

УДК 533.15:546.291

Effect of Acid Leaching on Helium and Neon Permeability of Microspherical Membranes Based on Cenospheres

Elena S. Rogovenko,

Vladimir V. Yumashev and Elena V. Fomenko*

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Received 11.05.2015, received in revised form 16.06.2015, accepted 24.08.2015

The microspherical membranes based on narrow fraction of cenospheres with high permeability to helium and high selectivity for He/Ne were recovered from cenosphere concentrate from Ekibastuz coal combustion. Acid leaching of the obtained microspherical membranes by 8.6M HNO₃ contribute to microporosity development in their shell (volume percentage of the micropore with predominant sizes of 5, 6.4 and 13 Å was increased from 6.7 to 34.0 vol. %). This led to increase in helium permeation at T=298 K about to 2 times, i.e. up to a value of $2.27 \cdot 10^{-18}$ (mol·m)/(m²·sec·Pa). The obtained microspherical membranes are characterized by high selectivity $\alpha(\text{He/Ne})=170$ at 553K, and exceed the synthetic glass hollow microspheres 3M K37 Glass Bubbles (3M™, USA) in helium permeation to 37-57 times, and the polymeric membrane material –(poly)sulphone in selectivity for He/Ne to 34-52 times.

Keywords: cenospheres, inorganic membranes, helium, neon, permeability, selectivity.

DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-3-359-369.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: fom@icct.ru

Влияние кислотного травления на проницаемость микросферических мембран на основе ценосфер в отношении гелия и неона

Е.С. Роговенко, В.В. Юмашев, Е.В. Фоменко
*Институт химии и химической технологии СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

На основе узкой фракции ценосфер, выделенной из концентрата ценосфер от сжигания экибастузского угля, получены микросферические мембраны, характеризующиеся высоким уровнем гелиевой проницаемости в сочетании с высокой селективностью He/Ne. Кислотное травление полученных микросферических мембран в 8,6 М HNO₃ способствовало развитию микропористости их оболочки (объемная доля микропор с преобладающими размерами 5, 6.4 и 13 Å увеличилась с 6.7 до 34.0 %). Это привело к увеличению коэффициента гелиевой проницаемости при T=298 К примерно в 2 раза до значения $2.27 \cdot 10^{-18}$ (моль·м)/(м²·с·Па). Полученные микросферические мембраны характеризуются высокой селективностью $\alpha(\text{He/Ne})=170$ при 553 К и превосходят синтетические стеклянные микросферы 3M K37 Glass Bubbles (3M™, США) по уровню гелиевой проницаемости в 34-57 раз, а полимерный мембранный материал (полисульфон) – по селективности в отношении He/Ne в 34-52 раза.

Ключевые слова: ценосферы, неорганические мембраны, гелий, неон, проницаемость, селективность

Введение

Гелий является ключевым компонентом современных высокотехнологичных и наукоемких производств. Современная промышленная технология получения гелия основана на его выделении из природного и нефтяного газов энергоемким криогенным способом, который включает стадию низкотемпературной конденсации углеводородных фракций с получением гелиевого концентрата с содержанием основного компонента около 80 об. % и несколько стадий очистки полученного концентрата от примесей метана, водорода, кислорода, азота, аргона и неона [1].

Альтернативным направлением извлечения гелия из газовых смесей служит энергоэффективная мембранная технология [1], для успешной реализации которой и получения гелия высокой чистоты (не более 0.005 об. % примесей [2]) необходимы высокоселективные мембранные материалы, сочетающие в себе высокую проницаемость и селективность в отношении гелия.

Существующие мембранные материалы, такие как полимеры [3], цеолиты [4], металлоорганические каркасные структуры [5, 6], характеризуются высокой гелиевой проницаемостью в диапазоне значений 10^{-11} - 10^{-14} (моль·м)/(м²·с·Па), однако селективность разделения He/CH₄ для них составляет 2-92, в редких случаях достигая значений на уровне 10^3 .

Наиболее подходящи для селективного извлечения гелия силикатные стекла, в том числе кварцевое стекло, которые характеризуются высоким уровнем селективности при разделении газовых смесей He/N₂ и He/CH₄ – в диапазоне 10⁵-10⁶ [7], а также He/Ne – на уровне 10² при 673 К [8]. Однако гелиевая проницаемость для таких материалов оказывается на 2-3 порядка ниже по сравнению с полимерными мембранами [3].

