

Научная статья
УДК 621.793
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.078

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ РЗМ, В УСТРОЙСТВАХ УТИЛИЗАЦИИ ТЕПЛА, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЭНЕРГЕТИКЕ

**Надежда Витальевна Яковлева^{1✉}, Борис Владимирович Фармаковский²,
Виталий Аверкиевич Яковлев³, Владимир Николаевич Климов⁴**
^{1–4}НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия
¹npk3@crism.ru✉

Аннотация

Исследовано влияние содержания оксида церия и оксида неодима в исходной порошковой смеси на свойства пористых покрытий, полученных с использованием метода холодного газодинамического напыления и последующего отжига. Установлено, что введение оксидов РЗМ до 8 % повышает удельную площадь поверхности и стойкость покрытий к ультразвуковым вибрациям.

Ключевые слова:

гидроксид алюминия, оксид церия, оксид неодима, холодное газодинамическое напыление, пористое покрытие, паровая конверсия метана

Благодарности:

авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», доктору технических наук Кузнецову П. А., ведущему инженеру Самоделкину Е. А., инженеру 3-й категории Лукьяненко О. Н.

Для цитирования:

Перспективы применения каталитических покрытий, содержащих РЗМ, в устройствах утилизации тепла, применяемых в энергетике / Н. В. Яковлева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 474–479. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.078.

Original article

PROSPECTS FOR THE USE OF CATALYTIC COATINGS CONTAINING RARE EARTH METALS IN HEAT RECOVERY DEVICES USED IN THE ENERGY SECTOR

Nadezhda V. Yakovleva^{1✉}, Boris V. Farmakovskiy², Vitaliy A. Yakovlev³, Vladimir N. Klimov⁴
^{1–4}NRC “Kurchatov Institute” — CRISM “Prometey”, Saint Petersburg, Russia
¹npk3@crism.ru✉

Abstract

The influence of the content of cerium oxide and neodymium oxide in the initial powder mixture on the properties of porous coatings obtained using the method of cold gas-dynamic spraying and subsequent annealing has been studied. It has been established that the introduction of rare-earth metal oxides up to 8% increases the specific surface area and resistance of coatings to ultrasonic vibrations.

Keywords:

aluminum hydroxide, cerium oxide, neodymium oxide, cold gas dynamic spraying, porous coating, steam methane reforming

Acknowledgements:

the authors express their gratitude to the staff of the Kurchatov Institute Research Centre — the Central Research Institute of KM Prometheus, Doctor of Technical Sciences Kuznetsov P. A., Leading Engineer Samodelkin E. A., Engineer of the 3rd category Lukyanenko O. N.

For citation:

Prospects for the use of catalytic coatings containing rare earth metals in heat recovery devices used in the energy sector / N. V. Yakovleva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 474–479. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.078.

Введение

Наиболее востребованным направлением развития водородной энергетики в нашей стране представляется разработка топливных элементов для снабжения электричеством объектов в отдалённых районах Севера и Сибири [1, 2]. Для получения водорода для топливных элементов используют

специальные каталитические аппараты — реформеры, на внутренние стенки элементов которого наносят катализатор. Катализатор состоит из нескольких слоёв: каталитического носителя, чаще всего оксида алюминия, обеспечивающего пористость поверхности, а также никеля или металла платиновой группы, которые отвечают за каталитическую активность. В результате действия катализатора и подводимого тепла углеводородное топливо разлагается, превращаясь в смесь водорода, паров воды, окиси и двуокиси углерода. После очистки от паров воды и оксидов углерода водород подаётся в топливный элемент для выработки электроэнергии.

Другим направлением использования каталитических покрытий для получения водорода термохимическими и каталитическими методами являются атомные реакторы [3, 4]. Разработка реакторных установок для реализации этого процесса сейчас очень актуальна.

Наиболее вероятной технологией получения водорода для обоих вариантов использования каталитических реакторов является метод паровой конверсии метана [5, 6].

Традиционные способы изготовления носителей катализаторов паровой конверсии — это методы осаждения, пропитки, золь-гель. Использование таких катализаторов невозможно в новых областях техники, поскольку они не обеспечивают необходимой прочности покрытий. Практика эксплуатации показала, что наиболее вероятное разрушение катализатора связано с когезионным разрушением керамического носителя и его отслоением от стальной подложки.

