

УДК 54.057

DOI: 10.15372/KhUR20160204

Керметовые кислородные мембраны с регулируемой наноархитектурой для новой угольной энергетики

В. В. ЗЫРЯНОВ, А. А. МАТВИЕНКО, Н. В. БУЛИНА, А. С. УЛИХИН, М. П. ПОПОВ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mai: vladinetta@gmail.com*

Аннотация

Представлены результаты синтеза многоуровневых нанокерметов с взаимопроникающей структурой на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ для селективных среднетемпературных кислородных мембран, необходимых для реализации новой чистой энергетики на угле. В частности, размеры кристаллитов компонентов уменьшены до 10–20 нм; улучшен состав керамики благодаря введению Pr; серебро гетерогенно легировано флюоритом, при этом сохранена совместимость и уменьшена доля серебра в кермете с взаимопроникающей структурой; нанокерметы модифицированы Pd. Несмотря на значительное улучшение характеристик композита по сравнению с известным керметом $60\text{Bi}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{O}_{1.5}/40\text{Ag}$, задача создания реального материала для мембран не решена. Дегградация мембран по всем позициям при $T \sim 600^\circ\text{C}$ выходит на первый план. Наряду с оптимизацией состава и способа получения мембранного материала предлагается понизить рабочую температуру до $T \sim 500^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: нанокерметы, кислородные мембраны, дегградация, чистая угольная энергетика, распределенная мультигенерация

ВВЕДЕНИЕ

Климатические изменения связывают с антропогенной эмиссией тепличного газа CO_2 , главным источником которой считается угольная энергетика. Однако реконструкция климата по кернам льда в Антарктиде показывает, что аналогичный период потепления уже был в истории планеты, а содержание CO_2 растет симбатно повышению CH_4 и следует за потеплением, вызванным циклическими изменениями вращения Земли вокруг Солнца [1]. Беспрецедентный рост концентрации CO_2 в атмосфере за последние десятилетия повышает вероятность катастрофических погодных явлений, но не может быть причиной потепления.

Доля угля в энергобалансе составляет 42 % и устойчиво растет, при этом угольная энергетика служит главным источником твердых отходов, аэрозолей, оксидов NO_x и SO_x , загрязнения окружающей среды Hg, U и т. д.

Киотский протокол и последующие соглашения накладывают ограничения на эмиссию CO_2 . Для снижения выбросов CO_2 предлагается сжигание угля в кислороде, поскольку в этом случае отходящий газ почти полностью состоит из CO_2 , который несложно перевести в жидкое состояние для дальнейшего захоронения в геологических формациях или на дне океана. Однако угольная энергетика, основанная на сжигании в чистом кислороде, экономически нерентабельна: криогенный кислород слишком дорог, а мембранная технология получения кислорода из воздуха пока не обеспечивает его приемлемых объемов. Расчеты рентабельности мембранных блоков на основе лучших керамических материалов со смешанной проводимостью неутешительны. Потенциал однофазных материалов для мембран практически исчерпан, а для коммерциализации требуется поток кислорода значительно больше $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$, достигнутого при высоких температурах ($\sim 900^\circ\text{C}$) [2].

Кроме того, идея захоронения гигантского количества CO_2 ставит множество вопросов, связанных с транспортировкой, надежностью и безопасностью. Обычно ТЭС размещают вблизи источников угля для снижения транспортных издержек, а для транспортировки жидкого CO_2 потребуется в разы больше цистерн согласно уравнению химической реакции: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$, либо создавать специальную инфраструктуру. Для производства энергии предложен интегрированный с газификацией цикл сжигания качественного угля (Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC) [3]. В улучшенной схеме предлагается запускать цикл криогенным кислородом (30 %), а полученный синтезированный газ дожигать в каталитических мембранных реакторах (КМР) с последующим производством энергии в газовых и паровых турбинах. Недостатками такой схемы, помимо ограниченности ресурсов, являются твердые отходы (шлак) и быстрая деградация мембран при использовании неочищенного синтезированного газа. Тубулярные КМР реально изготовить на несущей подложке с тонким селективным сло-

ем [4], но при масштабировании возникают проблемы, связанные со сборкой мембранных модулей.