Из литературы [9, 10] известно, что одним из способов увеличения проницаемости стеклянных силикатных мембран является их травление минеральными кислотами (HCl, HNO₃), приводящее к переходу отдельных компонентов стекла в раствор и формированию развитой пористой структуры. Так, автором [10] показано, что при травлении силикатного мембранного материала HCl гелиевая проницаемость при температуре 373 К достигает уровня 10⁻¹⁴ (моль·м)/(м²·с·Па), соответствующего проницаемости полимерных материалов, с сохранением высокой селективности $\alpha(\text{He}/\text{CH}_4) = 10^4$. Следует отметить, что текстурные характеристики получаемых кислотным выщелачиванием пористых стекол связаны со структурой исходного стекла и зависят от его состава, температурного режима получения стекла, а также от условий кислотной обработки [11].

Основными текстурными характеристиками пористых неорганических мембран, определяющими эффективность разделения газов, выступают пористость и распределение пор по размеру [12]. В первую очередь для эффективного выделения гелия с высокой степенью чистоты представляют интерес микропористые мембраны со средним размером микропор менее 20 Å [13].

В частности, в работе [14] показано, что травление боросиликатного стекла с общим содержанием стеклообразующих оксидов $\Sigma(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3) = 90.6$ мас. % в азотной кислоте (кипячение в 3М HNO₃) позволяет развить структуру ультрамикропор со средним диаметром < 10 Å. При обработке стекла другого состава с содержанием $\Sigma(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3) = 86.6$ мас. % в соляной кислоте (3М HCl, 328 К) формируются поры со средним диаметром около 20 Å.

Наряду с известными силикатными стеклянными мембранами в процессе мембранного выделения высокочистого гелия могут быть использованы стеклокристаллические ценосферы. Ценоферы, или полые алюмосиликатные микросферы, являются одним из микросферических компонентов летучих зол, которые образуются в результате термохимических и фазовых превращений минеральных компонентов угля в процессе его пылевидного сжигания на ТЭС [15].

Авторами [16] показано, что раскристаллизация узких фракций ценосфер в окислительной атмосфере при температуре 1273-1373 К приводит к росту содержания кристаллической фазы муллита в оболочке ценосфер в интервале 4-48 мас. % и увеличению коэффициента гелиевой проницаемости при температуре 298 К на два порядка. При этом селективность разделения He/N₂ и He/Ne при температуре 553 К составила 32 и 221 соответственно.

В работе [17] отмечена принципиальная возможность создания пористых материалов на основе узких фракций ценосфер. Показано, что при травлении соляной кислотой ценосфер с низким содержанием железа (Fe₂O₃ = 1.7-2.6 мас. %) формируется пористая структура с мономодальным распределением пор по размерам с максимумом 35 Å, а при травлении ценосфер с высоким содержанием Fe₂O₃ = 3.0-14.7 мас. % наблюдается полимодальное распределение пор по размерам, наряду с главным максимумом 35 Å присутствуют локальные максимумы 45, 70

и 500 Å. Следовательно, для получения высокоселективных мембранных материалов на основе ценосфер представляют интерес образцы с низким содержанием железа в стеклофазе.

Целью работы являлось получение микросферических мембран на основе узкой фракции ценосфер и изучение влияния кислотного травления (в HNO_3) на их диффузионные характеристики в отношении гелия и неона.

Экспериментальная часть

В качестве сырья для получения узкой фракции ценосфер гранулометрического класса $-0.063+0.05$ мм использовали концентрат ценосфер летучей золы от пылевидного сжигания каменного экибастузского угля на Рефтинской ГРЭС. Стабилизация химико-фазового состава и размера фракции ценосфер осуществлялась с применением многостадийной технологической схемы, подробно описанной в работах [18, 19].

Выделенная фракция ценосфер была охарактеризована набором физико-химических параметров, включающим химический и фазовый составы, насыпную плотность ($\rho_{\text{нас}}$), среднюю толщину оболочки (δ), распределение глобул по размерам, средний диаметр глобул (D_{cp}). Методики определения данных параметров приведены в работах [18, 19].

