

U. Pippardt*, M. Bernhardt*, J. Böer*, L. Kiesel*, R. Kircheisen*, R. Kriegel*, I. Voigt*, M. Weyd*

Herstellung von dünnen mischleitenden $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ - Membranen mit hoher Sauerstoffpermeation auf porösen rohrförmigen Trägern im Cofiring

STICHWÖRTER: Funktionskeramik, Membran, Sauerstofftrennung

» **Keram. Z. 68 (2016) [1]**

AUTOR



Dipl.-Ing.(FH) Ute Pippardt studierte von 1985–1990 an der Ingenieurschule für Elektrotechnik und Keramik in Hermsdorf/Thüringen und schloss ihr Studium als Ingenieur für Technologie der Keramik ab. Seit 1986 ist Frau Pippardt als Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Hermsdorfer Institut für Technische Keramik, heute das Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme, tätig. Die Schwerpunkte ihrer Arbeit sind: Keramische Hochtemperatur-Supraleiter der Zusammensetzung $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_{6-\delta}$, dichtes Fügen von Al_2O_3 unter 1000 °C, faserverstärkte Isoliermassen für die Automobilindustrie, Verfahrensentwicklung zur Anwendung von Al_2O_3 -TiC-Dispersionskeramik in der Kunststoffschweißtechnik und seit 2000 die Entwicklung von sauerstoffpermeablen keramischen Membranen der Zusammensetzungen $\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ sowie sauerstoffionenleitenden Kompositmembranen aus dotiertem Ceroxid mit einer elektronenleitfähigen Phase.

E-Mail: ute.pippardt@ikts.fraunhofer.de

KURZFASSUNG

In diesem Artikel wird über die Entwicklungsarbeiten am Fraunhofer IKTS zur Herstellung von dünnen geträgerten BSCF ($\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$)-Membranschichten zur Abtrennung von Sauerstoff aus Luft berichtet. Die auf rohrförmigen Trägern aufgebracht, asymmetrisch aufgebauten Membranen mit einer Dicke von ca. 10 µm besitzen eine wesentlich höhere Sauerstoffpermeation als vergleichbare monolithische Membranen mit 1 mm Wandstärke.

Der Nachweis der technischen Machbarkeit des Membrantrennverfahrens wurde bereits durch den Aufbau eines Demonstrators im Jahr 2009 erbracht. Dabei wurden monolithische $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -Membranen verwendet. Mit 19 Membranrohren erzeugte dieses Gerät im

Vakuumbetrieb ca. 170 NI Sauerstoff pro Stunde. Im Vergleich zu konventionellen PSA-Anlagen ist bereits mit monolithischen Membranen ein wirtschaftlicher Betrieb dezentraler Sauerstoffgeneratoren möglich. Eine deutliche Steigerung der Sauerstoff-Permeation kann bei gegebenen Betriebsbedingungen (z.B. O_2 -Erzeugung im Vakuumbetrieb) und identischem Membranmaterial (BSCF) vor allem durch Minimierung der Membrandicke erreicht werden.

Im Vordergrund der Arbeiten steht die Entwicklung eines neuen Membrantrennverfahrens als Alternative zur Sauerstoffherstellung durch Druckwechseladsorptionsanlagen.

ABSTRACT

Co-firing Technology for Preparation of Thin Asymmetric Membrane-Tubes with High Oxygen Permeation Based on BSCF

This article reports on the development work of Fraunhofer IKTS for the production of thin supported BSCF ($\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) membranes for separating oxygen from air. Tubular Asymmetric Membranes with a thickness of about 10 microns on porous substrates have a significantly higher oxygen permeability compared to monolithic membranes with 1 mm wall thickness.

The technical feasibility of the membrane separation process was provided already by the construction of a demonstrator with monolithic $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes in the year 2009. With 19 membrane tubes this unit generated in vacuum mode about 170 NI of oxygen per hour.

Compared to conventional PSA systems an economical operation of decentralized oxygen generators is already possible with monolithic membranes. A significant increase in oxygen permeation can at given operating conditions (e.g. O_2 generation in vacuum mode) and an identical membrane material (BSCF) mainly be achieved by minimizing the membrane thickness.

The focus of the work to develop a new membrane separation process is as an alternative to oxygen production by pressure adsorption.

1. Einleitung

Die Herstellung von reinem Sauerstoff (O_2) liegt weltweit bei ca. 100 Mio. t/a mit steigender Tendenz [1–2]. Gegenwärtig sollte deshalb die Produktion bei ca. 200 Mio. t O_2 /a oder 140 Mrd. Nm^3 O_2 /a liegen, genauere Marktdaten sind nicht verfügbar. Hauptverbraucher sind die Stahlproduktion (ca. 50 %) und die chemische Industrie (Ethylenoxid, Partialoxidation, etc.). Eine dezentrale Verwendung findet O_2 beispielsweise in Klärwerken, Krankenhäusern, in der Schweiß- und Schneidtech-

nik oder in der Fischzucht. O_2 besitzt darüber hinaus ein immenses Anwendungspotenzial für die Biomassevergasung, zur Effizienzsteigerung von Verbrennungsprozessen und Verbrennungskraftmaschinen sowie für Oxyfuel-Prozesse. Dafür ist jedoch eine Verringerung der O_2 -Gestehungskosten erforderlich.

* Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS, Hochtemperaturmembranen und -speicher, Michael-Faraday-Straße 1, D-07629 Hermsdorf

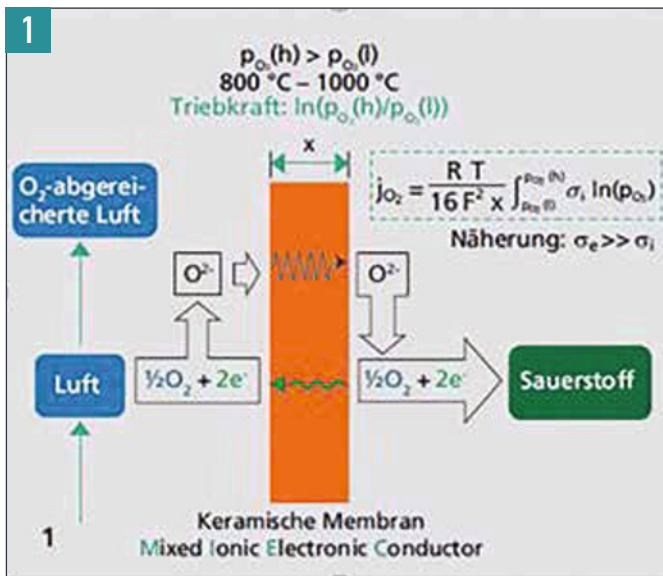


Bild 1 • Funktionsprinzip des Hochtemperatur-Trennprozesses

Die industrielle O₂-Produktion erfolgt heute in kryogenen Luftzerlegungsanlagen (LZA) nach dem Linde®-Verfahren. Energetisch optimierte LZA können bei hohen Durchsätzen einen minimalen Energieverbrauch von ca. 0,36 kWh_{el}/Nm³ O₂ [3] erreichen.

Anlagen mit Produktionsraten unter 1000 Nm³ O₂/h werden nicht gebaut, da PSA- und VPSA-Anlagen (PSA: Pressure Swing Adsorption, VPSA: Vacuum PSA) im Kleinmaßstab wirtschaftlich günstiger sind. Kleine PSA-Anlagen benötigen ca. 0,9 kWh_{el}/Nm³ O₂ und erreichen nur ca. 93–95 Vol.-% O₂. Da bei der vor-Ort-Erzeugung des Sauerstoffs vor allem die Energiekosten den O₂-Preis bestimmen, ist eine dezentrale O₂-Erzeugung mit PSA-Anlagen für viele potenzielle Anwendungen mit geringem und mittlerem O₂-Bedarf wirtschaftlich nicht sinnvoll. Eine Belieferung mit O₂ in Flaschen oder Flüssigtanks ist in der Regel auf Dauer noch teurer.