В ЦНИИ КМ «Прометей» разработана технология изготовления покрытий на основе системы Ni-Al-Al(OH)₃ с использованием метода холодного газодинамического напыления и последующей термической обработкой [7]. Данный способ позволяет получать покрытия с высокой адгезионной и когезионной прочностью, которые могут быть использованы в качестве носителей катализаторов.

Из научной-технической литературы известно, что введение оксидов редкоземельных металлов в состав носителя обеспечивает улучшение свойств и стабильность работы катализаторов [8–10].

Целью данной работы является исследование влияния содержания оксидов редкоземельных металлов в исходной порошковой смеси на свойства покрытий, полученных методом холодного газодинамического напыления.

Материалы и методика

Для напыления покрытий были приготовлены порошковые смеси, отличающиеся по составу:

- 1) порошковая смесь 25 % Ni-25 % Al-50 % Al(OH)₃, без добавления оксидов РЗМ;
- 2) порошковые смеси Ni-Al-Al(OH)₃-CeO₂, с содержанием оксида церия 5, 8 и 10 %;
- 3) порошковые смеси Ni-Al-Al(OH)₃-Nd₂O₃, с содержанием оксида неодима 5, 8 и 10 %.

Графики дифференциальных кривых распределения частиц по размерам для каждого компонента порошковой смеси представлены на рис. 1. Средний размер частиц оксидов РЗМ — менее 10 мкм.

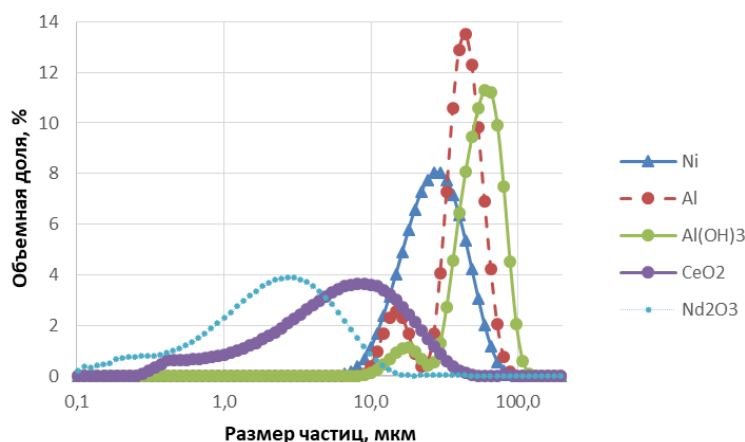


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам

Порошковые смеси напылялись с помощью установки холодного газодинамического напыления «Димет-403» на отожжённую металлическую ленту из стали X15Ю5 толщиной 100 мкм. С целью образования пористой структуры покрытий за счёт разложения $\text{Al}(\text{OH})_3$ и образования Al_2O_3 после напыления производился отжиг покрытий, который выполнялся в электропечи SNOL 30/1100 в течение 1 ч при температуре выше 500 °С.

Измерение удельной площади поверхности осуществлялось на анализаторе Tristar 3020 методом низкотемпературной сорбции азота, расчёт производился по пятиточечному методу БЭТ.

Прочность покрытия оценивалась с помощью ультразвукового метода. Образцы покрытий погружались в ультразвуковую ванну, наполненную водой, и подвергались ультразвуковой обработке в течение различного времени — от 5 до 120 мин. Стойкость покрытий к ультразвуковым вибрациям определялась как отношение разницы массы образца до и после ультразвуковой обработки к массе нанесённого покрытия.

Результаты исследований

На рис. 2 представлен график зависимости влияния содержания оксидов редкоземельных металлов в исходной порошковой смеси на удельную площадь поверхности покрытий.