Обзорные снимки узкой фракции и индивидуальных глобул ценосфер получены с помощью электронного сканирующего микроскопа ТМ-1000 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Концентрация азотной кислоты и длительность процесса травления подбирали опытным путем. Было установлено, что при кипячении ценосфер в HNO_3 с концентрацией 8.6 моль/л в течение 1 ч достигается высокая степень извлечения ионов-модификаторов (97-98 %). Дальнейшее увеличение концентрации кислоты и длительности травления практически не влияло на удаление ионов-модификаторов из оболочки ценосфер. Объемное соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:5. По завершении кислотной обработки образец ценосфер разделялся на три продукта: нижний, в котором содержатся осколки и разрушенные после травления глобулы, промежуточный, в котором содержится перфорированный продукт, и верхний целевой продукт, представляющий интерес для получения микросферических мембран. Верхний продукт был отделен от двух других и отмыт дистиллированной водой до $\text{pH}=7.0$. Для эффективного отделения от перфорированных глобул полученный образец ценосфер последовательно подвергали процедурам вакуумирования при остаточном давлении 8 кПа в течение 30 мин и гидростатического разделения [20].

Исследование проницаемости полученных образцов ценосфер проводили в сравнении с синтетическими стеклянными микросферами 3M K37 Glass Bubbles фракции $-0.063+0.05$ мм с насыпной плотностью 0.20 г/см^3 , средним диаметром глобул 57 мкм и толщиной оболочки 1.4 мкм, в которой содержание основных компонентов составило (мас. %): $\text{SiO}_2 - 70.62$, $\text{CaO} - 13.67$, $\text{B}_2\text{O}_3 - 8.90$, $\text{Na}_2\text{O} - 5.40$, $\text{MgO} - 0.63$, $\text{SO}_3 - 0.29$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.12$. Оболочка полых микросфер содержит 99 мас. % стеклофазы и 1 мас. % кристобалита. Указанный синтетический микросферический материал производится фирмой 3M™ (США) в промышленных масштабах и по содержанию SiO_2 и физическим характеристикам (средний диаметр и толщина оболочки) максимально близок узкой фракции ценосфер, изучаемой в данной работе.

Проницаемость микросферических мембран изучали в отношении гелия и неона на вакуумной статической установке, представленной на рис. 1, в режиме диффузии газа из объема реактора внутрь глобул при давлении 30 кПа в интервале температур 298-673 К в случае гелия и 553-773 К для неона, с шагом в 100 К. Диффузия газов через оболочку осуществлялась за счет разности парциальных давлений снаружи и внутри глобул. Определение проницаемости Q , моль/(Па·с·г) микросферических мембран основывалось на измерении падения давления газа во времени после перепуска в реактор, заполненный образцом [21]:

$$Q = dP/dt \cdot (V_0/T_0 + V_p/T_1) / P_{out} \cdot R, \quad (1)$$

где V_0 – объем гребенки, л; T_0 – комнатная температура, К; V_p – объем реактора, л; T_1 – температура в реакторе, К; P_{out} – давление гелия снаружи частиц в момент времени t , Па; R – универсальная газовая постоянная, 8.314 (л·Па)/(моль·К).

Относительная стандартная ошибка определения проницаемости не превышала 10 %.

Значения коэффициентов проницаемости микросферических мембран K_{He} и K_{Ne} , (моль·м)/(м²·с·Па) были рассчитаны по уравнению (2) с учетом содержания стеклофазы при условии, что проницаемость кристаллических фаз на несколько порядков ниже, чем у стеклофазы [22]:

$$K = (Q \cdot \delta \cdot 100) / (S^{geom} \cdot Gl), \quad (2)$$

где Q – проницаемость газа через оболочку микросферических мембран, моль/(Па·с·г); δ – толщина оболочки микросферических мембран, м; S^{geom} – геометрическая поверхность частиц образца, рассчитанная как сумма поверхностей идентичных сфер со средним диаметром D_{cp} (мкм), м²/г; Gl – доля стеклофазы в образце ценосфер, мас. %.