Ein alternatives Verfahren zur Herstellung von reinem O₂ beruht auf der Gastrennung mit gemischt leitenden keramischen Membranen. Das gasdichte Material transportiert O₂ bei ausreichend hoher Temperatur (>800 °C) in Form von Oxidionen bei gleichzeitiger elektronischer Leitfähigkeit. Seit dem Ende der 1980er Jahre wurde eine Vielzahl keramischer Materialien hinsichtlich ihrer O₂-Permeation und weiterer Materialeigenschaften untersucht. Vielversprechende Materialien sind BSCF (Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ})- und Zr-dotiertes -BSCF3Zr [Ba_{0,5}Sr_{0,5}(Co_{0,8}Fe_{0,2})_{0,97}Zr_{0,03}O_{3-δ}]. Die O₂-Permeation wird von der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit, aber auch von der Schichtdicke, dem O₂-Partialdruckverhältnis und der Einsatztemperatur beeinflusst (s. Bild 1).

In diesem Artikel wird eine kostengünstige Technologie zur Herstellung von asymmetrischen O₂-Membranen durch ein cofiring-Verfahren [4] vorgestellt, die in ersten Sauerstoffgeneratoren zum Einsatz kommen sollen. Die Membranen bestehen aus einer gasdichten, ca. 30 µm dicken Trennschicht auf einem porösen, arteigenen Träger. Zur Bewertung ihrer Verwendbarkeit im industriellen Einsatz wurden Langzeitmessungen an diesen Membranen durchgeführt, der Einfluss des Außendruckes und der Temperatur untersucht und die Ergebnisse mit monolithischen, ca. 1 mm-dicken Membranen verglichen.

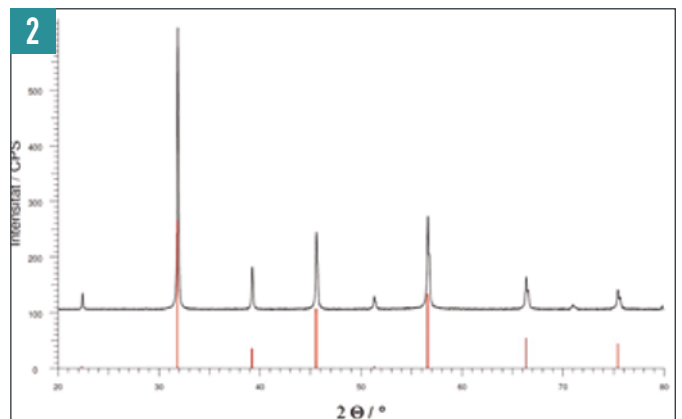


Bild 2 • XRD-Analyse des verwendeten BSCF (Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ})-Pulvers

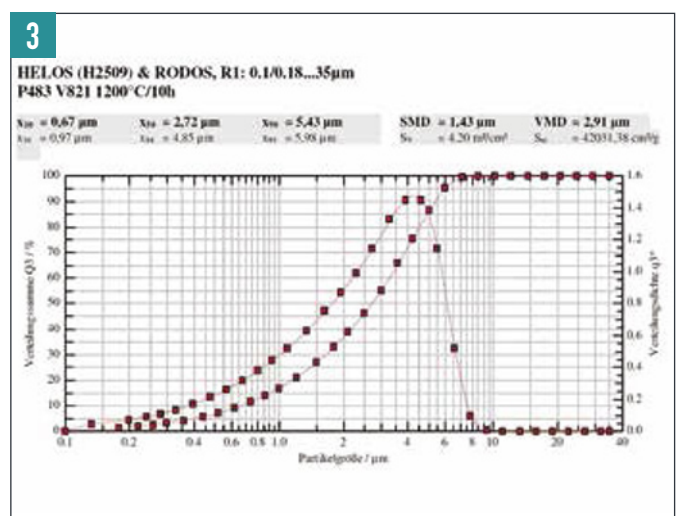


Bild 3 • SYMPATEC-Korngrößenanalyse für das verwendete BSCF-Pulver

2. Experimentelles

2.1 Ausgangspulver

Für die Herstellung der Träger sowie der Trennschicht wurde BSCF-Pulver verwendet. Das Pulver besteht entsprechend Bild 2 aus einer kubischen Perowskitphase. Fremdphasen sind nicht erkennbar.

Der mittlere Korndurchmesser des BSCF-Pulvers betrug 2,72 µm (s. Bild 3), die spezifische Oberfläche (ASAP 2020 V3.04 H) betrug 1,4 m²/g. Das Pulver wurde sowohl für die Herstellung der Träger als auch für die Beschichtung verwendet.

2.2 Herstellung der Träger

Die Herstellung der porösen Träger erfolgte durch steifplastische Extrusion. Dazu wurden dem keramischen Pulver 10, 15 und 20 Masse-% PMMA-Kugeln mit 15 µm Durchmesser zugesetzt und mit Binder und Wasser gemischt.

Zum Vergleich wurden noch Mischungen, bei denen je 10 Masse-% der PMMA-Kugeln durch Kartoffelstärke und Aktivkohle ersetzt wurden, hergestellt.

Von allen Mischungen wurden Rohre mit einem Innendurchmesser von 9,75 mm und einem Außendurchmesser von 12,25 mm extrudiert. Die Trocknung erfolgte 24 h an Luft.

In Bild 4 ist eine REM-Bruch- und Oberflächenaufnahme eines ungesinterten Trägers mit 20 Masse-% PMMA-Kugeln dargestellt.

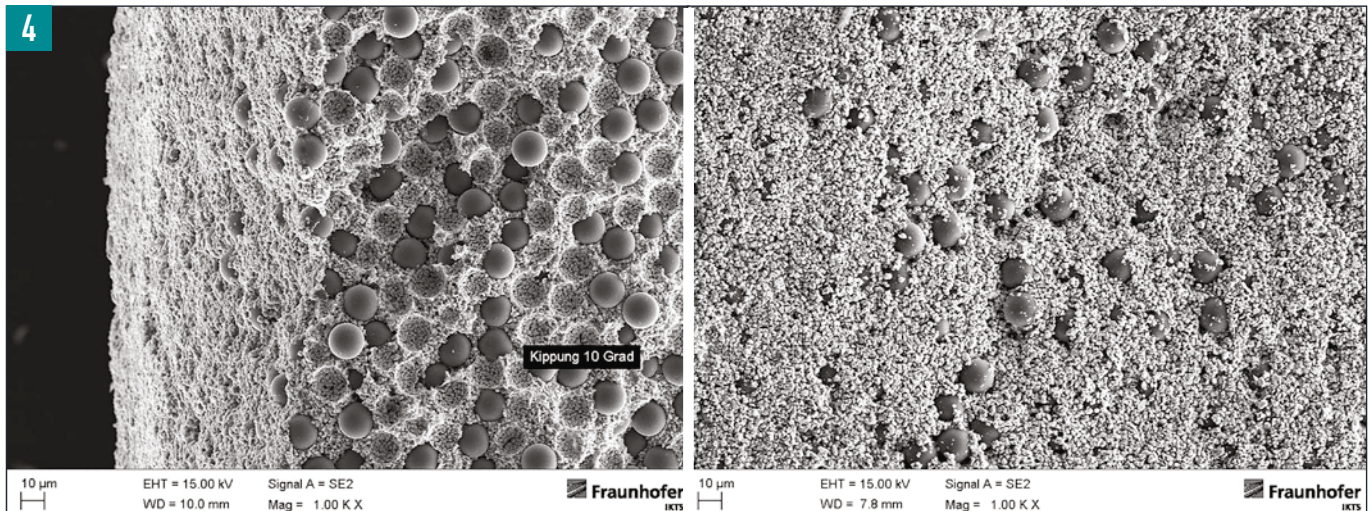


Bild 4 • FE-REM-Bruch (links) und Oberflächenaufnahme (rechts) eines ungesinterten Trägers mit Porenbildner PMMA