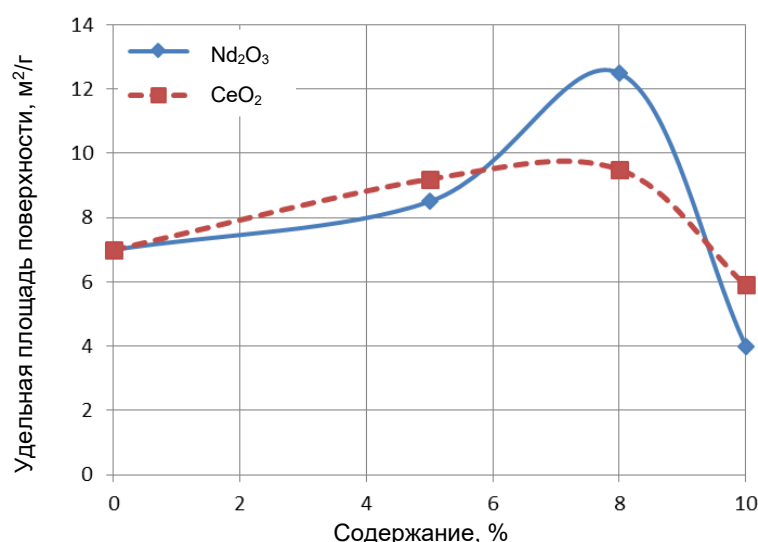


Рис. 2. Влияние содержания оксида металла на удельную площадь поверхности покрытия

С увеличением содержания оксидов редкоземельных металлов в исходной порошковой смеси до 8 % удельная площадь поверхности покрытий увеличивается, что связано с разницей размеров частиц оксидов редкоземельных металлов и частиц компонентов системы $\text{Ni-Al-Al}(\text{OH})_3$. Увеличение содержания оксидов РЗМ более 8 % приводит к снижению удельной площади поверхности покрытий.

Оценка адгезионной и когезионной прочности покрытий производилась по величине потери массы покрытий в результате ультразвукового воздействия. На рис. 3 представлены кинетические кривые осыпания массы покрытий в результате воздействия ультразвука.

С увеличением времени воздействия ультразвуком происходит снижение прочности покрытия. Наибольшая потеря массы соответствует покрытиям с 8 % оксидов металлов в исходной порошковой смеси. Отличительной особенностью является то, что для оксида церия кривые после 60 мин обработки выходят на плато, происходит затухание, осыпание прекращается, а для кривых оксида неодима скорость потери массы со временем снижается, но не останавливается. На обоих графиках покрытиям, содержащим 10 % оксида металла, соответствует минимальное осыпание покрытий, что также связано с тем, что при данном соотношении компонентов происходит плохое закрепление частиц на поверхности подложки.