Значения селективности были рассчитаны как отношение коэффициентов проницаемости индивидуальных газов, т.е. $\alpha(He/Ne) = K_{He}/K_{Ne}$.

Также для полученных узких фракций ценосфер были определены текстурные характеристики: удельная поверхность (S_{BET}), объем пор (V^{total} – общий объем и V^{mic} – объем микропор) и распределение пор по размерам.

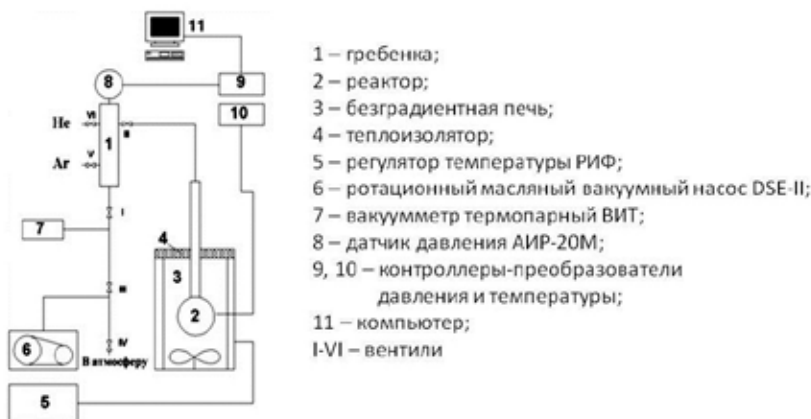


Рис. 1. Схема диффузионной установки для определения газовой проницаемости микросферических мембран

Изучение текстурных характеристик проводили на сорбционном анализаторе ASAP 2020MP-C («Micromeritics», США) посредством определения изотерм низкотемпературной адсорбции азота (чистотой 99.999 %) при температуре 77 К в интервале $P/P_0 = 10^{-7} \div 0.998$ с высокой степенью разрешения в области объемного заполнения микропор $P/P_0 < 0.01$ (с инкрементным приростом количества адсорбированного азота $0.015 \text{ см}^3/\text{г}$ STD). Расчет площади удельной поверхности осуществляли по методу БЭТ с корректировкой интервала P/P_0 в соответствии с методом, учитывающим наличие микропор, предложенным авторами [23, 24] и впоследствии стандартизованным для микро-мезопористых материалов [25]. Анализ микропористости, а именно определение объема, удельной поверхности микропор и внешней удельной поверхности, выполняли с помощью сравнительного t -метода с использованием уравнения Harkins-Jura [26, 27] для расчета толщины статистического слоя адсорбата. Дополнительно были рассчитаны распределения микро- и мезопор по размеру с помощью метода NLDFT (non-local density functional theory) [28, 29], базирующегося на теории функционала плотности. Относительная стандартная ошибка при описании экспериментальных данных с помощью указанной модели не превышала 5 %.

Обсуждение результатов

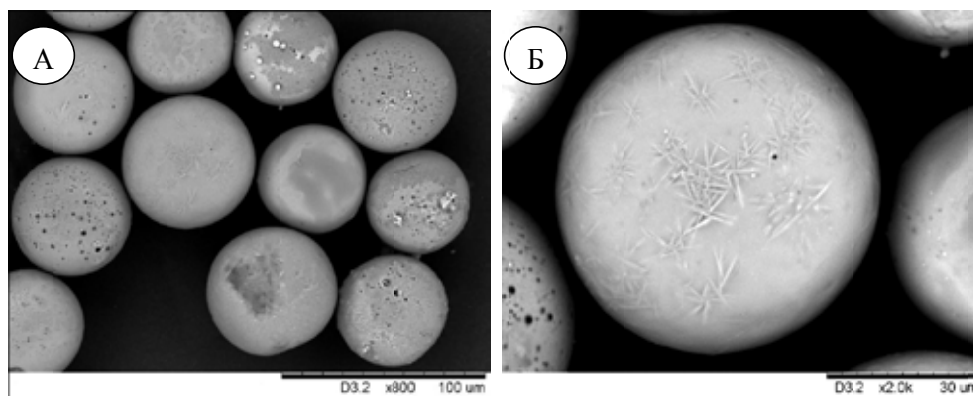
Из концентрата ценосфер летучей золы от пылевидного сжигания каменного экибастузского угля была выделена фракция немагнитных неперфорированных ценосфер *HMR5A*, соответствующая узкому гранулометрическому классу $-0.063+0.05$ мм низкой насыпной плотности $0.37 \text{ г}/\text{см}^3$, со средним диаметром глобул 60 мкм, толщиной оболочки 2.8 мкм.