2.3 Probenpräparation für Dilatometermessungen

Für die Herstellung von asymmetrischen Membranen im cofiring ist die Anpassung der Schwindung des Trägers und der Membran von großer Bedeutung. Dazu wurden 10 mm lange, 5 mm breite Stücke der mit den verschiedenen Porosierungsmitteln hergestellten ungesinterten und an Luft getrockneten Träger in einem Dilatometer vermessen. Für die Analyse des Sinterverhaltens der Schicht wurde das verwendete Pulver uniaxial mit einem geringen Pressdruck von 0,6 MPa trocken zu einer Tablette mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Dicke von 10 mm gepresst.

2.4 Herstellung der dichten Membran

Das Ausgangspulver für die Herstellung der dünnen Membranschicht wurde mit einem Lösungsmittel, einer Mischung aus zwei Bindern sowie einem Plastifikator für 2 h in einer Trommelmühle gemischt. Der Feststoffgehalt dieser Suspension betrug 75 %, die Viskosität 1000–2000 mPas.

Die Beschichtung erfolgte auf der Außenseite des getrockneten und ungesinterten rohrförmigen Trägers durch dip-coating. Nach einem weiteren Trocknungsprozess von mindestens 24 h an Luft erfolgte eine Sinterung im cofiring bei 1130 °C mit einer Haltezeit von 2 h.

2.5 Sauerstoffpermeation

Der für die mischleitenden Membranen bestimmende Trennprozess zur Separation chemisch reinen Sauerstoffs aus der Umgebungsluft ist in Bild 5 dargestellt. Der Permeationsvorgang läuft in verschiedenen Stufen ab. Zunächst erfolgt eine Adsorption (Schritt 1) mit anschließendem Ladungsträgeraustausch an der Oberfläche (Schritt 2). Die dabei gebildeten Sauerstoffionen können danach in den Festkörper eingebaut werden (Schritte 3 und 4). Die eigentliche Ionenleitung findet über einen Hopping-Mechanismus zwischen O Vakanzen im Material statt. Gleichzeitig ist ein Ladungsträgeraustausch notwendig, um die elektrische Neutralität des Festkörpers zu gewähren. Auf der gegenüberliegenden Membranseite findet dann der umgekehrte Vorgang statt (Schritte 5–7).

Dieser Vorgang lässt sich mit Hilfe der Wagner'schen Gleichung (1) beschreiben. Die Einflussparameter auf den Transport bei einem gegebenen Materialsystem sind demnach die Temperatur, das vorhandene Sauerstoffpartialdruckverhältnis sowie die Schichtdicke der Membran.

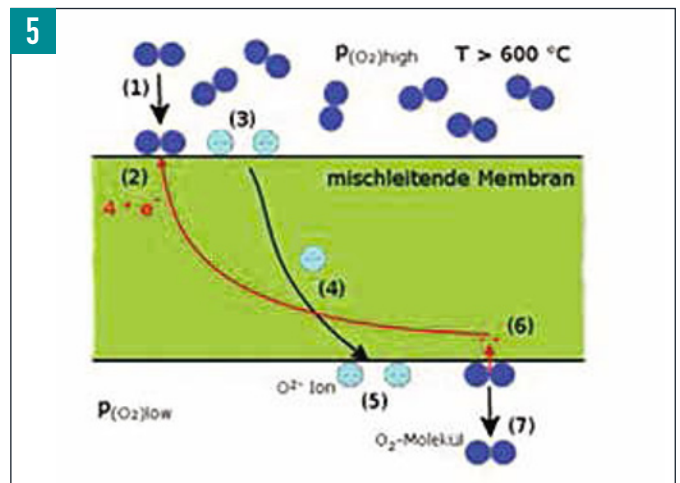


Bild 5 • Teilschritte bei der Sauerstoffpermeation an einer mischleitenden Membran

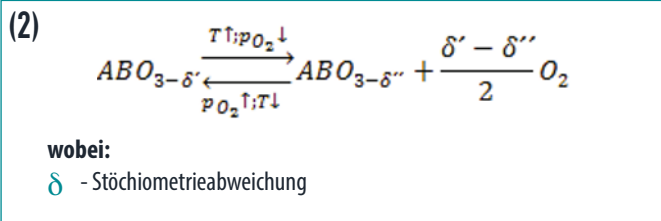
$$(1) \quad j_{O_2} = \frac{RT}{16 F^2 w} \int_{P_{O_2}^{(h)}}^{P_{O_2}^{(l)}} \frac{\sigma_s \sigma_i}{\sigma_s + \sigma_i} d \ln(p_{O_2})$$

wobei:

- j_{O_2} - Sauerstoffpermeation
- R - Gaskonstante
- T - absolute Temperatur
- F - Faradaykonstante
- w - Schichtdicke der aktiven Membran
- σ_i/σ_e - ionische/elektronische Leitfähigkeit
- P_{O_2} - Sauerstoffpartialdruck
- $P_{O_2}^{(h)}/P_{O_2}^{(l)}$ - Sauerstoffpartialdruck Feed-/Permeatseite

Die Temperatur beeinflusst neben der Beweglichkeit der Sauerstoffionen auch die Anzahl der O-Fehlstellen im Material. Aufgrund der Wertigkeitswechsel der B-Kationen (hier Eisen und Kobalt) kommt es hierbei ab ca. 500 °C zur Bildung temporärer O Vakanzen in Perowskitstruktur des $ABO_{3-\delta}$ -Typs. Diese stehen zusätzlich für den Ionentransport zur Verfügung.

Neben der Temperatur besitzt der Sauerstoffpartialdruck der Umgebung einen großen Einfluss. Durch die Variation beider Größen kann die Stöchiometrie des Materials und damit die Sauerstoffaufnahme bzw. Abgabe aktiv beeinflusst werden (Gleichung 2). Dadurch können keramische Mischleiter (z.B. als Waben oder Granulat) auch direkt als reversible Hochtemperatur-Sauerstoffspeicher eingesetzt werden.



Bei einer Trennung von reinem Sauerstoff mittels Membranen ist eine Triebkraft in Form eines Sauerstoffpartialdruckunterschiedes zwischen den beiden Membranseiten (innen/außen) notwendig. Wird für den Trennvorgang Umgebungsluft (als Feed) bei 980 mbar verwendet, besitzt diese einen Sauerstoffpartialdruck von rund 207 mbar.

Auf der Permeatseite muss dieser Wert entweder durch Verwendung eines sauerstoffarmen Sweepgases oder durch ein Vakuum unterschritten werden. Alternativ kann der feedseitige Partialdruck auch durch Erhöhung des gesamten Feeddruckes erhöht werden. Der resultierende Sauerstofffluss ist bei konstanter Temperatur proportional zum logarithmischen Sauerstoffpartialdruckverhältnis (nachfolgend Triebkraft genannt, s. Gleichung 3).