Нами предложена иная концепция чистой угольной энергетики – распределенная мультигенерация, основанная на сжигании в обогащенной кислородом атмосфере невостробованных твердых топлив [5]. Схема микроТЭС показана на рис. 1. Главный продукт по доходам (до 90 %) – микросферные материалы, или зола уноса (в терминологии энергетиков). Энергия и тепло являются второстепенными продуктами (“отходами”) производства, они позволяют реализовать проекты типа greenfield при полной независимости от сетей. Сегодня 30 % населения планеты не имеют доступа к электрической сети. Главные отличия предлагаемой микроТЭС от традиционных станций:

1) полное отсутствие отходов, включая прямое тепловое загрязнение среды, составляющее в среднем ~60 % энергии топлива;

2) сжигание невостробованных и практически неограниченных твердых ресурсов углерода после тонкого помола с тонкодисперсными добавками типа глины;

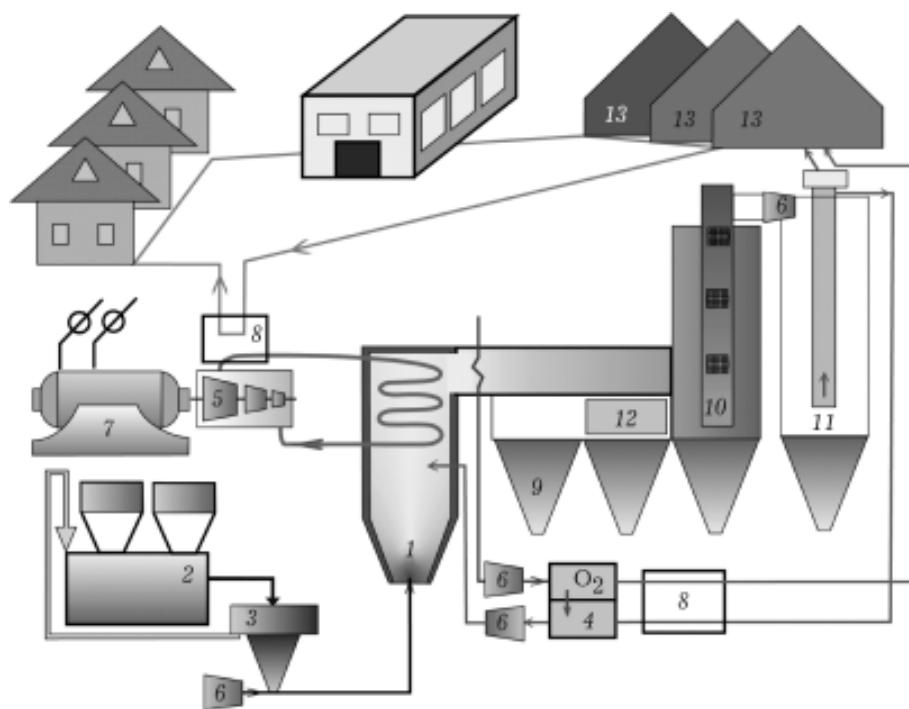


Рис. 1. Улучшенная схема микроТЭС для распределенной мультигенерации: 1 – реактор, 2 – мельница, 3 – ЭМК, 4 – мембранный блок, 5 – паровая турбина, 6 – вентилятор, 7 – генератор, 8 – теплообменник, 9 – коллектор микросфер, 10 – рукавный фильтр с вставками адсорбционных фильтров, 11 – аналог скруббера, 12 – термоэлектрический модуль, 13 – теплицы.

3) использование низкокалорийного тепла для генерации кислорода (до 30–50 %) в мембранных блоках при рабочей температуре $T \sim 550$ °С и прямого получения DC-электроэнергии в термоэлектрических преобразователях при охлаждении отходящих газов до 100–200 °С;

4) использование очищенных отходящих газов для сдувания кислорода с мембран;

5) полное осаждение аэрозолей в пассивных системах пылеулавливания и полная очистка отходящих газов от NO_x и SO_x , тяжелых элементов на фильтрах;

6) утилизация очищенного отходящего газа в качестве подкормки и избытка энергии для подсветки в теплицах с устранением негативных последствий суточных колебаний;

7) оптимальная мощность микроТЭС составляет 1–10 МВт без потерь на конверсию и передачу.