Согласно данным химического анализа, выделенная фракция ценосфер представляет собой многокомпонентную систему преимущественно алюмосиликатного состава с содержанием основных макрокомпонентов SiO_2 и Al_2O_3 61 и 35 мас. % соответственно. Оболочка ценосфер состоит из стеклофазы и кристаллических фаз кварца, муллита и кальцита (табл. 1). Стоит отметить, что большинство глобул во фракции ценосфер *HMR5A* имеют пористую оболочку (рис. 2а). При этом отличительной особенностью образца ценосфер *HMR5A* является наличие планарно-ориентированных кристаллитов муллита (рис. 2б), которые придают дополнительные прочностные характеристики ценосферам, что позволяет использовать их в качестве мембран при высоких давлениях.

Травление фракции ценосфер *HMR5A* азотной кислотой привело к изменению фазового состава образца *HMR5A HNO₃*, что выражается в исчезновении фазы кальцита и уменьшении содержания кварца до 0.9 мас. %. При этом кислотная обработка приводит к значительному развитию пористой структуры оболочки образца *HMR5A HNO₃* за счет выщелачивания ионов-модификаторов из стеклофазы (рис. 3): общая удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ возрастает в 14 раз, в том числе удельная поверхность микропор S^{mic} – в 25 раз, а общий объем пор V^{total} – в 5 раз, причем объемная доля микропор увеличивается с 6.7 до 34 % по сравнению с исходным образцом *HMR5A* (табл. 2). Анализ функций NLDFT-распределения в области микропор (рис. 3) показал, что в оболочке образца *HMR5A HNO₃* наблюдается развитие однородной микропористой структуры, сопровождающееся значительным увеличением вклада уже присутствующих в исходном образце пор с шириной 13 Å и появлением новых микропор меньшего размера – 5 и 6.4 Å. В области мезопор наблюдается развитие пор в интервале 20-100 Å

Таблица 1. Химический и фазовый состав исходной узкой фракции ценосфер

Образец	HMR5A
Химический состав, мас. %	
SiO ₂	60.80
Al ₂ O ₃	34.65
Fe ₂ O ₃	1.02
CaO	1.03
MgO	1.12
Na ₂ O	0.31
K ₂ O	0.51
SO ₃	0.10
P ₂ O ₅	0.10
п.п.п.	0.14
Фазовый состав, мас. %	
Стеклофаза	68.9
Муллит	29.8
Кварц	1.2
Кальцит	0.1

Рис. 2. SEM-снимки образцов ценосфер: (А) *HMR5A* обзорный снимок узкой фракции, (Б) *HMR5A* индивидуальная глобула

с преобладающими размерами 27, 34 и 47 Å. Следовательно, травление азотной кислотой ценосфер алюмосиликатного состава приводит в большей степени к формированию микропористой структуры образца *HMR5A HNO₃*, т.е. к развитию пор с размерами менее 20 Å, что, в свою очередь, способствует увеличению коэффициента гелиевой проницаемости через стеклофазу относительно исходного образца *HMR5A* примерно в 2 раза при температуре 298 К, достигая значения $2.27 \cdot 10^{-18}$ (моль·м)/(м²·с·Па). При этом селективность в отношении He/Ne для травленного образца ценосфер *HMR5A HNO₃* по сравнению с исходным *HMR5A* при температуре 553 К снижается незначительно (т.е. остается в рамках одного порядка величины) и составляет 170