(3)

$$j_{O_2} (T, w = const.) \sim \ln \left(\frac{p_{O_2}(h)}{p_{O_2}(l)} \right)$$

Für den Betrieb von Membrananlagen zur Produktion von reinem Sauerstoff ergeben sich dadurch drei Verfahrensvarianten, ein reiner Vakuumbetrieb, ein reiner Überdruckbetrieb sowie eine Kombination beider Varianten. Die nachfolgend beschriebenen Messungen an monolithischen und asymmetrischen Membranen wurden im reinen Vakuumbetrieb durchgeführt.

Wie in Gleichung (1) beschrieben, hat die Schichtdicke der sauerstoffleitenden Membran ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf den Permeationsvorgang. Eine Verringerung führt aufgrund kürzerer Diffusionswege durch den Festkörper zu einem starken Anstieg der Sauerstoffpermeation. Besonders dünne Membranschichten sind jedoch mechanisch instabil, weshalb diese auf porösen Trägermaterialien aufgebracht werden. Dadurch ergibt sich ein asymmetrischer Membranaufbau mit deutlich besserer mechanischer Stabilität, jedoch kann der Träger auch zu einer Beeinträchtigung des Abtransportes des permeierenden Sauerstoffs führen.

2.6 Messung der Sauerstoffpermeation

Für die Messungen wurden beidseitig offene BSCF-Membranrohre verwendet. Die als Referenz eingesetzten monolithischen Rohre besaßen einen Außendurchmesser von 10 mm und eine Wandstärke von 1 mm. Die Geometrie der asymmetrischen Membranen unterscheidet sich mit einem Außendurchmesser von 9,7 mm und einer Gesamtwandstärke von 0,9 mm davon nur geringfügig. Die Schichtdicke der aktiven Trenn-

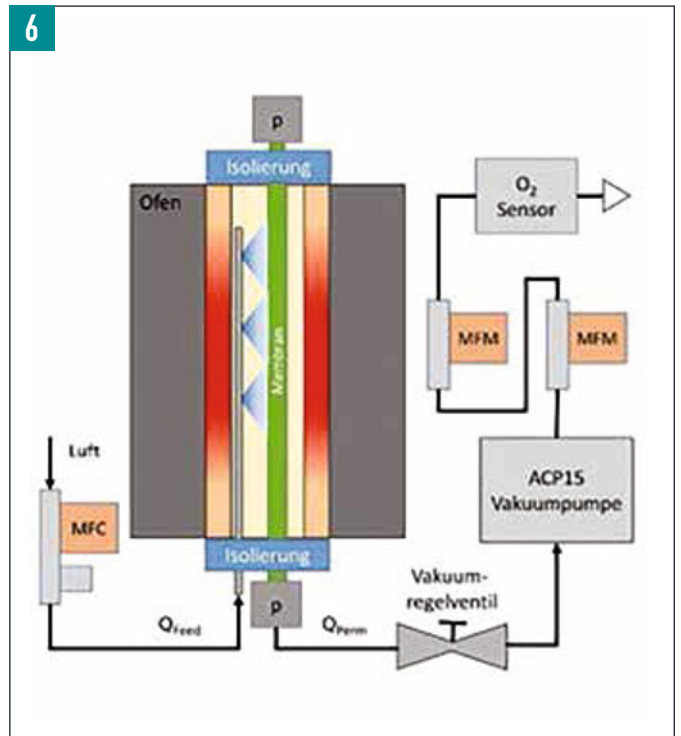


Bild 6 • Messaufbau zur Permeationsmessungen

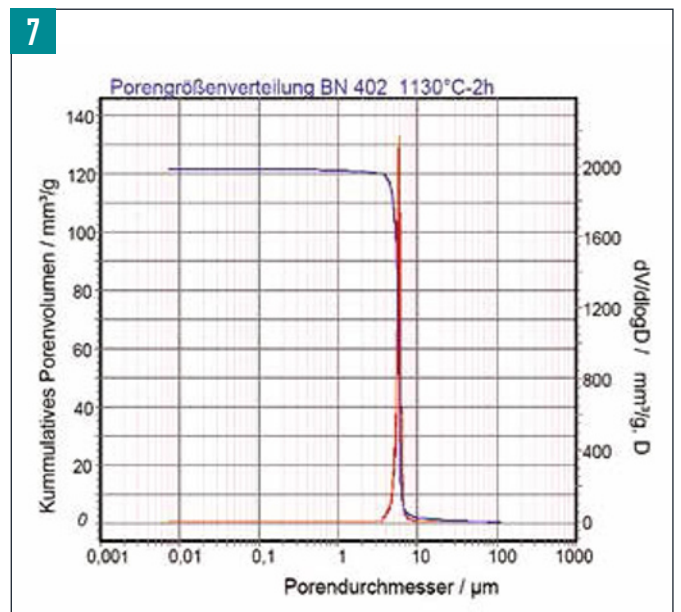


Bild 7 • Porenverteilung eines bei 1130 °C gesinterten, porösen BSCF-Trägers mit 20 Masse-% PMMA als Porenbildner

schicht der asymmetrischen Membran kann nur durch Messungen an gesinterten Membranen (z.B. REM-Aufnahmen) ermittelt werden. Hierbei ergab sich eine mittlere Schichtdicke zwischen 10–30 µm.

In Bild 6 ist der schematische Aufbau des genutzten Messplatzes dargestellt. Die Membranrohre wurden in einem Ofen eingespannt und über eine Länge von ca. 20 cm beheizt. Die Messungen erfolgten bei Temperaturen zwischen 700 und 900 °C, da die Einsatztemperatur für BSCF-Membranen üblicherweise bei 850–900 °C liegt. Für das Aufheizen und Abkühlen wurden Heizraten von 10 K/min verwendet.

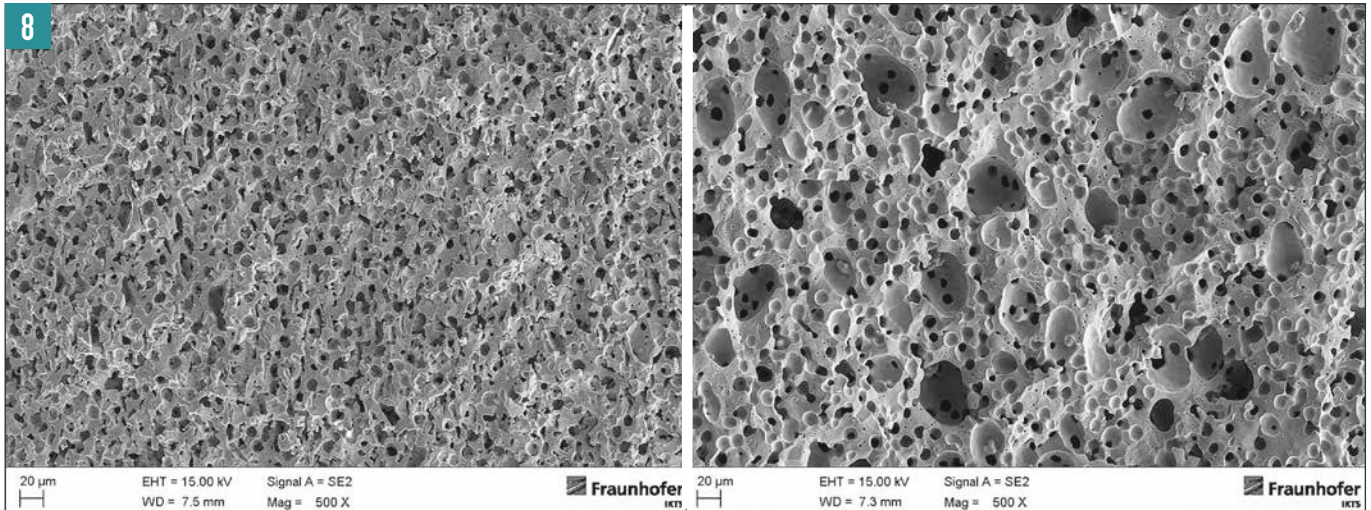


Bild 8 • FE-REM-Bruchaufnahmen von bei 1130 °C gesinterten BSCF-Trägern mit je 10 Masse-% PMMA und Aktivkohle (links) sowie mit je 10 Masse-% PMMA und Kartoffelstärke (rechts)

