приведены характеристики узких фракций ценосфер серии Н размером  $-0.063+0.05$  (маркировка Н-0.08  $-0.063+0.05$ ) и  $-0.16+0.125$  мм (маркировка НМ-Н-1А  $-0.16+0.125$ ), соответствующих вышеуказанным критериям и выбранных в качестве образцов микросферических мембран.

С помощью полнопрофильного рентгеноструктурного анализа с применением метода Ритвелда и метода минимизации производной разности [Rietveld H.M. //J. Appl. Cryst. 1969. V.2. No. 2. P. 65-71; Solovyov L.A.// J. Appl. Cryst. 2004. V.37. No.5. P.743-749] определяют, что в исходных образцах серии Н при содержании  $Al_2O_3$  22-25 мас.% наблюдается незначительное количество (1.3-3.7 мас.%) кристаллической фазы муллита (0) и 3.0-5.8 мас.% фазы кварца.

Газовую проницаемость образцов микросферических мембран изучают в вакуумной статической установке в режиме диффузии гелия из объема реактора внутрь ценосфер в интервале температур 23-350°C и давлении  $3-9.5 \cdot 10^4$  Па.

Определение величины проницаемости основано на измерении падения давления во времени после перепуска газа в реактор, заполненный ценосферами. Для расчета проницаемости используют уравнение поглощения газов ценосферами в виде

$$\frac{dn}{dt} = K S_{уд} m \frac{\Delta P}{d} = Q \Delta P = Q(P_{out} - P_{in}),$$

где:  $K$  - коэффициент проницаемости, моль·м/(с·м<sup>2</sup>·Па);  $m$  - масса образца, г;  $S_{уд}$  - удельная поверхность диффузии образца, м<sup>2</sup>/г;  $d$  - толщина оболочки, м;  $Q$  - проницаемость, моль/(с·г·Па);  $P_{out}$  и  $P_{in}$  - давления гелия снаружи и внутри частиц в момент времени  $t$ , Па.

Полученные численные значения проницаемости микросферических мембран на основе узких фракций ценосфер серии Н размером  $-0.063+0.05$  и  $-0.16+0.125$  мм приведены в таблице 2. Анализ таблицы показывает, что заявляемые микросферические мембраны при температуре 25°C уступают по гелиевой проницаемости выбранному прототипу. Высокие значения энергии активации 35-50 кДж/моль свидетельствуют о решеточной диффузии гелия, для которой предпочтительной является область температур выше 300°C. Так, при 370°C гелиевая проницаемость образцов Н-0.08  $-0.063+0.05$  и НМ-Н-1А  $-0.16+0.125$  составила  $0.5-1.2 \cdot 10^{11}$  моль/(с·г·Па). Такие диффузионные характеристики определяют перспективность использования заявляемых образцов в качестве газовых микроконтейнеров для хранения гелия и водорода.

Пример 2.

Из концентрата ценосфер Московской ТЭЦ-22 (серия М), сжигающей каменные угля Кузнецкого бассейна при температуре в ядре факела 1650°C, выделяют и характеризуют, как указано в примере 1, узкие фракции неперфорированных ценосфер.

В соответствие с перечисленными в примере 1 критериями выбирают наиболее перспективные образцы для получения мембран с высокой проницаемостью. В качестве примера в таблице 1 приведены характеристики узких фракций ценосфер серии М размером  $-0.063+0.05$  (маркировка НМ-М-5А  $-0.063+0.05$ , Фиг.3) и  $-0.16+0.125$  мм (маркировка НМ-М-1А  $-0.16+0.125$ , Фиг.4).

Как описано в примере 1, определяют, что в исходных образцах серии М при содержании  $Al_2O_3$  25-31 мас.% количество фазы муллита (0) составляет 8.2-8.8 мас.% при незначительном содержании фазы кварца (2.0-2.4 мас.%).

Газовую проницаемость образцов микросферических мембран определяют, как описано в примере 1. Анализ таблицы 2 показывает, что заявляемые

микросферические мембраны, полученные на основе узких фракций ценосфер серии М, не уступают по гелиевой проницаемости выбранному прототипу в случае использования образца НМ-М-5А -0.063+0.05 и превосходят его в 2 раза в случае использования образца НМ-М-1А -0.16+0.125.

5 Пример 3.