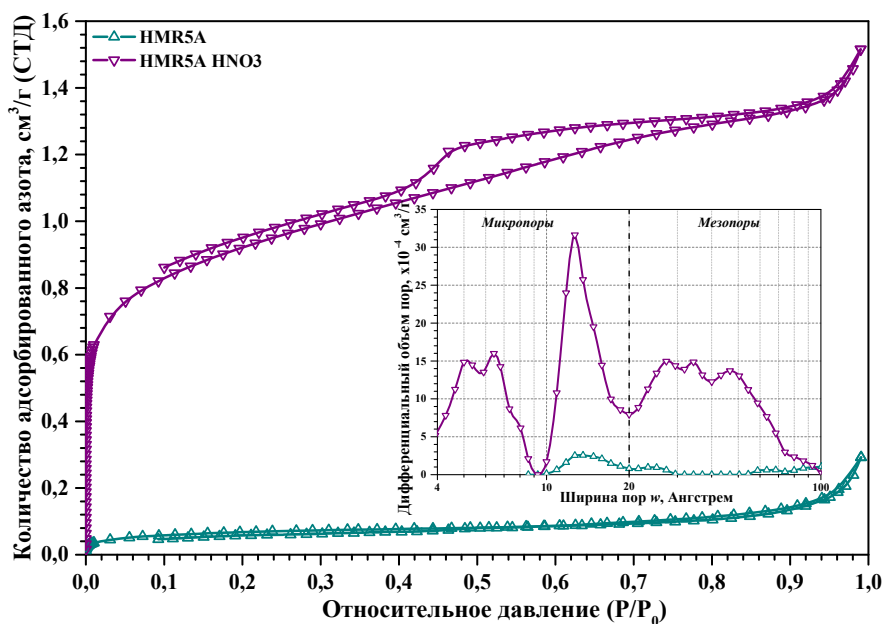


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для исходного и травленного образцов ценосфер и функции распределения микро- и мезопор по размерам для исходного и травленного образцов ценосфер, рассчитанных по методу NLDFT [28, 29]

Таблица 2. Текстуальные характеристики исходной и травленной узкой фракции ценосфер

Образец	Удельная поверхность, м ² /г			Объем пор, x10 ⁻⁴ см ³ /г	
	S _{БЕТ}	S _{mic}	S _{ext}	V _{mic}	V _{total}
HMR5A	0.24	0.07	0.17	0.3	4.5
HMR5A HNO ₃	3.32	1.86	1.46	8.0	23.5

V_{total} – общий объем пор рассчитывался при значении P/P₀=0.99.

Таблица 3. Диффузионные характеристики исходных и травленных узких фракций ценосфер и микросфер при температурах 298 и 553 К в расчете на стеклофазу

Образец	Коэффициент проницаемости, x10 ⁻¹⁸ (моль·м)/(м ² ·с·Па)			α(He/Ne)	E _a , кДж/моль	
	298 К	553 К			He	Ne
	K _{He}	K _{He}	K _{Ne}	553К		
HMR5A	1.35	174	0.67	260	26	42
HMR5A HNO ₃	2.27	156	0.92	170	23	37
3М К37	0.04	21	0.05	420	33	51
3М К37 HNO ₃	0.25	56	0.24	233	29	42

(табл. 3), что превышает известное значение селективности He/Ne для полимерного материала полисульфона в 34-52 раз [30]. Энергии активации процессов диффузии гелия и неона через оболочку ценосфер *HMR5A* характеризуются значениями 26 и 42 кДж/моль соответственно, которые снижаются после травления образца в азотной кислоте до значений 23 и 37 кДж/моль соответственно за счет химических и структурных изменений в стеклофазе, вызванных удалением из нее ионов-модификаторов.

Сравнительное исследование диффузионных свойств синтетических стеклянных микросфер *3M K37* показало, что при их травлении 8.6M HNO₃ наблюдается увеличение удельной поверхности образца $S_{БЭТ}$ в 3 раза – с 0.56 до 1.79 м²/г. При этом коэффициент гелиевой проницаемости при температуре 298 К увеличился в 6 раз по сравнению с исходным образцом (табл. 3). Однако, несмотря на рост коэффициента гелиевой проницаемости, синтетические микросферы *3M K37* более чем на порядок уступают ценосферам по уровню проницаемости (табл. 3). Селективность в отношении He/Ne при температуре 553 К для травленного образца *3M K37 HNO₃* снижается примерно в 2 раза до значения 233 по сравнению с исходными микросферами *3M K37*. Энергии активации процессов диффузии гелия и неона через стеклянную оболочку микросфер характеризуются, по сравнению с образцом ценосфер *HMR5A*, более высокими значениями – 33 и 51 кДж/моль для исходного и 29 и 42 кДж/моль – для травленного образца соответственно.