Tabelle 1 · Parameter unterschiedlich porosierter Träger

Träger-Bezeichnung	Anteil der Porosierungsmittel in Masse-%		Offene Porosität / %	Mittlerer Porendurchmesser / μm	Tortuosität
10PM	10 PMMA		0,54	0,1	-
15PM	15 PMMA		133,9	5,6	4,0
20PM	20 PMMA		39,5	5,3	2,5
10PM10K	10 PMMA	10 Kartoffelstärke	39,3	6,6	3,7
10PMA10A	10 PMMA	10 Aktivkohle	28,9	3,2	2,7

3. Ergebnisse

3.1 Mikrostruktur der Träger

Der Einfluss von Porenbildnern auf die offene Porosität und die Porengröße der Membranträger wurde durch Quecksilberporosimetrie und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Des Weiteren wurde aus der Porengröße, Porosität und der Gaspermeation der porösen, unbeschichteten Träger die Tortuosität auf der Basis des Dusty-Gas-Modells berechnet. Dieser Labyrinthfaktor beschreibt, wie lang der reale Weg z.B. eines Gasmoleküls bei der Permeation durch eine poröse Membran im Vergleich zu deren Dicke ist. Bei optimal geraden zylinderförmigen Poren beträgt dieser Wert 1, typische Werte für poröse keramische Membranen liegen zwischen 3 und 6 [5].

Für einen mit 20 Masse-% PMMA hergestellten bei 1130 °C gesinterten Träger betrug beispielsweise der mittlere Porendurchmesser d_{50} 5,3 μm , die offene Porosität 39,5 % (s. Bild 7) und die Tortuosität 2,5. Bei der Zugabe von Porosierungsmitteln in verschiedener Art und unterschiedlicher Menge zeigen sich teilweise deutliche Unterschiede in der Porengröße, der offenen Porosität und der Tortuosität (s. Tabelle 1).

In Bild 8, links sind die REM-Aufnahmen der hergestellten Träger mit 10 Masse-% PMMA und 10 Masse-% Aktivkohle (10PMA10A), in Bild 8, rechts mit 10 Masse-% PMMA und 10 Masse-% Kartoffelstärke (10PM10K) dargestellt. Bei der Verwendung von Aktivkohle als Porenbildner wurde festgestellt, dass sich die hier verwendete plättchenförmige Aktivkohle in Extrusionsrichtung (Bild 8, links, vertikal) ausgerichtet hat. Damit haben sich Poren quer zur Wirkrichtung des Permeationsflusses gebildet. Das äußert sich ebenfalls deutlich in der verringerten offenen Porosität und einem geringeren Porendurchmesser, jedoch bei annähernd gleicher Tortuosität

wie die mit 20 Masse-% PMMA versetzten (2,7). Die Mikrostruktur der Probe mit dem teilweisen Ersatz des PMMA durch Kartoffelstärke (10PM10K) (Bild 8, rechts) zeigt, dass die großen Poren zu Lasten der Konnektivität der kleinen Poren geht, die nun nicht mehr so gut vernetzt sind, was sich in einem gestiegenen Tortuositätswert (3,7) niederschlägt (Tabelle 1).

Die Proben mit verringertem Anteil des Porenbildners PMMA zeigen, dass die Konnektivität bereits bei der Probe 15PM (s. Bild 9, links) abnimmt, was sich im Tortuositätswert 4,0 widerspiegelt. Die REM-Aufnahme der Probe 10PM (Bild 9, rechts) zeigt die Bruchfläche einer teilweise stark versinterter Mikrostruktur. Das wird auch deutlich in der sehr geringen Porosität und Porengröße.

Im Vergleich ist in Bild 10 eine Gefügeaufnahme einer mit 20 Masse-% PMMA porosierten Probe dargestellt. Wie in der Aufnahme zu erkennen ist, sind die Stellen, an denen die größeren Poren miteinander verbunden sind, sind auch hier teilweise sehr eng.

Um optimale Bedingungen für den Abtransport des Sauerstoffs in asymmetrischen Membranen durch den porösen Träger zu erreichen, wurden die Supporte 20PM mit der höchsten offenen Porosität (39,5 %) und der geringsten Tortuosität (2,5) verwendet. Die Tortuosität der Probe 10PM hatte sich aufgrund der geringen Porosität und Porengröße nicht bewerten lassen.

3.2 Schwindungscharakteristik mittels Dilatometermessungen

Die Schwindungsmessungen wurden mit einem Dilatometer der Firma SETARAM (TMA 92-16.18) in Normalatmosphäre durchgeführt. In Bild 11 ist zu erkennen, dass die Sinterschwindung des mit dem 20 Masse-%

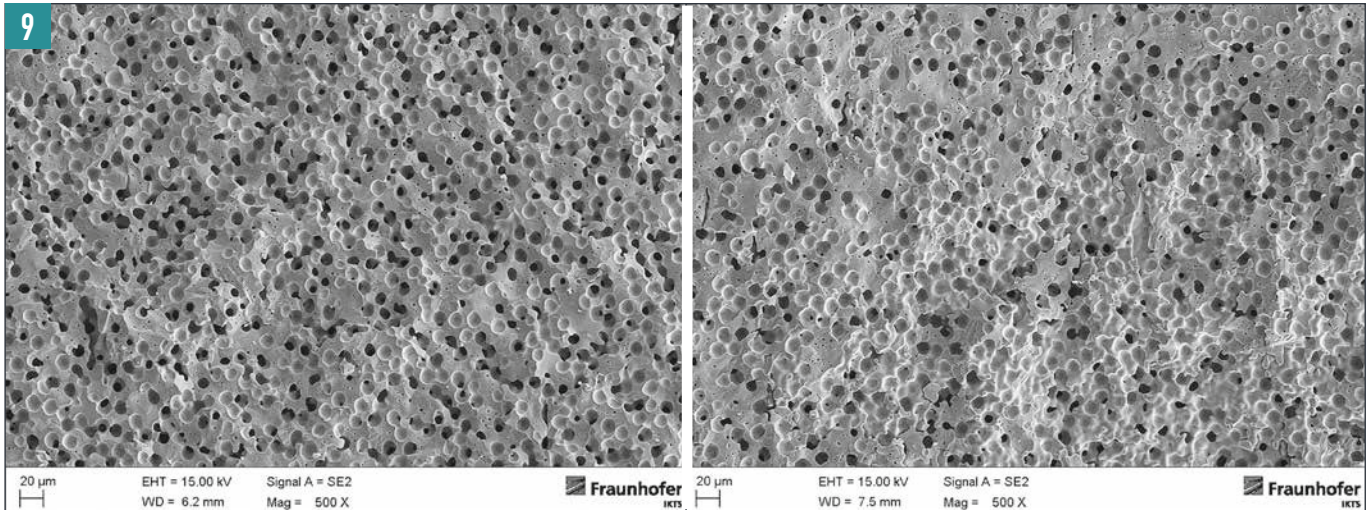


Bild 9 • FE-REM-Bruchaufnahmen von bei 1130 °C gesinterten BSCF-Trägern mit 15 Masse-% PMMA (links) sowie mit 10 Masse-% PMMA (rechts)