Из концентрата ценосфер Рефтинской ГРЭС (серия R), сжигающей каменные угля Экибастузского бассейна при температуре в ядре факела 1600°C, выделяют и характеризуют, как указано в примере 1, узкие фракции неперфорированных ценосфер.

10 В соответствие с перечисленными в примере 1 критериями получения на основе ценосфер мембран с высокой проницаемостью выбирают наиболее перспективные образцы серии R (таблица 1, маркировка НМ-R-5А -0.063+0.05 и НМ-R-5А -0.16+0.125).

15 Как описано в примере 1, определяют, что в исходных образцах серии R при содержании  $Al_2O_3$  34-35 мас.% количество фазы муллита (0) составляет 30.1-38.4 мас.% при незначительном содержании фазы кварца (1.3-1.6 мас.%).

Газовую проницаемость образцов микросферических мембран определяют, как описано в примере 1 (таблица 2). Заявляемые микросферические мембраны, полученные на основе узких фракций ценосфер серии R, превосходят по гелиевой проницаемости выбранный прототип в 2-2.4 раза.

20 Пример 4.

Химический состав узких фракций ценосфер (содержание  $Al_2O_3$  21-38 мас.%) свидетельствует о возможности увеличения содержания фазы муллита в условиях равновесной кристаллизации стеклофазы. Методом дифференциального термического анализа устанавливают, что кристаллизация муллита в оболочке ценосфер происходит в температурном интервале 980-1000°C. В качестве подтверждения на Фиг.5 представлены ДСК и ТГ кривые фракции ценосфер серии М размером -0.063+0.05 мм.

30 С целью получения на основе ценосфер микросферических мембран с оболочкой, обладающей повышенной газопроницаемостью, узкую фракцию ценосфер серий М размером -0.063+0.05 мм, полученную по примеру 2, подвергают термообработке при 1000°C в течение 1, 2 и 3 ч. Методом количественного рентгенофазового анализа, как указано в примере 1, определяют, что доля стеклофазы в раскристаллизованных ценосферах уменьшается за счет образования дополнительной фазы муллита (I), количество которой в зависимости от времени термообработки составляет 21.4, 22.6 и 24.1 мас.% соответственно.

35 Пример 5.

40 Узкие фракции ценосфер серий М и R размером -0.063+0.05 и -0.16+0.125 мм, полученные по примеру 2 и 3, подвергают термообработке при 1000°C в течение 3 ч. Для удаления разрушенных ценосфер проводят гидростатическое разделение с предварительным вакуумированием. Как описано в примере 1, определяют фазовый состав и газовую проницаемость образцов. Полученные численные значения приведены в таблице 2. Анализ таблицы показывает, полученные по заявляемому способу микросферические мембраны на основе узких фракций ценосфер после термообработки содержат дополнительную фазу муллита (I) в количестве 3-24 мас.%, отличающуюся от исходной фазы муллита (0) меньшим размером кристаллитов, и характеризуются повышенной газопроницаемостью в отношении гелия по сравнению с выбранным прототипом в 5-10 раз. Низкие значения энергии активации, полученные для образцов микросферических мембран с высоким содержанием кристаллической фазы муллита, свидетельствуют о преобладающей диффузии гелия по межфазным границам «муллит - стеклофаза».

Таким образом, приведенные примеры, таблицы и иллюстрации подтверждают возможность получения газопроницаемых микросферических мембран на основе узких фракций неперфорированных ценосфер определенного состава, структуры, морфологии и толщины оболочки, не уступающих по проницаемости дорогостоящим синтетическим стеклянным микросферам, в некоторых случаях превосходя ее в 2 раза.

Термообработка образцов приводит к увеличению их газовой проницаемости в 3-13 раз за счет образования в структуре оболочки мелких кристаллитов муллита, обеспечивающих развитие межфазных границ для селективной диффузии гелия.

Таблица 1.