Наблюдается общая для всех изучаемых образцов ценосфер/микросфер (включая образцы после травления) закономерность: повышение температуры диффузионного процесса с 553 до 673 К вызывает рост коэффициентов проницаемости K_{He} и K_{Ne} в 2.0-2.5 и 3.0-3.5 раза соответственно и, как следствие, снижение селективности $\alpha(He/Ne)$ в 1.5-2.0 раза.

Выводы

Из концентрата ценосфер летучей золы от сжигания экибастузского угля выделена узкая фракция немагнитных неперфорированных ценосфер *HMR5A* размером $-0.063+0.05$ мм низкой насыпной плотности 0.37 г/см³, со средним диаметром глобул 60 мкм, с тонкой оболочкой 2.8 мкм.

Установлено, что в результате травления узкой фракции ценосфер *HMR5A* в 8,6 М HNO₃ коэффициент гелиевой проницаемости стеклофазы при температуре 298 К увеличивается в 2 раза, достигнув значения $2.27 \cdot 10^{-18}$ (моль·м)/(м²·с·Па). Наблюдаемое увеличение проницаемости связано с развитием микропористой структуры (объем микропор увеличился с 6.7 до 34 %) с преобладающими размерами микропор 5, 6.4 и 13 Å. Показано, что узкие фракции исходных и травленных в 8.6M HNO₃ ценосфер характеризуются высокими значениями селективности в отношении He/Ne, которые при температуре 553 К составляют 260 и 170 соответственно.

Полученные микросферические мембраны по уровню гелиевой проницаемости в 34-57 раз превосходят синтетические стеклянные микросферы *3M K37 Glass Bubbles* (фирмы 3M™, США), а по селективности в отношении He/Ne в 34-52 раз – полимерный мембранный материал полисульфон.

Авторы выражают благодарность сотруднику ИХХТ СО РАН (г. Красноярск) Л.А. Соловьеву за помощь в проведении и интерпретации результатов количественного рентгенофазового анализа.

Список литературы

1. Молчанов С.А. Особенности выделения гелия из природного газа. М.: Недра, 2011. 285 с. [Molchanov S.A. Specialities of helium capture from natural gas. Moscow: Nedra, 2011. 285 p. (In Russ.)]
2. ТУ 0271-13531323949-2005. Гелий газообразный (сжатый). [Technical Specification 0271-13531323949-2005. Gaseous (compressed) helium. (In Russ.)]
3. Robeson L.M. The upper bound revisited. *Membr. Sci.* 2008. Vol. 320, P. 390–400.
4. Cui Y., Kita H., Okamoto K. Preparation and gas separation performance of zeolite T membrane. *Mater. Chem.* 2004. Vol. 14, P. 924-932.
5. Cao F., Zhang C., Xiao Y., Huang H., Zhang W., Liu D., Zhong C., Yang Q., Yang Z., Lu X. Helium recovery by a Cu-BTC metal-organic framework membrane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51, P. 11274-11278.
6. Takamizawa S., Takasaki Y., Miyake R. Single-crystal membrane for anisotropic and efficient gas permeation. *Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, P. 2862-2863.
7. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с. [Nikolaev N.I. Diffusion in membranes. Moscow: Khimiya, 1980. 232 p. (In Russ.)]
8. Leiby C. C., Chen C. L. Diffusion coefficients, solubilities, and permeabilities for He, Ne, H₂, and N₂ in Vycor glass. *Appl. Phys.* 1960. Vol. 31, P. 268-274.
9. Enke D., Janowskia F., Schwiegerb W. Porous glasses in the 21st century – a short review. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2003. Vol. 60, P. 19-30.
10. Kuraoka K., Hirano T., Yazawa T. High-selectivity, high-flexibility glass hollow-fiber membrane for gas separation. *Chem. Commun.* 2002. P. 664-665.
11. Пак В.Н., Гавронская Ю.Ю., Буркат Т.М. Пористые стекла и наноструктурированные материалы на их основе. СПб: РГПУ им. А.И. Герцена, 2013. 129 с. [Pak V.N., Gavronskaya Yu.Yu., Burkat T.M. Porous glasses and nanostructured materials based on them. St. Petersburg: Publishing of the Russian State Pedagogical University named after A.I. Herzen, 2013. 129 p. (In Russ.)]
12. Burggraaf A.J., Cot L., editors. Chapter 9. Transport and separation properties of membranes with gases // In: *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology.* Amsterdam, Lausanne, New York, Shannon, Tokyo: Elsevier Science B.V., 1996. P. 331-427.
13. Shelekin A.B., Dixon A.G., Ma Y.H. Theory of gas diffusion and permeation in inorganic molecular-sieve membranes. *AIChE J.* 1995. Vol. 41(1), P. 58-67.
14. Yazawa T., Kuraoka K., Du W.-F. Effect of cooling rate on pore distribution in quenched sodium borosilicate glasses. *Phys. Chem.* 1999. Vol. 103, P. 9841-9845.
15. Vassilev S. V., Vassileva C. G. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behavior. *Fuel.* 2007. Vol. 86, P. 1490-1512.
16. Fomenko E. V., Rogovenko E. S., Solovyov L. A., Anshits A. G. Gas permeation properties of hollow glass-crystalline microspheres. *RSC Advances.* 2014. Vol. 4, P. 9997-10000.
17. Anshits N. N., Vereshchagina T. A., Bayukov O. A., Salanov A. N., Anshits A. G. The nature of nanoparticles of crystalline phases in cenospheres and morphology of their shells. *Glass Physics and Chemistry.* 2005. Vol. 31(3), P. 306-315.