Для реализации высокорентабельной экологической концепции, фактически основанной на рациональном использовании сырья и полностью удовлетворяющей принципам устойчивого развития и Киотскому Протоколу, необходимы среднетемпературные мембраны с высокой кислородной проницаемостью. Таким потенциалом обладают только керметы из лучших проводников – кислородного $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и электронного (Ag), которое также служит катализатором обменных реакций кислорода. В работе [6] изучен кермет $60\text{Bi}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{O}_{1.5}/40\text{Ag}$ с размером зерна 5 мкм, синтезированный по стандартной керамической технологии. Достигнутый поток кислорода $5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$ при 600 °С на два порядка меньше, чем на перовскитовых мембранах, но при температуре ниже на 200–300 °С. Поток кислорода лимитирован длиной контакта трех фаз – кислородного и электронного проводников и газа, где идет перезарядка кислорода. Проницаемость кермета определяется в первую очередь, его микроструктурой.

Цель данной работы – синтез многоуровневого кермета улучшенного состава с взаимопроницающей наноразмерной структурой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза керметов использовали реагенты квалификации “ос. ч.” (Bi_2O_3) и “ч. д. а.”

(оксиды редких земель и серебра). Синтез керметов состава $\text{Bi}_{0.75}\text{Y}_{0.24}\text{Pr}_{0.01}\text{O}_{1.5+x}$ (BYР), $\text{Bi}_{0.75}\text{Y}_{0.19}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_{1.5+x}$ (BYР6), $\text{Bi}_{0.75}\text{Er}_{0.24}\text{Pr}_{0.01}\text{O}_{1.5+x}$ (BEР), $\text{Bi}_{0.75}\text{Er}_{0.19}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_{1.5+x}$ (BEР6) осуществляли в три стадии помола смеси простых оксидов и обжигали при 600–700 °С. Для механической обработки применяли планетарную мельницу АГО-2 в режиме 60g с загрузкой порошка 12–20 г и стальных шаров диаметром 8 мм (180 г). Для повышения однородности материала и снижения загрязнения использовали известную процедуру с футеровкой рабочих поверхностей измельчаемым материалом, обработкой интервалами по 60 с и принудительным перемешиванием загрузки [7]. Заключительный помол керамического нанопорошка осуществляли в течение 20 мин, далее его разделяли на микросепараторе типа ЭМК. Для получения кермета использовали тонкую фракцию агрегатов менее 2–3 мкм, доля которой в порошке составляла 10–15 %. Для увеличения выхода продукта крупную фракцию снова измельчали в течение 30 с, добавляя 1 каплю этанола. В качестве электронного компонента кермета синтезировали гетерогенно-легированные сплавы серебра состава 70Ag/30BYР6, 70Ag/30BEР6 путем механической обработки смеси порошков в течение 20 мин. Для синтеза нанокерметов использовали тонкую фракцию нанопорошка сплава с размерами агрегатов менее 2–3 мкм. Нанокерметы с массовым соотношением компонентов 60 : 40 синтезировали в той же мельнице в течение 2 мин (четыре интервала по 30 с), загрузка порошка 20 г. Далее нанопорошок кермета разделяли на ЭМК с выделением тонкой фракции агрегатов размером менее 2–3 мкм.

Консолидацию порошков нанокерметов осуществляли одноосным горячим прессованием (ГП) при (375 ± 10) °С и давлении 1 ГПа. Полученные диски толщиной 0.5–1 мм подвергали термическому отжигу при температурах 400, 450, 500, 550, 600, 650 °С. Относительная плотность образца, обожженного при 600 °С, принята равной $RD = 0.99(1)$ на основе данных СЭМ; относительную плотность других образцов оценивали по линейной усадке образцов. Образцы нанокерметов смачивались раствором PdCl_2 в виде порошка (объемная, Pd/Ag ~ 0.005) или с поверх-

ности после горячего прессования (поверхностная модификация Pd со средней толщиной, примерно равной 10 нм).