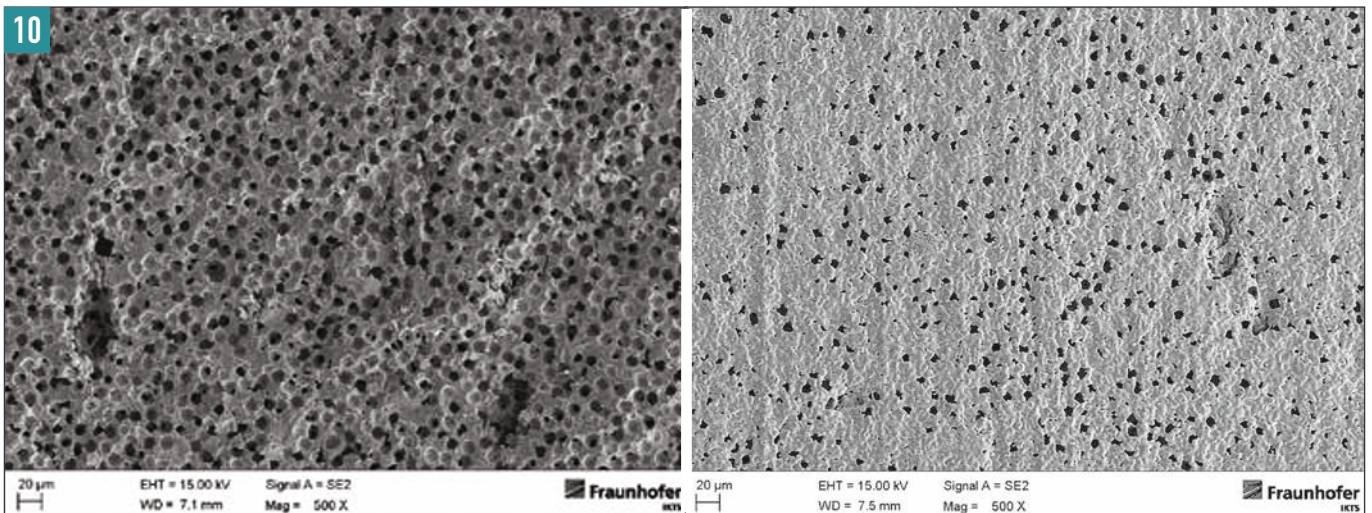


Bild 10 • FE-REM-Bruch und Oberflächenaufnahme eines bei 1130°C gesinterten BSCF-Trägers mit 20 Masse-% PMMA als Porenbildner

PMMA hergestellten Trägers der Sinterschwindung der Tablette annähernd gleicht, während die Schwindung des mit Kartoffelstärke und mit PMMA versetzten Trägers deutlich höher ist. Die Anomalie im Kurvenverlauf bei ca. 300 °C des mit 20 Masse-% PMMA versetzten Trägers ist auf den schmalen Zersetzungsbereich des PMMA (ca. 265 °C Zersetzungstemperatur) zurückzuführen. Bei einer Mischung von PMMA und Stärke verbreitert sich der Temperaturbereich der Entbinderungsphase.

3.3 Mikrostruktur der dichten geträgerten Membran

Die Mikrostruktur der im cofiring bei 1130 °C hergestellten dichten Membran wurde durch Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

Die Schichtdicke der auf den Träger aufgebrachtene Membran ist in der Bruchaufnahme (Bild 12, links) zu sehen und beträgt ca. 10 µm. In der dichten Membran sind nur wenige, kleine geschlossene Poren zu erkennen. Auch in der Oberflächenaufnahme sind nur sehr wenige, vereinzelt Poren zwischen, aber auch teilweise in den 10–50 µm großen Körnern entstanden (Bild 12, rechts).

3.4 Leckage der Membranen

Die Dichte der Membran auf dem porösen Träger wurde mit einem im Eigenbau hergestellten Dichtheitsmessstand bestimmt (s. Bild 13).

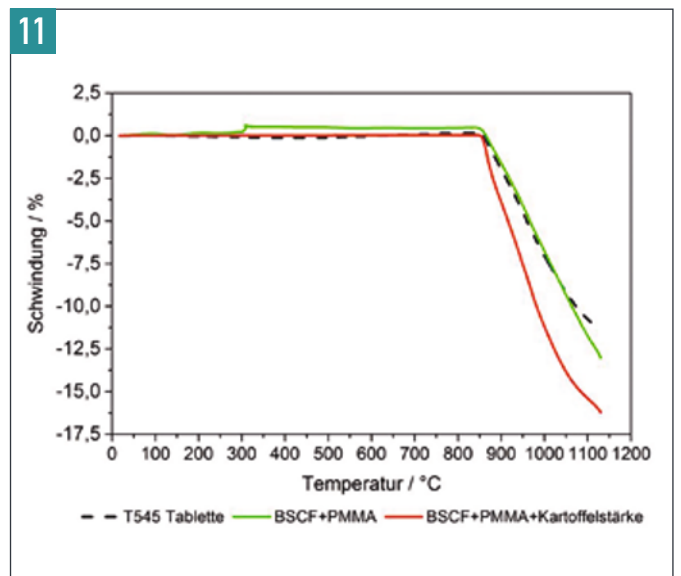


Bild 11 • Schwindungskurve einer gepressten Tablette und unterschiedlich porosierten Trägern

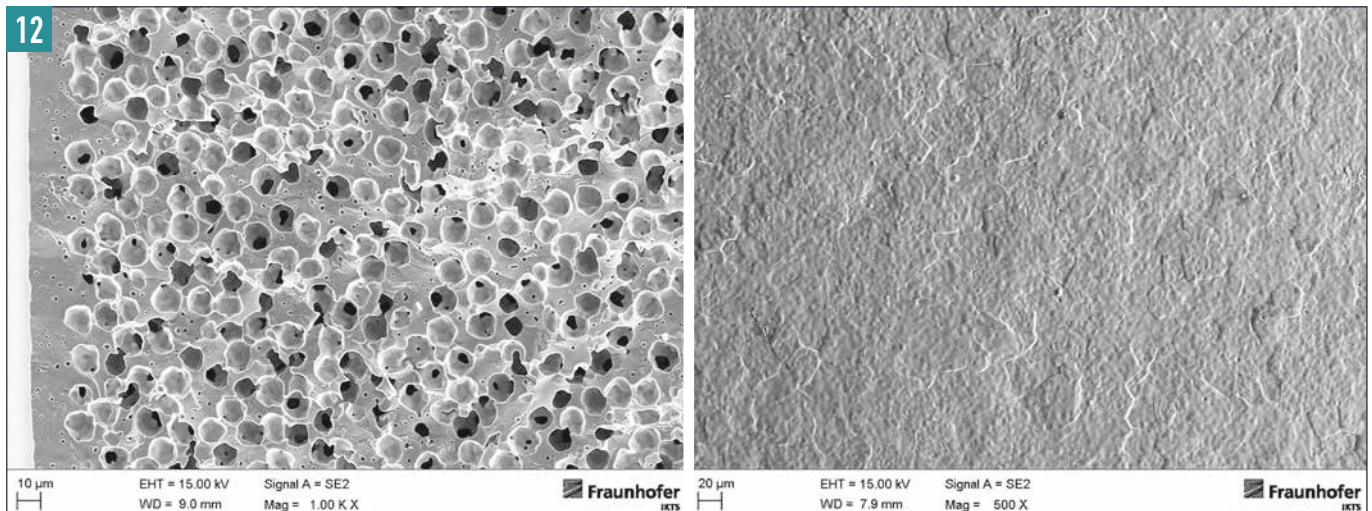


Bild 12 • FE-REM Bruch- (links) und Oberfläche (rechts) einer bei 1130 °C gesinterten asymmetrischen BSCF-Membran



Bild 13 • Testapparatur zur Bestimmung der Leckagerate von Membranen

Dazu wurden die bei 1130 °C gesinterten asymmetrischen rohrförmigen Membranen an den Enden durch einen Dichtring gasdicht eingespannt. Im Inneren des Rohres wurde mit einer Pumpe ein Vakuum erzeugt. Nach Abschalten des Vakuums wurde der Anstieg des Druckes pro Zeiteinheit und Fläche ($\text{Nml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$) gemessen.