18. 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. Vol. 89(8), P. 1849-1862.

19. Fomenko E. V., Anshits N. N., Solovyov L. A., Mikhaylova O. A., Anshits A. G. Composition and morphology of fly ash cenospheres produced from the combustion of Kuznetsk Coal. *Energy and Fuels*. 2013. Vol. 27, P. 5440-5448.

20. Панкова М.В., Фоменко Е.В., Аншиц А.Г. Микросферические мембраны и композитные сорбенты на основе ценосфер. Состав, строение и физико-химические свойства. Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. 126 с. [Pankova M.V., Fomenko E.V., Anshits A.G. Microspherical membranes and composite sorbents based on cenospheres. Composition, structure and physicochemical properties. Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. 126 p. (In Russ)]

21. Chernyh Ya. Yu., Vereshchagin S. N. Helium Permeability Studies of Fly Ash Cenospheres. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2011. Vol. 4(2), P. 135-147.

22. Sheelby J. E. Introduction to glass science and technology. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005. 308 p.

23. Rouquerol J., Rouquerol F., Grillet Y., Triaca M. Quasi-equilibrium nitrogen adsorption gravimetry: comparison with volumetry for the determination of surface areas and pore size distributions. *Thermochimica Acta*. 1986. Vol. 10, P. 89-96.

24. Lowell S., Shields J. E., Thomas M. A., Thommes M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density. New York: Springer Science+Business Media, 2004. 363 p.

25. ISO 9277:2010-09 (E). Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method.

26. Harkins W. D., Jura G. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid. *Journal of the American Chemical Society*. 1944. Vol. 66, P. 1366-1373.

27. Webb P., Orr C. Analytical methods in fine particle technology. Norcross GA.: Micromeritics Instrument Corporation, 1997. 301 p.

28. Lastoskie C., Gubbins K. E., Quirke N. Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. *Journal of Physical Chemistry*. 1993. Vol. 97, P. 4786-4796.

29. Landers J., Gor G. Yu., Neimark A. V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013. Vol. 437, P. 3-32.

30. Патент 2441693 РФ. Кузьменко И.Ф., Горохов В. А., Талакин О. Г. Устройство для концентрирования неона в газовых смесях, содержащих неон. Оpubл. 27.12.2010. [Patent 2441693 RU. Kuz'menko I.F., Gorokhov V.A., Talakin O.G. Device for neon concentration in air mixtures containing neon. Publ. Date 27.12.2010 (InRuss.)]