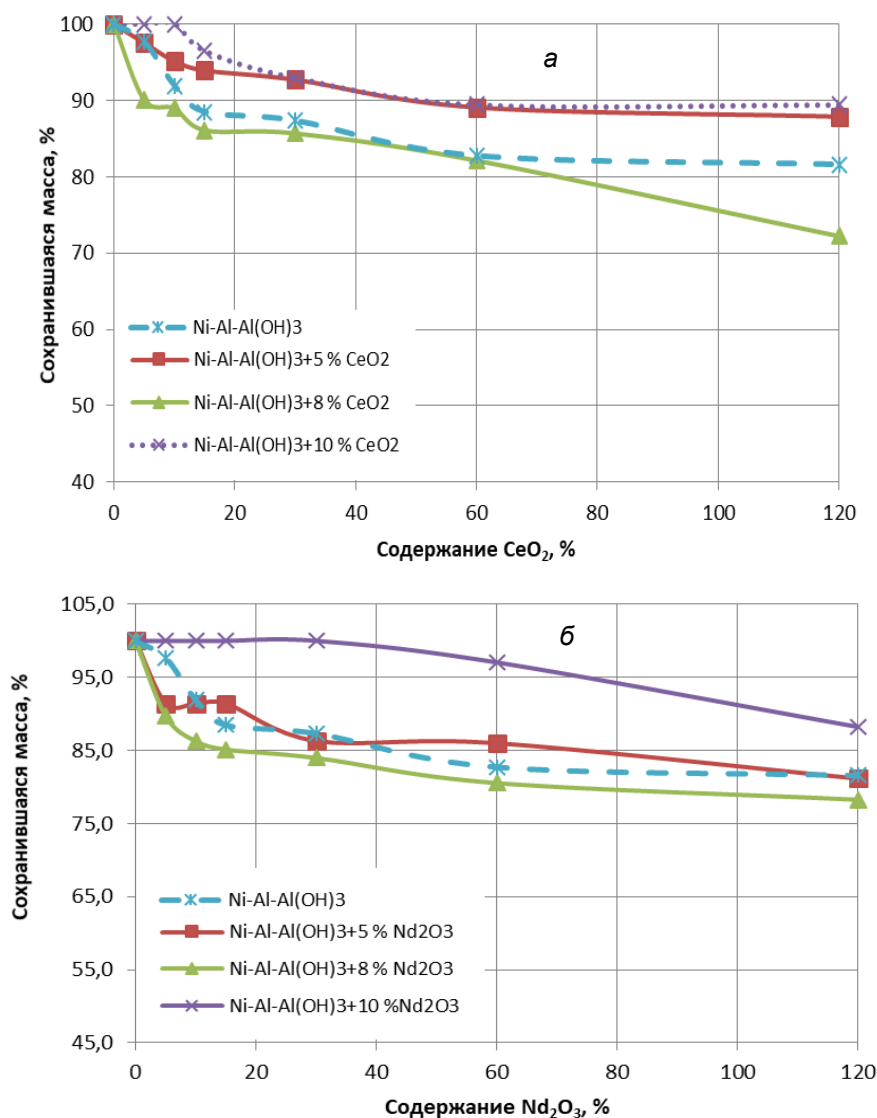


Рис. 3. Влияние длительности ультразвуковой обработки на осыпание покрытий с различным содержанием оксида CeO₂ (а) Nd₂O₃ (б) в исходной порошковой смеси

Выводы

Исследованы покрытия, полученные методом холодного газодинамического напыления и последующего отжига. Показано, что введение оксидов церия и неодима в состав носителя в количестве до 8 % способствует повышению удельной площади поверхности и стойкости покрытий к ультразвуковым вибрациям. При большем содержании свойства покрытий ухудшаются.

Список источников

1. Филиппов С. П., Голодницкий А.Э., Кашин А. М. Топливные элементы и водородная энергетика // Энергетическая политика. 2020. № 11 (153). С. 28–38.
2. Синяк Ю. В. Перспективы применения водорода в системах децентрализованного электро- и теплоснабжения // Проблемы прогнозирования. 2007. № 3. С. 42–59.
3. Вопиловский С. С. Стратегические тренды энергетического развития северных территорий России // Арктика и Север. 2022. № 49. С. 23–37.

4. Челтыбашев А. А., Караченцева Я. М. Возможности развития водородной энергетики в Мурманской области // Изв. вузов. Проблемы энергетики. 2021. Т. 23, № 2. С. 93–103
5. Атомный энерготехнологический комплекс с высокотемпературными газоохлаждаемыми реакторами для масштабного экологически чистого производства водорода из воды и природного газа / Н. Н. Пономарев-Степной [и др.] // Газовая промышленность. 2018. № 11 (777). С. 94–102.
6. Comparative Analysis of on-Board Methane and Methanol Reforming Systems Combined with HT-PEM Fuel Cell and CO₂ Capture/Liquefaction System for Hydrogen Fueled Ship Application / H. Lee [et al.] // *Energies*. 2020. Vol. 13. P. 224.
7. Исследование влияния отжига на свойства и структуру каталитического носителя на основе системы Ni-Al-Al₂O₃ на металлической подложке, полученного методом холодного газодинамического напыления / Н. В. Яковлева [и др.] // Научноёмкие технологии в машиностроении. 2022. № 5 (131). С. 39–48.
8. Effect of Ruthenium and Cerium Oxide (IV) Promoters on the Removal of Carbon Deposit Formed during the Mixed Methane Reforming Process / M. Zakrzewski [et al.] // *Materials*. 2021. Vol. 14. P. 7581.
9. Caballero M., Del Angela G., Bonilla-Sánchez A. High selectivity to hydrogen on the methane decomposition over Rh/γ-Al₂O₃-Nd₂O₃ // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41, Is. 48. P. 23247–23259.
10. The role of Pt loading on La₂O₃-Al₂O₃ support for methane conversion reactions via partial oxidation and steam reforming / C. S. Araújo [et al.] // *Fuel*. 2019. Vol. 254. P. 115681.