Физико-химические характеристики узких фракций ценофер

Образец	Физические характеристики			Морфологические типы, об. %			Химический состав, мас. %									Фазовый состав, мас. %			
	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Средний диаметр, мкм	Средняя толщина облоочки, мкм	Сферы со сплошной облоочкой	Сферы с пористой облоочкой	Сферы с пористой облоочкой и рельефной поверхностью	п.п.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Кварц	Кальцит	Мулит (0)	Стеклофаза
H-0.08 -0.063+0.05	0.34	59	2.5	62	28	10	0.20	64.75	24.67	3.2	1.01	1.64	0.16	0.88	3.09	3.0	0.6	3.7	92.7
HM-H-1A -0.16+0.125	0.30	129	4.7	54	31	15	0.44	62.25	21.75	3.43	1.68	2.10	0.38	0.95	3.42	5.8	0.4	1.3	92.5
HM-M-5A -0.063+0.05	0.30	58	2.1	77	21	2	0.62	60.30	31.16	2.08	1.72	1.88	0.22	0.42	2.08	2.0	0.8	8.8	88.4
HM-M-1A -0.16+0.125	0.31	144	5.4	36	63	1	0.72	65.16	25.34	3.43	0.91	1.35	0.12	0.41	2.38	2.4	0.4	8.2	89.0
HM-R-5A -0.063+0.05	0.40	58	2.9	20	55	25	0.32	61.24	33.55	1.12	0.97	0.96	0.30	0.50	0.60	1.3	0.2	30.1	68.4
HM-R-5A -0.16+0.125	0.45	143	8.2	0	99	1	0.16	58.60	35.20	2.30	1.62	1.28	0.20	0.32	0.36	1.6	0.1	38.4	59.9

**Содержание модификаций фазы муллита и диффузионные свойства микросферических мембран в отношении гелия**

Образец	Содержание стеклофазы, мас. %	Муллит (0)		Муллит (I)		Диффузионные свойства	
		Содержание, мас. %	Размер кристаллитов, нм	Содержание, мас. %	Размер кристаллитов, нм	Проницаемость, $10^{-14}$ моль/(с·г·Па) при 25 °С	Энергия активации, кДж/моль
<i>Микросферические мембраны на основе узких фракций ценосфер с тонкой сплошной оболочкой</i>							
H-0.08 0.063+0.05	92.7	3.7	196	0	–	0.64	35
HM-M-5A -0.063+0.05	88.4	8.8	136	0	–	2.0	29
HM-R-5A -0.063+0.05	68.4	30.1	100	0	–	6.2	26
<i>Микросферические мембраны на основе узких фракций ценосфер с пористой оболочкой</i>							
HM-H-1A 0.16+0.125	92.5	1.3	–	0	–	0.01	50
HM-M-1A -0.16+0.125	89.0	8.2	227	0	–	4.8	20
HM-R-5A -0.16+0.125	59.9	38.4	113	0	–	4.2	20
<i>Микросферические мембраны на основе узких фракций ценосфер после термообработки при 1000 °С в течение 3 ч</i>							
HM-M-5A -0.063+0.05	64.5	9.7	136	24.1	22	26	18
HM-R-5A -0.063+0.05	54.9	33.7	100	10.3	17	23	19
HM-M-1A -0.16+0.125	74.1	7.0	227	16.0	33	15	14
HM-R-5A -0.16+0.125	49.1	44.9	113	2.6	–	12	17

**Формула изобретения**

1. Микросферическая газопроницаемая мембрана на основе полых алюмосиликатных микросфер, отличающаяся тем, что стеклокристаллическая оболочка микросфер содержит включения кристаллитов муллита.

2. Микросферическая газопроницаемая мембрана, отличающаяся тем, что содержание кристаллической фазы муллита с размером кристаллитов 100-227 нм составляет 1-38 мас. %.

3. Микросферическая газопроницаемая мембрана, отличающаяся тем, что содержание кристаллической фазы муллита с размером кристаллитов 17-33 нм составляет 3-24 мас. %.

4. Способ получения микросферической газопроницаемой мембраны на основе полых алюмосиликатных микросфер по любому из пп.1-3, заключающийся в том, что

из концентратов ценосфер летучих зол от сжигания угля выделяют узкие морфологически однородные фракции полых неперфорированных алюмосиликатных микросфер с содержанием  $Al_2O_3$  21-38 мас.% и  $SiO_2$  55-67 мас.%, со средней толщиной сплошной или пористой оболочки 2-3 и 5-10 мкм, соответственно, с использованием технологических стадий гранулометрической, магнитной, гидростатической сепарации и аэродинамического разделения.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что выделенные узкие морфологически однородные фракции полых неперфорированных алюмосиликатных микросфер подвергают дополнительной термообработке при 980-1000°C в течение 2-3 ч с последующим гидростатическим отделением разрушенных ценосфер.