Die hergestellten Membranen mit einer Länge von 250–700 mm weisen eine sehr geringe Leckage maximal $0,003 \text{ Nml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ auf.

3.5 Ergebnisse der Sauerstoffpermeationsmessungen

3.5.1 Messbedingungen bei der Permeationsmessung im Vakuumbetrieb
Vor der Permeationsmessung erfolgte eine zusätzliche Leckageprüfung der Membranen in der Messapparatur. Bei den monolithischen Membranen mit einer Wandstärke von 1 mm wurde in der Regel keine

messbare Leckage festgestellt, während dem bei den asymmetrischen Membranen aufgrund der geringen Schichtdicke Leckagewerte von bis zu $0,003 \text{ Nml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ festgestellt wurden. Während dieser Messung wurde auch die Sauerstoffkonzentration kontinuierlich gemessen. Es wurde ein Wert von 99,5 % bestimmt, der besagt, dass keine größeren Defekte bzw. Beschädigungen in der Membran vorliegen.

Während der Messung wurde die Außenseite der Membran mittels Massenflussregler (Fa. Aalborg) mit 10 Nl/min Luft quer beströmt (Feedseite), die Innenseite des Rohrs (Permeatseite) wurde mit Hilfe einer Vakuumpumpe (ACP 15, Fa. Adixen) evakuiert. Der Membranınnenndruck entspricht bei dichten Membranen dem Sauerstoffpartialdruck der Permeatseite. Unterscheiden sich äußerer und innerer Sauerstoffpartialdruck, bewegen sich die Sauerstoffionen von der Membranseite des hohen zur Seite des niedrigen O_2 -Partialdruckes. Durch ein konstantes Vakuum wird der permeierende Anteil im Rohrinneeren direkt abgezogen, wodurch die Triebkraft für den Vorgang aufrechterhalten wird. Der jeweilige Vakuumdruck wurde mit einem elektronischen Regelventil (Fa. VAT) eingestellt, wobei die Variation in Stufen zwischen 1–180 mbar (abs.) erfolgte. Dies entspricht einer Triebkraft zwischen 0,14–5,3. Jede Druckstufe wurde für 10 min gehalten und die Menge des abgepumpten Sauerstoffs mit zwei Massflussmessern (Fa. Bronkhorst High-Tech) bestimmt. Die Messung der Sauerstoffkonzentration im Permeat erfolgte im Anschluss (Fa. Zirox und Siemens), um eventuelle Leckagen der Membran bzw. des Messaufbaus festzustellen.

In Bild 14 werden die gemessenen Sauerstoffflüsse beider Membrantypen in identisch skalierten Diagrammen dargestellt. Wie nach Wagner zu erwarten, nimmt die Sauerstoffpermeation stark mit der Temperatur und der Triebkraft zu (s. auch Gleichung 1). Dieses Verhalten kann unabhängig vom inneren Aufbau der Membran beobachtet werden. Ein wesentlicher Unterschied ergibt sich durch die Verringerung der Dicke der aktiven Membranschicht, welche durch die umgekehrt proportionale Abhängigkeit direkt zu einer deutlichen Steigerung der Sauerstoffpermeation führt. So ergibt sich für eine monolithische BSCF-Membran bei 850 °C ein Sauerstofffluss von 4–185 Nml/min . Bei einer asymmetrischen Membran stellt sich mit 60–500 Nml/min trotz identischer Messbedingungen ein wesentlich höherer Sauerstofffluss ein. Ausgehend von einer aktiv beheizten Membranlänge von 16,5 cm im verwendeten Messstand können diese Werte auf die Membranfläche normiert werden. Daraus ergibt sich eine spezifische Sauerstoff-

14

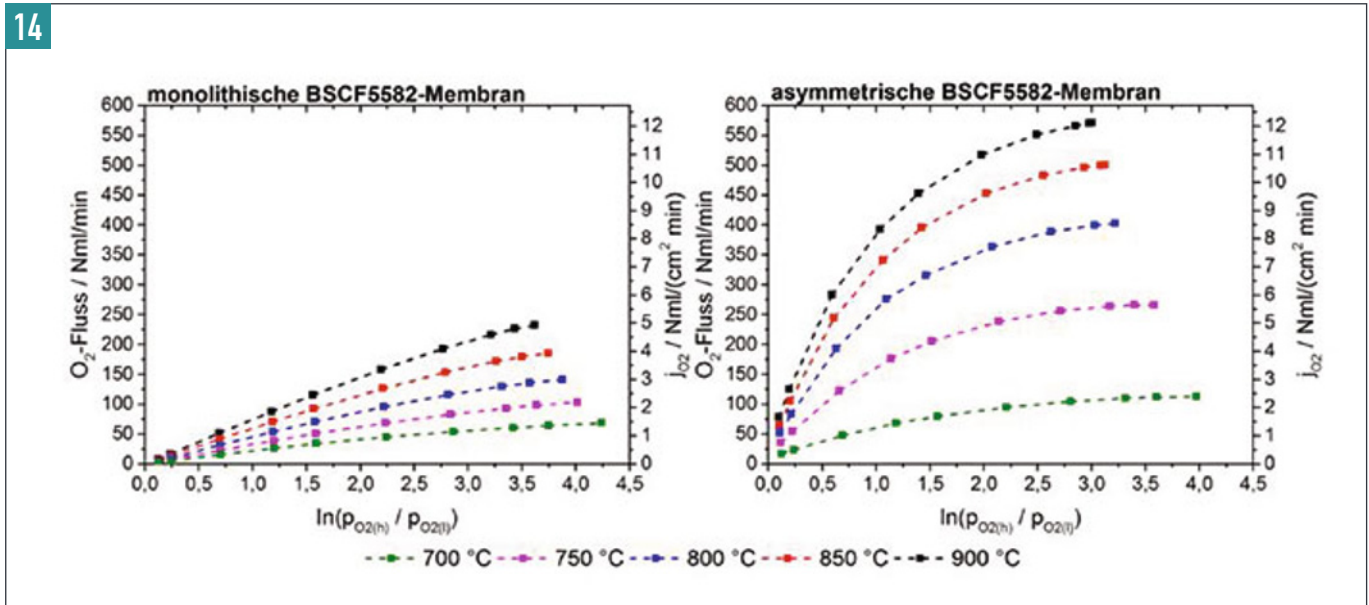


Bild 14 • Sauerstoffpermeation an monolithischen und asymmetrischen Membranen bei unterschiedlichen Triebkräften und Temperaturen; links: monolithische BSCF-Membran; rechts: asymmetrische BSCF-Membran

permeation von 0,1–3,9 Nml/cm²·min für monolithische bzw. 1,7–10,7 Nml/cm²·min für asymmetrische Membranen.