Порошки и диски из нанокермета изучались методами рентгеновской дифракции (Bruker D8 Advance), сканирующей микроскопии СЭМ (Hitachi TM-1000, 3400N) и микроанализа ЭДС. Размеры кристаллитов определяли полнопрофильным анализом с помощью программы Topas 4.2. Размеры кристаллитов в исходных нанопорошках керамик и легированного сплава составляли 10–20 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Главное технологическое преимущество кермета перед перовскитами при создании мембран – возможность избежать операции высокотемпературного спекания с неизбежной большой усадкой (почти 15 %) путем горячего прессования. Для создания востребованных тонких газоплотных керамических мембран на несущей пористой подложке требуется одновременно решить проблемы согласования усадок, различий в КТР, химической совместимости. Главная проблема в получении мембран из нанокермета заключается в значительных различиях температур плавления ($T_{пл}$) керамики и серебра (~1200 и 962 °С соответственно). Тонкий газоплотный слой кермета может быть создан на металлической сетке без операции спекания – горячим прессованием в мягких условиях благодаря пластичности композита [8, 9]. В нашей работе механохимическим керамическим методом получен нанокермет с размерами компонентов 10–20 нм, но при нагреве мембраны до 620 °С при силинге наблюдался рост зерна до размера почти 2 мкм, что обеспечило величину потока всего лишь в 10^{-5} м³/(с · м²) при 600 °С [5, 8]. При получении газоплотных тонких мембран из подобного нанокермета с сохранением микроструктуры можно ожидать увеличения кислородного потока на два порядка и более. Рост зерна керамики при нагреве ведет к выдавливанию пластичного серебра на поверхность и к росту кристаллов (рис. 2). На рис. 3 показано изменение относительной плотности керметов после отжига. Максимальная плотность до-