15

20

25

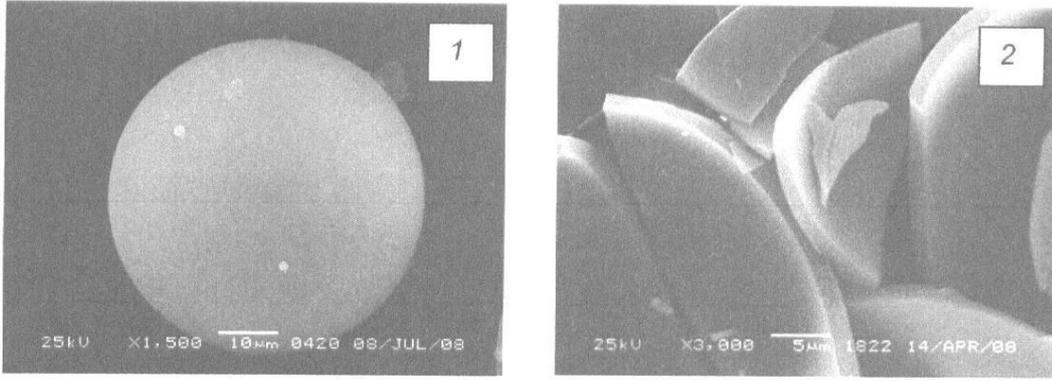
30

35

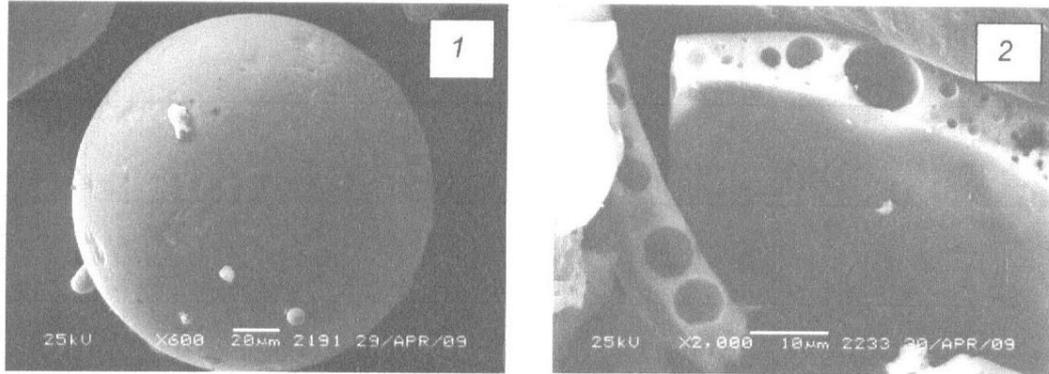
40

45

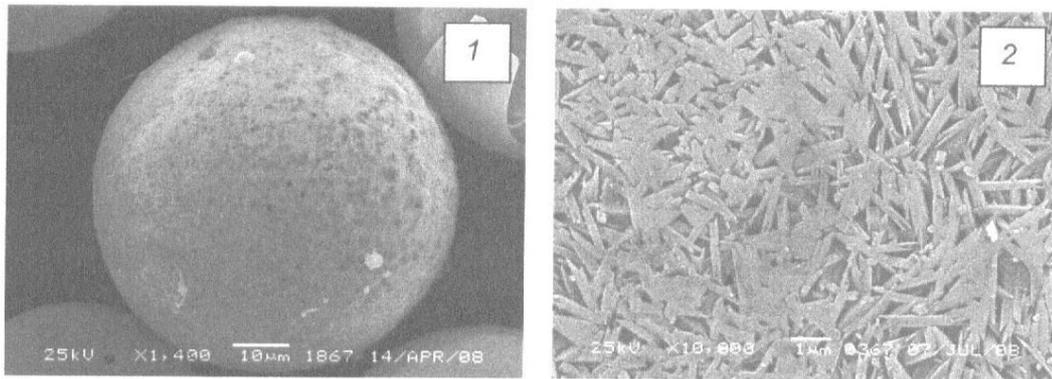