In Bild 15 ist für einen besseren Vergleich die Steigerung der Permeation als Faktor über der Triebkraft bzw. dem Vakuumdruck dargestellt. Es ist erkennbar, dass unter gleichen Messbedingungen asymmetrische Membranen mit einer Dicke zwischen 10 und 30 µm einen drei- bis 10-fach höheren Sauerstofffluss gegenüber monolithischen, 1-mm dicken Membranen aufweisen. Gleichzeitig zeigt sich, dass sich diese Steigerung bei größeren Triebkräften (bzw. sinkendem Vakuumdruck) verringert. Eine Ursache hierfür ist der Druckgradient, welcher sich insbesondere im asymmetrischen Membranrohr aufgrund der deutlich höheren Gasdurchsätze aufbaut. So beträgt beispielsweise der Druckabfall bei 850 °C und 5 mbar Vakuum-Regeldruck entlang der Membran ca. 4,8 mbar. Damit sinkt die Permeationsleistung bei den asymmetrischen Membranen unter den theoretisch möglichen Wert. Eine weitere Ursache für ein Absinken bei hohen Triebkräften kann an einem limitierten Stofftransport zur Membranoberfläche und einem dadurch niedrigeren wirksamen Sauerstoffpartialdruck im Feed liegen. Eine derartige Diffusionslimitierung wird üblicherweise als Polarisationswiderstand bezeichnet.

Für alle Temperaturen ist der eigentliche Messwertverlauf sehr ähnlich, nur bei 700 °C zeigt sich eine stärkere Abweichung. Als eine mögliche Ursache hierfür kann der limitierende Oberflächenaustausch beim Sauerstoffeinbau genannt werden [5–7]. Eine Möglichkeit, den Oberflächenaustausch zu verbessern, ist das Auftragen von feinteiligen arteigenen Pulvern in Form einer porösen Schicht auf der Membranoberfläche, den sogenannten Aktivierungsschichten. Dadurch wird einerseits die Oberfläche für den Gasaustausch erhöht oder die Austauschkinetik beschleunigt [6, 8].

4. Schlussfolgerungen

Im Fraunhofer IKTS wurde eine Technologie zur Herstellung von rohrförmigen, geträgerten sauerstoffpermeablen Membranen mit geringer Schichtdicke von 10–30 µm und einer Länge von 250–700 mm entwickelt. Durch ein relativ einfaches und kostengünstiges Herstellungser-

15

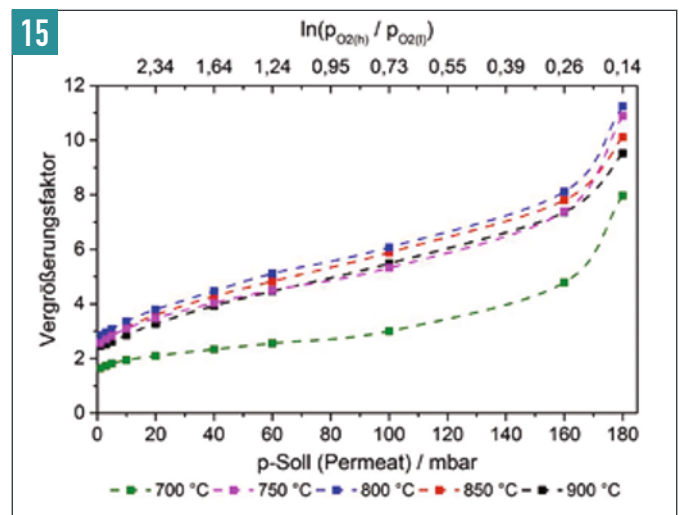


Bild 15 • Erhöhung der Permeation beim Wechsel von monolithischen zu asymmetrischen Membranen

fahren, dem Extrudieren des Trägers, der Beschichtung und der anschließenden Sinterung von Support und Schicht in einem Schritt, wird die Verwendung dieser Membranen im Vergleich zu alternativen kleineren Sauerstofferzeugungsanlagen immer wirtschaftlicher. Die asymmetrischen Membranen erreichen bei identischen Einsatzbedingungen eine wesentlich höhere Sauerstoffpermeation als monolithische Membranen. Dadurch kann unter gleichen Bedingungen (Triebkraft, Temperatur) wesentlich mehr Sauerstoff erzeugt werden. Das bedeutet, dass bei vergleichbarem Aufwand für den Reaktor der Sauerstoffdurchsatz der Membrananlage steigt, ohne dass weitere bauliche Änderungen erforderlich sind.

Eine im Fraunhofer IKTS entwickelte Demonstrationsanlage zur Sauerstoffherzeugung ist derzeit mit 31 monolithischen BSCF-Membranrohren ausgestattet. Die Anlage ermöglicht bei 850 °C, einem Feed-Volumenstrom von 110 l Luft/min und bei einer Triebkraft von 2,5 die Erzeugung von ca. 5,4 NI reinem Sauerstoff pro min. Durch die Verwendung von

asymmetrischen Membranen könnte bereits eine Steigerung auf rund 15 l/min und damit auf das Dreifache erfolgen. Durch eine gezielte Anpassung der Betriebsparameter der Versuchsanlage (Luftdurchsatz, Saugvermögen der Pumpe usw.) ist es möglich, diesen Wert weiter zu erhöhen.

Nachfolgende Schritte zur Verbesserung der Anwendung von sauerstoffpermeablen Membranen sind die Optimierung der Membrangeometrie sowie eine Erhöhung der Effizienz der aktiven Trennschicht.

Literatur

- [1] Emsley, J.: Oxygen, in: Nature's Building Blocks: An A–Z Guide to the Elements, Oxford University Press, Oxford UK (2001) 297–304
- [2] <http://www.gasworld.com/oxygen-global-market-report/1277.article>
- [3] Fu, C., Gundersen, T.: Using exergy analysis to reduce power consumption in air separation units for oxy-combustion processes. Energy **44** (2012) 60–68

- [4] Pippardt, U., Böer, J., Kiesel, L., Kircheisen, R., Kriegel, R., I. Voigt: Co-firing Technology for the Preparation of Asymmetric Oxygen Transporting Membranes based on BSCF and Zr-doped BSCF. AIChE Journal **60** (2014)[1]; DOI 10.1002/aic
- [5] Weyd, M., Richter, H., Puhlfürß, P., Voigt, I., Hamel, C., Seidel-Morgenstern, A.: J. of Membrane Sci. **307** (2008) 239–248.
- [6] Hayamizu, Y., Kato, M., Takamura, H.: Effects of surface modification on the oxygen permeation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membrane. J. of Membrane Sci. **462** (2014) 147–152
- [7] Bouwmeester, H., Kruidhof, H., Burggraaf, A.: Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides. Solid State Ionics **72** (1994) 185–194
- [8] Baumann, S., Meulenberg, W., Buchkremer, H.P.: Manufacturing strategies for asymmetric ceramic membranes for efficient separation of oxygen from air. J. of the Europ. Ceram. Soc. **33** (2013) [7] 1251–1261

Eingegangen: 20.11.2015



EXPLORE THE DYNAMICS OF
POWTECH 2016

19.–21.4.2016
IN NÜRNBERG, GERMANY

IHRE BRANCHE.
IHR NETZWERK. IHRE MESSE.

ROHSTOFFE AUFBEREITEN, MISCHEN UND VERARBEITEN:
IMPULSE FÜR DIE PULVER- UND SCHÜTTGUTTECHNIK



WORLD-LEADING TRADE FAIR
PROCESSING, ANALYSIS, AND HANDLING
OF POWDER AND BULK SOLIDS



IM VERBUND MIT
PARTEC 2016

IDEELLE TRÄGER



NÜRNBERG MESSE