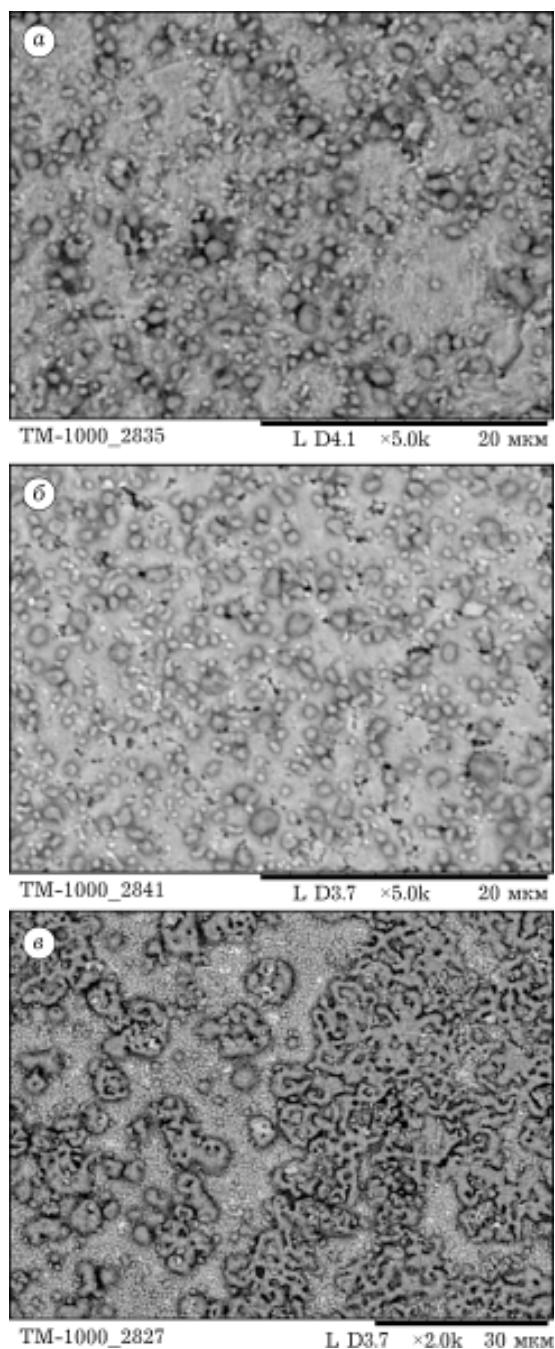


Рис. 2. Морфология поверхности керметов после отжига в течение 1 ч при 600 °С: а – 60VUP/70(60Ag/40VUP6); б – 60VUP/70(60Ag/40VUP6) с объемной модификацией Pd; в – 60VUP/70(60Ag/40VUP6) с поверхностной модификацией Pd (справа) и без (слева).

стигается при 600 °С и затем снижается с ростом температуры. Это связано с деградацией керметов, что подтверждается данными СЭМ и ЭДС: на поверхности растут кристаллы серебра, а в объеме кермета образуются пустоты. Сегрегация серебра на поверхности мемб-

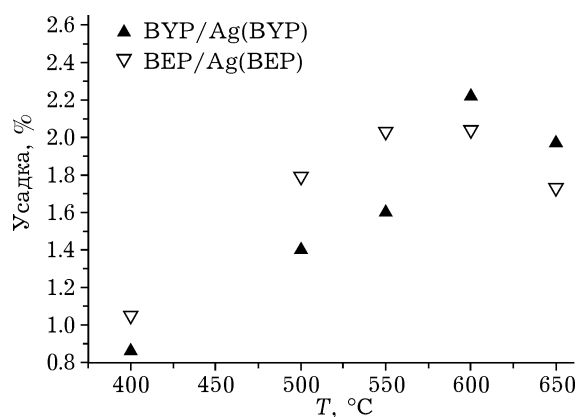


Рис. 3. Зависимость усадки нанокерметов после горячего прессования от температуры отжига в течение 1 ч (погрешность измерения усадки 0.15 %).

ран при длительном отжиге или при повышении температуры, особенно быстро при снижении доли серебра в кермете до 20 %, приводит к архитектурному фазовому превращению с потерей взаимопроникающей структуры и сквозной металлической проводимости [10].

Состав и процедуры приготовления мембран улучшены относительно известного кермета $60\text{Bi}0.75\text{Er}0.25\text{O}1.5/40\text{Ag}$ [6] с целью увеличения кислородной проницаемости:

1. Флюорит дополнительно легирован Рг для увеличения электронной проводимости (по механизму поляронов), что должно ускорить лимитирующую стадию перезарядки кислорода.

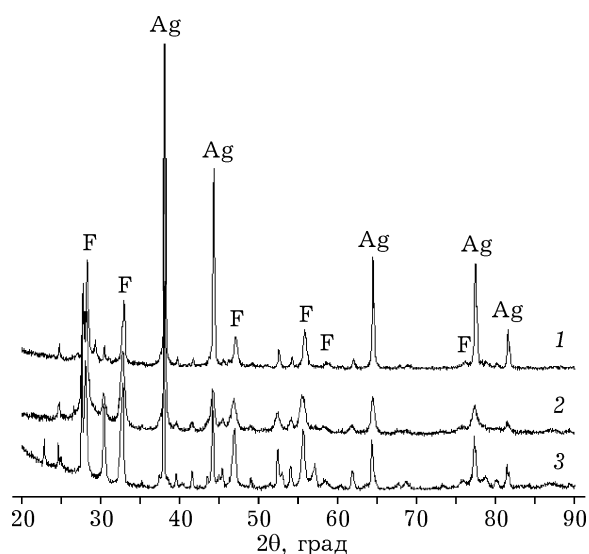


Рис. 4. Дифракционные картины дисков после отжига в течение 1 ч при 600 °С: 1 – 70Ag/30ВУР6; 2, 3 – 60ВУР/(70Ag/30ВУР6) в середине диска (2) и с поверхности (3). Отмечены пики фаз флюорита и серебра.

2. В серебро введена химически совместимая с флюоритом гетерогенная добавка ВУР6 (ВЕР6) с повышенной электронной проводимостью, улучшающая смачиваемость, что должно усилить ингибирование рекристаллизации.