References

1. Filippov S. P., Golodnitsky A. E., Kashin A. M. Toplivnye elementy i vodorodnaya energetika [Fuel cells and hydrogen energy]. *Energeticheskaya politika* [Energy policy], 2020, No. 11 (153), pp. 28–38. (In Russ.).
2. Sinyak Yu. V. Perspektivy primeneniya vodoroda v sistemah decentralizovannogo elektro- i teplosnabzheniya [Prospects for the use of hydrogen in decentralized electricity and heat supply systems]. *Problemy prognozirovaniya* [Forecasting problems], 2007, No. 3, pp. 42–59. (In Russ.).
3. Vopilovskiy S. S. Strategicheskie trendy energeticheskogo razvitiya severnykh territorij Rossii [Strategic Trends in Energy Development of the Northern Territories of Russia]. *Arktika i Sever* [Arctic and North], 2022, No. 49, pp. 23–37. (In Russ.). doi:10.37482/issn2221-2698.2022.49.23.
4. Cheltybashev A. A., Karachentseva Ya. M. Vozmozhnosti razvitiya vodorodnoj energetiki v Murmanskoy oblasti [Possibilities for the development of hydrogen energy in the Murmansk region]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Problemy energetiki* [News of universities. Energy problems. 2021], Vol. 23, No. 2, pp. 93–103. (In Russ.).
5. Ponomarev-Stepnoy N. N., Alekseev S. V., Petrunin V. V., Kodochigov N. G., Kuznetsov L. E., Fateev S. A., Kodochigov G. N. Atomnyj energotekhnologicheskij kompleks s vysokotemperaturnymi gazooхлаждаемыми реакторами dlya masshtabnogo ekologicheskogo chistogo proizvodstva vodoroda iz vody i prirodnogo gaza [Nuclear energy technology complex with high-temperature gas-cooled reactors for large-scale environmentally friendly production of hydrogen from water and natural gas]. *Gazovaya promyshlennost'* [Gas industry], 2018, No. 11 (777), pp. 94–102. (In Russ.).
6. Lee H., Jung I., Roh G., Na Y., Kang H. Comparative Analysis of On-Board Methane and Methanol Reforming Systems Combined with HT-PEM Fuel Cell and CO₂ Capture/Liquefaction System for Hydrogen Fueled Ship Application. *Energies*, 2020, No. 13, pp. 367–372.
7. Yakovleva N. V., Farmakovskiy B. V., Makarov A. M., Staritsyn M. V. Issledovanie vliyaniya otzhiga na svoystva i strukturu kataliticheskogo nositelya na osnove sistemy Ni-Al-Al₂O₃ na metallicheskoj podlozhke, poluchennogo metodom holodnogo gazodinamicheskogo napyleniya [Study of negative hardening effect on the properties and structure of the catalytic carrier based on a Ni-Al-Al₂O₃ system on a metal substrate obtained by cold gas dynamic coating]. *Naukoyomkie tekhnologii v mashinostroyenii* [Science intensive technologies in Mechanical Engineering], 2022, No. 5 (131), pp. 32–48. (In Russ.).

8. Zakrzewski M., Shtyka O., Ciesielski R., Kedziora A., Maniukiewicz W., Arcab N., Maniecki T. Effect of Ruthenium and Cerium Oxide (IV) Promoters on the Removal of Carbon Deposit Formed during the Mixed Methane Reforming Process. *Materials*, 2021, No. 14, p. 7581.
9. Caballero M., Del Angela G., Bonilla-Sánchez A. High selectivity to hydrogen on the methane decomposition over Rh/ γ -Al₂O₃-Nd₂O₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, Vol. 41, Iss. 48, pp. 23247–23259.
10. Araújo C. S., Oton L. F., Bessa B., Neto A. S. B., Oliveira A. C., Lang R., Otubo L., Bueno J. M. C. The role of Pt loading on La₂O₃-Al₂O₃ support for methane conversion reactions via partial oxidation and steam reforming. *Fuel*, 2019, Vol. 254, pp. 115681.

Информация об авторах

Н. В. Яковлева — ведущий инженер;

Б. В. Фармаковский — кандидат технических наук, главный научный сотрудник;

В. А. Яковлев — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;

В. Н. Климов — инженер 2-й категории.

Information about the authors

N. V. Yakovleva — Leading Engineer;

B. V. Farmakovskiy — PhD (Engineering), Chief Researcher;

V. A. Yakovlev — PhD (Engineering), Leading Researcher;

V. N. Klimov — Engineer.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.