50



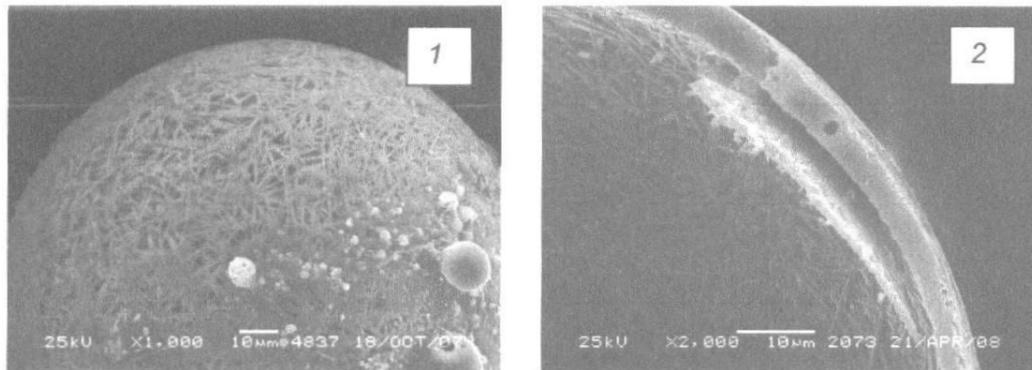
Фиг. 1.



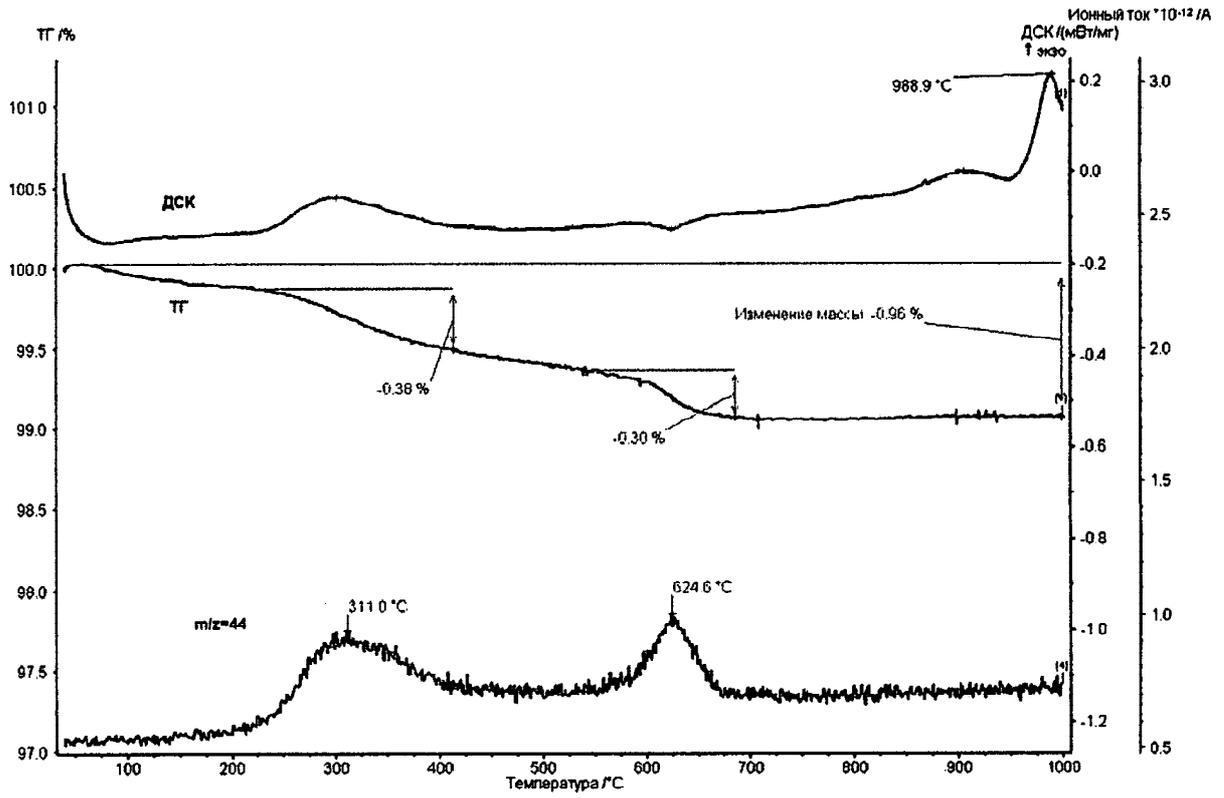
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5