3. Доля серебра в кермете уменьшена до 28 % за счет создания многоуровневой микроструктуры, что одновременно снижает стоимость и увеличивает долю кислородного проводника.

4. Нанокерметы обработаны раствором PdCl_2 , до горячего прессования (объемная модификация) и после (поверхностная). Палладий – единственно приемлемая (платина еще дороже) гомогенная добавка для повышения температуры плавления сплава, который, вероятно, улучшает катализ обменных реакций кислорода. По результатам изучения влияния благородных металлов на морфологию поверхности керметов, палладий рекомендован для ингибирования рекристаллизации серебра [10].

Однако попытки улучшить характеристики кермета и получить приемлемый мембранный материал не увенчались успехом. На первый план вышла проблема деградации нанокерметов на всех уровнях. Согласно данным [2], флюорит $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ стабилизируется при легировании 20–25 мол. % оксидов РЗЭ. В изученных керметах в виде плотных дисков структура флюорита сохраняется лишь до 500–550 °С при отжиге в течение 1 ч (рис. 4).

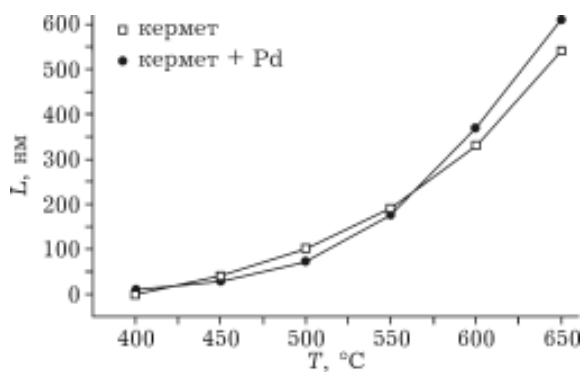


Рис. 5. Полуколичественная зависимость средней толщины сплава серебра L на поверхности исходных и модифицированных Pd с поверхности керметов ВУР/Ag(ВУР6) и ВЕР/Ag(ВЕР6).

В последних публикациях отмечается, что при длительном отжиге стабилизированных флюоритов $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ появляется ромбоэдрическая фаза [11]. Другими словами, стабилизация структуры флюорита носит лишь кинетический характер. Стабилизированные флюориты ВУР и ВЕР в составе кермета деградируют быстрее. Понижение симметрии из-за упорядочения кислородных вакансий можно связать с увеличением размера кристаллитов, когда поверхность уже не играет существенной роли как стабилизирующий фактор для метастабильной кубической фазы. Отметим, что в керметах обнаружены как минимум две дополнительные фазы на основе оксида висмута, одна из которых близка к ромбоэдрической. Вероятно, повышенная нестабильность флюорита обусловлена, в частности, механохимическими реакциями с Ag: окислением, особенно в присутствии PrO_{2-x} , и последующим вхождением в решетку. При нагреве идет обратный процесс с выделением серебра и распадом флюорита. На относительную фазовую нестабильность нанопорошков ВУР (ВЕР) могут влиять особенности порошков механохимического происхождения: огромный свободный объем (вакансионные дефекты до 10 %) и неоднородность распределения легирующих добавок [7]. В пользу последнего говорит изменение параметра элементарной ячейки флюорита в керметах при появлении посторонних фаз.

На рис. 4 показано необычное влияние Pd, предложенного в качестве ингибитора рекристаллизации серебра [10]. Кривая средней толщины слоя серебра на поверхности диска, модифицированного Pd с поверхности, построена на основе полуколичественного анализа СЭМ-изображений керметов, отожженных при разных температурах. Для образцов, отожженных при 600 и 650 °С, эффект заметен невооруженным взглядом. Механизм влияния поверхностной модификации благородными металлами на рост кристаллов серебра на поверхности нанокермета с взаимопроницающей структурой, предложенный в [10], основан преимущественно на результатах экспериментов с золотом, где эффекты проявляются наиболее ярко. Поверхностная модификация влияет на термодинамический и кинетический факторы рекристаллизации

серебра. Можно также отметить так называемый морфологический фактор – заполнение межагрегатных пор палладием в образцах нанокерметов после горячего прессования. Очевидное ингибирование рекристаллизации наблюдается при низких температурах (400–500 °С) благодаря тому, что температура плавления сплава состава $\sim 93\text{Ag}7\text{Pd}$ выше примерно на 40 °С. Однако при повышении температуры этот фактор становится ничтожным, в том числе из-за формирования структуры сплава типа “ядро – оболочка” благодаря ускоренной поставке из объема кермета чистого серебра. При $T \geq 600$ °С рост кристаллов серебра на модифицированных Pd дисках даже ускоряется, что связано с однородным распределением кристаллов сплава и надежной поставкой серебра из объема по залеченным Pd микропорам и границам зерен при модификации. Влияние объемной модификации нанокерметов Pd в количестве 0.5 % на морфологию поверхности не установлено, что, по-видимому, связано со слабым изменением $T_{\text{пл}}$ (примерно 3 °С).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создание газоплотных селективных кислородных мембран по-прежнему является горячей точкой в материаловедении. Имеющиеся возможности механохимического метода и других современных методик позволяют получать керметы с регулируемой архитектурой и размерностью до 10 нм. Однако нанокерметы на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ даже из химически совместимых компонентов демонстрируют архитектурную, структурную и фазовую деградацию, особенно при температурах выше 600 °С. Необходима тонкая оптимизация по всем позициям, включая состав керамики и сплава серебра (гомо- и особенно гетерогенное легирование), дорожную карту получения нанокерметов (с минимизацией возможных негативных особенностей механохимического синтеза, особенно на стадии гомогенизации порошков кислородного и электронного проводников), модификацию нанокермета. Эффективным решением всех проблем является снижение рабочей температуры мембран почти до 500 °С, так как не исключено

образование эвтектики Ag–Ag₂O при 510 °С [12]. Снижение кислородной проницаемости не должно быть существенным при сохранении наноразмерной структуры и улучшенном катализе обменных реакций кислорода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-03-00801).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Котляков В. М., Липенков В. Я., Васильев Н. И. // Вестн. РАН. 2013. Т. 83, № 7. С. 591.
- 2 Sunarso J., Baumann S., Serra J. M., Meulenberg W. A., Liu S., Lin Y. S., Diniz da Costa J. C. // *J. Membr. Sci.* 2008. Vol. 320. P. 13.
- 3 Repasky J. M., Foster E. P., Armstrong P. A., Stein V. E., Anderson L. L. ITM Oxygen Development for Advanced Oxygen Supply. Gasification Technologies Council. October, 12, 2011. San Francisco, CA, USA.
- 4 Zyryanov V. V., Nemudry A. P., Sadykov V. A. // *Membranes for membrane reactors: Preparation, Optimization and Selection.* / A. Basile, F. Gallucci (Eds). Wiley & Sons, 2011. P. 201–226. ISBN: 978-0-470-74652-3.
- 5 Zyryanov V. V. // *Thermal Eng.* 2015. Vol. 62, No. 8. P. 577.
- 6 Elschof J. E. den, Nguen N. Q., Otter M. W. den, Bouwmeester H. J. M. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144, No. 12. P. 4361.
- 7 Зырянов В. В. // *Усп. химии.* 2008. Т. 77, № 2. С. 107.
- 8 Зырянов В. В. // *Конструкции из композиционных материалов.* 2012. Т. 3. С. 23.
- 9 Zyryanov V. V., Matvienko A. A. // *Inorgan. Mater.* 2011. Vol. 47, No. 10. P. 1153.
- 10 Zyryanov V. V., Matvienko A. A. // *Inorgan. Mater.* 2015. Vol. 51, No. 4. P. 415.
- 11 Jung D. W., Lee K. T., Wachsman E. D. // *J. Korean Ceram. Soc.* 2014. Vol. 51, No. 4. P. 260–264.
- 12 Чеботин В. Н., Перфильев М. В. *Электрохимия твердых электролитов.* М.: Химия, 1978. 312 с.

